



HAL
open science

**Céramiques eutectiques oxydes à microstructure
interconnectée préparées par solidification dirigée :
élaboration, microstructure, mécanismes de déformation
par fluage et réactivité en présence de vapeur d'eau**

Laura Londaitzbehere

► **To cite this version:**

Laura Londaitzbehere. Céramiques eutectiques oxydes à microstructure interconnectée préparées par solidification dirigée : élaboration, microstructure, mécanismes de déformation par fluage et réactivité en présence de vapeur d'eau. Polymères. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1133 . tel-01562283

HAL Id: tel-01562283

<https://theses.hal.science/tel-01562283v1>

Submitted on 13 Jul 2017

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.

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES, INGENIERIE ET ENVIRONNEMENT

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

Spécialité Sciences des matériaux

Présentée par

Laura LONDAITZBEHERE

**Céramiques eutectiques oxydes à microstructure interconnectée
préparées par solidification dirigée : élaboration, microstructure,
mécanismes de déformation par fluage et réactivité en présence de
vapeur d'eau.**

Soutenu le 01 décembre 2016 devant la commission d'examen :

| | | |
|---------------------|---|------------|
| M.-H. Berger | MAT - Centre des Matériaux MINES Paristech | Rapporteur |
| J.-P. Chevalier | CNAM | Rapporteur |
| J. Castaing | Centre de recherche et de restauration des musées de France | Examineur |
| I. Guillot | Université Paris-Est | Examineur |
| L. Mazerolles | ICMPE | Examineur |
| S. Lartigue-Korinek | ICMPE | Examineur |
| M. Parlier | ONERA Châtillon | Examineur |



**UNIVERSITÉ —
— PARIS-EST**

Agence Nationale de la Recherche
ANR

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein de l'équipe Métaux et Céramiques à Microstructures Contrôlées (MCMC) de l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE) de Thiais. Je remercie l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) qui est le financeur de ma thèse.

Je souhaite en premier lieu remercier sincèrement l'ensemble des membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont témoigné pour mon travail, leurs remarques et conseils. Je remercie Jacques CASTAING qui a accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie Jean-Pierre CHEVALIER et Marie-Hélène BERGER ont accepté d'être les rapporteurs de mon manuscrit de ce travail. Enfin, je remercie Ivan GUILLOT et Michel PARLIER qui ont également bien voulu examiner ce travail.

Je souhaite maintenant exprimer tout la gratitude à mon directeur de thèse Léo MAZEROLLES pour m'avoir suivi et fait confiance durant ces trois années. Je suis reconnaissante de tout le savoir qui m'a été transmis par son intermédiaire et de l'autonomie qui m'a été accordée me permettant de développer un grand nombre de compétences.

J'exprime également mes remerciements à Sylvie LARTIGUE-KORINEK, co-encadrante de [ma] thèse pour sa pédagogie, sa gentillesse, son investissement et son soutien tout au long de ces trois années. Ses connaissances de l'alumine et en microscopie électronique en transmission ont été cruciaux pour la conduite de cette étude.

Je remercie l'ensemble des collaborateurs du projet CiNATRA et son coordinateur Mickaël PODGORSKI (SAFRAN).

Du côté de l'ONERA, je remercie une nouvelle fois Michel PARLIER mais également Marie-Hélène RITTI qui a réalisé la majorité des pressages isostatiques indispensables pour l'élaboration d'eutectiques au four à image, Roger VALLE et enfin Simon LEMPEREUR pour la réalisation des essais de corrosion en atmosphère humide.

Je remercie Nicolas BARTHALAY et la société RSA Le Rubis plus particulièrement pour la fourniture de monocristaux de saphir pour les essais de fluage en compression.

Je remercie enfin Maya CHERIF et Laurent CARROZ les deux autres jeunes docteurs diplômés dans le cadre de ce projet et à qui je souhaite une brillante carrière.

Je remercie également les autres collaborateurs que j'ai eu plaisir de retrouver aux différentes réunions d'avancement du projet : Omar BENAMARA et Kheirreddine LEBBOU (ILM, Lyon), Thierry DUFFAR et Amina TANDJAOUI (SIMAP, Grenoble), Christophe RAPIN, Patrice BERTHOD, Michel VILASI et Leo PORTEBOIS (IJL Nancy).

Au sein de l'ICMPE, pour leur intervention durant mes travaux de thèse, je souhaite remercier Rémy PIRES (pour la formation à l'utilisation du MEB dans toutes ses fonctionnalités), Pierre DUBOT (pour la réalisation des spectres XPS), Julie BOURGON (pour la formation à la préparation d'échantillons et à l'utilisation du MET) de l'équipe MCMC. Toujours au sein de l'ICMPE, je remercie Eric Leroy, responsable de la plateforme de microscopie.

Je remercie ensuite les autres membres de l'équipe MCMC (Yvan COTREBIL, Jean-Philippe COUZINIE, Vincent RUSSIER, Marc BLETRY, Pierre CENEDESE, Jean-Louis BONNENTIEN, Monique MARGULIES, Loïc PERRIERE et Mathilde LAURENT-BROCQ) et Nicolas BOISSEAU qui ont apporté une bonne humeur constante créant une atmosphère de

travail des plus agréables. Je pense également à Yannick CHAMPION, qui a quitté l'ICMPE pour assurer la direction du SIMAP, et à Nicolas THURIEAUX, ancien post-doctorant au MCMC, qui ont aussi contribué à la bonne ambiance générale de l'équipe.

Je remercie Lola LILENSTEN ma camarade de bureau qui a vécu sa thèse en parallèle de la mienne et qui a apporté beaucoup de vie dans le bureau avec à chaque jour son anecdote à raconter. Mes pensées vont maintenant vers les autres thésards qui vont à leur tour soutenir leur thèse dans un avenir proche : Guillaume, Abdullah, Natasha et Vasuki.

Je remercie la plateforme METSA et l'équipe MPQ de l'université Paris Diderot qui ont permis l'accès à de nombreuses reprises au microscope JEOL ARM 200 F qui a été central dans l'étude des interfaces hétérophases à l'échelle atomique. Je remercie plus particulièrement Guillaume WANG pour sa disponibilité lors des différentes séances avec ce microscope. Dans la même lignée, je remercie Paul HAGUI de l'école Central Paris pour la réalisation des images MET haute résolution en HAADF.

Enfin, je consacre ces dernières lignes à ma famille qui depuis toujours met tout en œuvre pour me faciliter la vie et mes études pour me permettre d'aller le plus loin possible. Je leur suis infiniment reconnaissante.

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 7 |
| CHAPITRE I | 11 |
| GENERALITES SUR LA CROISSANCE EUTECTIQUE ET ETAT DE L'ART | 11 |
| I.1. PRINCIPE DE LA SOLIDIFICATION EUTECTIQUE | 11 |
| I.1.1. Définition du point eutectique | 11 |
| I.1.2. Principes de la solidification eutectique | 12 |
| I.1.3. Morphologies des composites eutectiques solidifiés | 14 |
| I.1.4. Cristallographie | 20 |
| I.2. METHODES D'ELABORATION | 20 |
| I.3. SYSTEMES A BASE D'OXYDES REFRACTAIRES Al_2O_3 -T.R. $_2O_3$ - ZrO_2 | 21 |
| I.3.1. Les composites eutectiques possibles | 21 |
| I.3.2. Morphologie des phases | 22 |
| I.3.3. Stabilité de la microstructure en température | 25 |
| I.3.4. Cristallographie | 26 |
| I.3.5. Propriétés mécaniques | 30 |
| I.3.6. Influence de l'atmosphère (vapeur d'eau) | 34 |
| I.4. PROBLEMATIQUES SOULEVEES | 36 |
| CHAPITRE II | 37 |
| TECHNIQUES EXPERIMENTALES | 37 |
| II.1. ELABORATION DES CERAMIQUES EUTECTIQUES PAR SOLIDIFICATION DIRIGEE | 37 |
| II.1.1. La méthode du four à concentration de rayonnements | 37 |
| II.1.2. Autres méthodes d'élaboration | 39 |
| II.2. ETUDES STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES | 41 |
| II.2.1. Etudes radiocristallographiques par Diffraction des Rayons X | 41 |
| II.2.2. Etudes microstructurales en MEB | 42 |
| II.2.3. Etudes cristallographiques en MEB | 42 |
| II.2.4. Etudes en Microscopie Electronique en Transmission (MET) | 44 |
| II.3. ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES | 49 |
| II.3.1. Dureté et ténacité | 49 |
| II.3.2. Déformation à haute température | 50 |
| II.4. ETUDE DE LA CORROSION HUMIDE EN TEMPERATURE | 55 |
| II.4.1. Dispositif | 55 |
| II.4.2. Préparation des éprouvettes | 55 |
| II.5. ANALYSE DE LA CHIMIE DE SURFACE | 56 |
| II.5.1. Principe de l'analyse XPS | 56 |
| II.5.2. Dispositif | 57 |
| CHAPITRE III | 59 |
| ELABORATION, ETUDES STRUCTURALES ET MICROSTRUCTURALES DE CERAMIQUES A COMPOSITION EUTECTIQUE SOLIDIFIEES | 59 |
| III.1. PARAMETRES INFLUENÇANT LA SOLIDIFICATION DES COMPOSITES EUTECTIQUES Al_2O_3 – T.R.AG – ZrO_2 | 59 |
| III.1.1. Présentation des composites eutectiques solidifiés Al_2O_3 – T.R.AG – ZrO_2 (TR = Y, Er) | 59 |
| III.1.2. Effet de la méthode d'élaboration pour le composite eutectique Al_2O_3 – YAG – ZrO_2 | 63 |
| III.1.3. Effet de la vitesse de solidification | 75 |
| III.1.4. Discussion | 93 |
| III.2. ELABORATION DE NOUVELLES COMPOSITIONS | 95 |
| III.2.1. Compositions eutectiques à partir du diagramme de phase Al_2O_3 – Sm_2O_3 – ZrO_2 | 95 |
| III.2.2. Compositions à partir du diagramme de phase Al_2O_3 – Y_2O_3 – Sm_2O_3 – ZrO_2 | 108 |
| III.2.3. Evaluation de la dureté et de la ténacité des nouvelles compositions élaborées | 123 |

| | |
|--|------------|
| III.2.4. Bilan sur les nouvelles compositions élaborées | 123 |
| III.3. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 124 |
| CHAPITRE IV | 127 |
| STRUCTURE DES INTERFACES DANS LES COMPOSITES BRUTS D'ELABORATION | 127 |
| IV.1. COMPOSITES EUTECTIQUES ALUMINE – GRENAT – ZIRCON | 128 |
| IV.1.1. Interfaces alumine – grenat | 129 |
| IV.1.2. Interfaces grenat – zircon | 130 |
| IV.1.3. Interfaces alumine – zircon | 132 |
| IV.1.4. Discussion sur la structure des interfaces dans les composites eutectiques alumine – grenat – zircon | 142 |
| IV.2. COMPOSITE EUTECTIQUE ALUMINE – PEROVSKITE – ZIRCON | 145 |
| IV.2.1. Etude de l'orientation des interfaces en MET conventionnelle | 145 |
| IV.2.2. Interfaces observées selon la direction $[\bar{2}110]$ de l'alumine | 147 |
| IV.2.3. Interfaces observées selon la direction $[2\bar{1}\bar{1}0]$ | 153 |
| IV.2.4. Discussion sur la formation des interfaces alumine – pérovskite | 158 |
| IV.3. CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 159 |
| CHAPITRE V | 161 |
| DEFORMATION PLASTIQUE EN FLUAGE DES COMPOSITES EUTECTIQUES SOLIDIFIES | 161 |
| V.1. RECAPITULATIF DES MATERIAUX ETUDIES EN FLUAGE – COMPRESSION | 161 |
| V.2. COMPORTEMENT MACROSCOPIQUE DE LA DEFORMATION | 164 |
| V.2.1. Composites eutectiques ternaires $Al_2O_3/T.R.AG/ZrO_2$ | 164 |
| V.2.2. Composite eutectique ternaire $Al_2O_3 – SAP – ZrO_2$ | 170 |
| V.2.3. Composite eutectique ternaire $Al_2O_3 – YAG – SAP$ | 171 |
| V.2.4. Comparaison du comportement macroscopique en fluage des composites eutectiques solidifiés | 172 |
| V.3. MECANISMES DE DEFORMATION | 176 |
| V.3.1. Micro-mécanismes de déformation des phases isolées | 176 |
| V.3.2. Mécanismes de déformation des eutectiques à 1450°C sous 100 MPa | 181 |
| V.3.3. Mécanismes de déformation des eutectiques à 1450°C sous 200 MPa | 188 |
| V.3.4. Discussion sur les micro-mécanismes de déformation des composites eutectiques ternaires | 208 |
| V.4. EVOLUTION A L'ECHELLE ATOMIQUE DES INTERFACES APRES DEFORMATION | 209 |
| V.5. CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 211 |
| CHAPITRE VI | 213 |
| CORROSION A HAUTE TEMPERATURE PAR LA VAPEUR D'EAU | 213 |
| VI.1. CONDITIONS D'ESSAI | 213 |
| VI.2. CHIMIE DE SURFACE DES MATERIAUX NON CORRODES | 213 |
| VI.3. CORROSION D'UN TEMOIN EN ALUMINE MONOCRISTALLINE | 215 |
| VI.4. CORROSION DES EUTECTIQUES ALUMINE – GRENAT – ZIRCON | 218 |
| VI.5. CORROSION DES EUTECTIQUES ALUMINE – PEROVSKITE – ZIRCON | 223 |
| VI.6. CONCLUSION ET PERSPECTIVES | 230 |
| CONCLUSION ET PERSPECTIVES GENERALES | 231 |
| BIBLIOGRAPHIE | 235 |
| ANNEXE 1 : PARAMETRES PHYSICO-CIMIQUES DES OXYDES ISOLES ET DES COMPOSITES EUTECTIQUES ... | 247 |
| ANNEXE 3 : LOI DE VEGARD POUR LA ZIRCON STABILISEE | 253 |
| ANNEXE 4 : MATRICES DE TRANSFORMATION DE LA PHASE PEROVSKITE | 255 |
| ANNEXE 5 : DIAGRAMMES DE PHASE | 257 |

Glossaire

Plusieurs abréviations sont utilisées dans ce manuscrit. Concernant les formules chimiques des phases isolées, les acronymes tirés de l'anglais sont détaillés dans le tableau ci-dessous.

| Formule chimique | Acronyme | Signification |
|------------------|----------|-------------------------------|
| $Y_3Al_5O_{12}$ | YAG | yttrium aluminium garnet |
| $Er_3Al_5O_{12}$ | ErAG | erbium aluminium garnet |
| $SmAlO_3$ | SmAP | samarium aluminium perovskite |

Ces composés sont parfois décrits dans ce manuscrit sous l'appellation générique de T.R.AG pour les phases grenats ou T.R.AP pour les phases pérovskites, T.R. étant l'acronyme de terre rare. De même, les oxydes d'yttrium, d'erbium, et de samarium sont également cités avec l'appellation générique T.R.₂O₃.

Les composites eutectiques formés à partir des phases isolées Al₂O₃, T.R.AG, T.R.AP et ZrO₂ sont nommés dans ce manuscrit de deux manières possibles : soit en énonçant toutes les phases présentes soit en prenant l'initiale de chaque phase avec leur proportion molaire respective. La correspondance des appellations est donnée dans le tableau ci-dessous.

| Phases eutectiques | Appellation |
|--|----------------|
| Al ₂ O ₃ – YAG – ZrO ₂ | AYZ 65/16/19 |
| Al ₂ O ₃ – ErAG – ZrO ₂ | AEZ 65/16/19 |
| Al ₂ O ₃ – SmAP | AS 78/22 |
| Al ₂ O ₃ – SmAP – ZrO ₂ | ASZ 55/20/25 |
| Al ₂ O ₃ – YAG – SmAP | AYS 77/7/16 |
| Al ₂ O ₃ – YAG – SmAP – ZrO ₂ | AYSZ 578/14/21 |

Introduction

Dans un contexte d'augmentation de la population mondiale, ces dernières années ont été marquées par une recrudescence de la demande énergétique et de l'activité humaine. Dans le secteur de l'aéronautique, ceci se manifeste par un trafic aérien plus intense augmentant :

- la consommation de carburant qui contribue à l'épuisement des ressources en énergies fossiles ;
- l'émission de gaz à effet de serre.

Un des objectifs est donc d'abaisser la consommation en carburant des moteurs d'avion. Deux leviers existent afin de l'atteindre : améliorer le rendement thermodynamique du turboréacteur et alléger la structure.

Comme le montre la figure 1, l'air introduit dans le moteur par « l'inlet » traverse la chambre de compression constituée de différents étages de pales où elle est compressée et chauffée. En sortie de compresseur, l'air rencontre le kérosène dans la chambre de combustion afin d'effectuer la réaction de combustion qui propulse l'avion. Les gaz générés traversent la turbine et sont ensuite évacués vers l'extérieur par la chambre d'échappement « exhaust ».

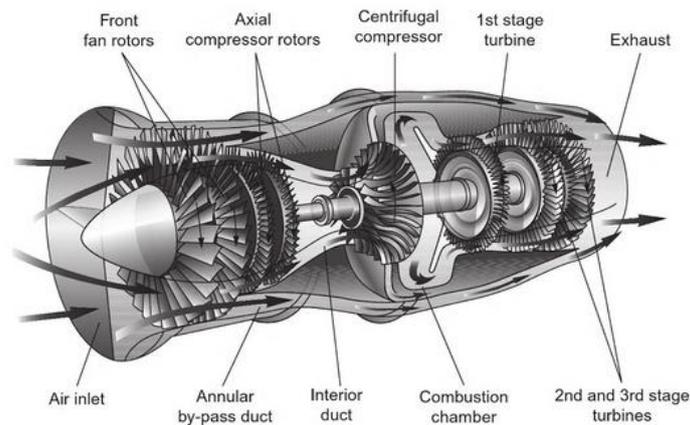


Figure 1 – schéma d'un turboréacteur (Boyce, 2011).

La turbine est constituée de pales appelées « aubes de turbine » qui tournent autour d'un rotor par l'action des gaz en sortie de chambre de combustion et dont l'énergie générée est utilisée pour faire tourner les pales du compresseur. Les aubes de turbine sont les pièces soumises aux températures les plus élevées dans les turboréacteurs et sont actuellement fabriquées en superalliage à base nickel revêtu d'une barrière thermique. L'utilisation des superalliages nécessite, de plus, l'ajout d'un circuit de refroidissement.

Les aubes de turbine actuelles présentent plusieurs inconvénients :

- l'utilisation de superalliages à base nickel limite la température de fonctionnement à 1100°C pour éviter la dégradation des propriétés mécaniques du matériau, ce qui limite le rendement du moteur ;
- le prélèvement d'air dans le compresseur pour assurer le refroidissement des aubes diminue aussi le rendement du moteur ;
- la densité de ces alliages (8,6 – 8,8) et l'ajout de la barrière thermique alourdissent le moteur et augmentent de ce fait la consommation de carburant.

Le développement de nouveaux matériaux de structure, réfractaires et légers est envisagé pour atteindre une température de fonctionnement supérieure à 1300°C et diminuer la consommation de carburant. Les céramiques polycristallines monolithiques (oxydes, carbure ou nitrure) sont des matériaux plus réfractaires et moins denses. Cependant ces matériaux présentent comme défaut majeur une chute des propriétés mécaniques au-delà de 1300°C du fait de phénomènes de glissement aux joints de grains et d'oxydation pour les céramiques non-oxyde. L'utilisation de matériaux monocristallins oxydes constitués de plusieurs phases offrirait de nouvelles perspectives.

Les composites eutectiques à base d'oxydes réfractaires élaborés par solidification dirigée apparaissent comme une solution potentielle. Pour des compositions particulières préparées dans les systèmes $Al_2O_3 - TR_2O_3 - ZrO_2$ (TR représente un élément terre rare : yttrium ou lanthanide à partir du samarium), il est possible d'obtenir des microstructures très spécifiques, dites "interconnectées" (ou imbriquées) constituées par un entrelacement tridimensionnel des différentes phases (figure 2). Ces microstructures sont exemptes de joints de grains ou de phase fragilisante (phase vitreuse) aux interfaces conférant à ces matériaux une résistance à la rupture stable en température jusqu'à 1600 - 1700°C (Y. Waku *et al.*, 1997), comme le montre la figure 3, ainsi qu'une bonne tenue en fluage (Mazerolles *et al.*, 2011). Leur mise en œuvre pour ces parties chaudes de moteurs constituerait une réelle innovation et une avancée technologique considérable. En plus d'une augmentation de la température au sein du turboréacteur, un allègement global du moteur avec une densité comprise entre 4 et 6, selon les oxydes utilisés, serait obtenu conduisant à un gain de masse de l'ordre de 22%. Ce type de matériau permettrait également de supprimer le circuit de ventilation des aubes, occasionnant un gain de consommation de carburant de l'ordre de 1% sur un moteur pour application moyen-courrier.

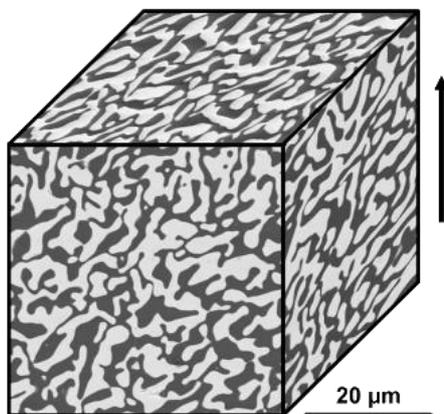
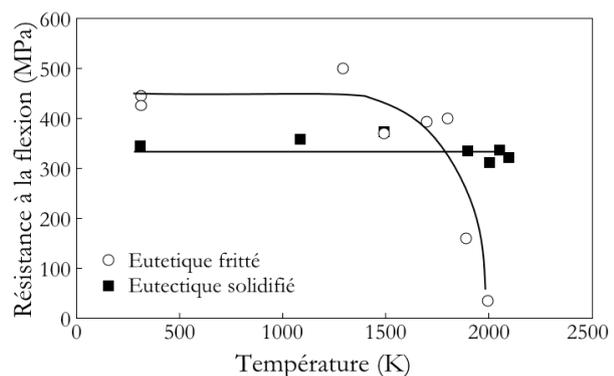


Figure 2 – microstructure interconnectée tridimensionnelle du composite eutectique $Al_2O_3 - GdAlO_3$.

Figure 3 – résistance à la flexion en fonction de la température du composite $Al_2O_3 - Er_3Al_5O_{12}$ fritté et solidifié (Nakagawa *et al.*, 2000).



Des études sont menées depuis plusieurs années dans notre Laboratoire sur des eutectiques dans des systèmes d'oxydes binaires $Al_2O_3 - TR_2O_3$ et ternaires $Al_2O_3 - TR_2O_3 - ZrO_2$ (Gouadec *et al.*, 2005; Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008; Mazerolles, Piquet, *et al.*, 2008; Mazerolles *et al.*, 2011; Perrière *et al.*, 2008; Perriere, 2008; Perrière *et al.*, 2011; Piquet, 2006). Ces recherches, souvent en collaboration avec l'ONERA, ont permis de définir les conditions d'élaboration de ces eutectiques en utilisant différents dispositifs de croissance cristalline (fours à concentration de rayonnement ou de type Bridgman). Elles ont également concerné l'étude des performances mécaniques à l'échelle macroscopique (ténacité, résistance à la rupture en flexion biaxiale, tenue au fluage). Enfin, l'étude des mécanismes de déformation à haute température à l'échelle microscopique a également été entreprise.

Les travaux réalisés au cours de la présente thèse ont pour objectifs d'approfondir les connaissances sur ces mécanismes et d'ouvrir de nouveaux champs de recherches avec de nouvelles compositions eutectiques présentant des performances thermomécaniques similaires. Par ailleurs, ces études s'inscrivent dans le cadre d'un projet ANR du programme MatEtPro appelé CINATRA (Céramiques eutectiques pour Nouvelles Aubes de Turbine à Rendement Amélioré) coordonné par le groupe SAFRAN. Le projet vise au développement de ces nouvelles aubes et à la mise au point d'un procédé de fabrication à l'échelle industrielle (procédé EFG : Edge-defined Film-fed Growth). L'ICMPE intervient dans plusieurs phases du projet comprenant :

- l'élaboration de nouvelles compositions eutectiques à microstructure interconnectée ;
- l'étude des relations entre les aspects conditions d'élaboration – microstructure – cristallographie ;
- l'étude des propriétés à haute température (fluage, stabilité chimique).

Le chapitre I de ce manuscrit est consacré à faire le point sur les connaissances acquises dans la littérature sur les céramiques à composition eutectique permettant ainsi d'introduire les différentes problématiques sur lesquelles ont porté nos recherches. Après avoir détaillé les techniques expérimentales employées en chapitre II, nous traitons dans le chapitre III de l'influence des paramètres d'élaboration sur les caractéristiques du matériau final. Nous mettrons à profit le fait d'avoir pu travailler dans un projet commun à plusieurs Laboratoires pour comparer les résultats obtenus selon différents modes d'élaboration. Dans ce chapitre sont également présentées les nouvelles compositions que nous avons mises au point pour obtenir des microstructures interconnectées. Le chapitre IV s'attache à comprendre la structure des interfaces entre phases eutectiques à l'échelle atomique et le chapitre V présente les essais de fluage en compression en température et l'analyse des micro-mécanismes de déformation. Enfin, le chapitre VI traite de la stabilité microstructurale et chimique de ces matériaux à haute température en présence de vapeur d'eau. Cette dernière étude vient en complément d'une étude menée parallèlement à l'Institut Jean Lamour (Nancy) pour le projet CINATRA sur la réactivité de ces phases eutectiques en présence d'aluminosilicates fondus.

Chapitre I

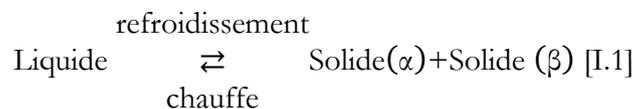
Généralités sur la croissance eutectique et état de l'art

Ce chapitre a pour objectif dans un premier temps de résumer les principes généraux de la solidification eutectique d'un système binaire. Une fois ces connaissances rappelées, la seconde partie de ce chapitre sera consacrée à la solidification eutectique de systèmes binaires et ternaires à base d'oxydes réfractaires. Un état de l'art des connaissances sur ces matériaux sera présenté sur les plans microstructural, cristallographique et mécanique permettant d'introduire les problématiques traitées dans nos recherches.

I.1. Principe de la solidification eutectique

I.1.1. Définition du point eutectique

Dans un diagramme de phase binaire A-B (figure I.1), il existe un point invariant E (point eutectique) où il y a équilibre entre le liquide et deux phases solides α et β tel que :



C'est la réaction eutectique. Elle a lieu quand le liquide de composition C_E est refroidi à la température T_E . Dans les conditions d'équilibre, deux phases solides α et β de composition respective C_α et C_β et la phase liquide de composition C_E coexistent à la composition et température eutectique. Le système a zéro degré de liberté, ce qui veut dire que la composition du liquide et la température pour lesquels la réaction a lieu sont invariants. La solidification se fait avec la cristallisation simultanée des deux phases α et β . La structure de l'eutectique solidifié est généralement un mélange intime bien défini des deux phases solides (Stubican and Bradt, 1981).

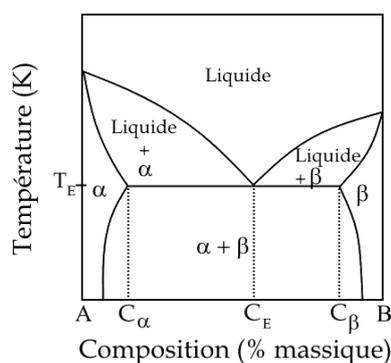


Figure I. 1 – diagramme de phase binaire avec miscibilité partielle présentant un point eutectique à la composition C_E .

I.1.2. Principes de la solidification eutectique

Cette partie est consacrée aux grandes notions liées au phénomène de croissance depuis le phénomène de germination jusqu'au matériau final pour un matériau constitué de deux phases de taille moyenne λ (espacement lamellaire).

I.1.2.1. La germination/croissance

La formation de germes est à l'origine de la cristallisation. En considérant un germe sphérique, la germination est conditionnée par l'équation I.2 basée sur la somme des termes interfaciaux et volumiques de l'énergie libre de Gibbs (Kurz and Fisher, 1989) :

$$\Delta G = \Delta G_{\text{interfacial}} + \Delta G_{\text{volumique}} = 4\pi r^2 \gamma_{l/s} + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g \quad [\text{I.2}]$$

$\gamma_{l/s}$: énergie de l'interface liquide/solide, toujours positive (J.m^{-2}) ;

Δg : différence d'énergie libre entre le solide et le liquide par unité de volume (J.m^{-3}) ;

r : rayon du germe (m) ;

T_f : température de fusion des phases (K).

Pour que les germes grossissent, il faut qu'ils aient un rayon supérieur au rayon critique r^* défini en équation I.3 (Kurz and Fisher, 1989). Cette limite correspond à un maximum ΔG^* dans l'énergie libre totale du système (figure I.2). En dessous de ce rayon, les germes se dissolvent.

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma_{l/s}}{\Delta g} \quad [\text{I.3}]$$

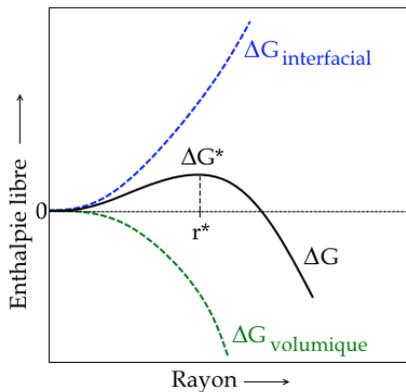


Figure I. 2 – évolution du terme interfacial et du terme volumique de l'enthalpie libre en fonction du rayon du germe.

Il existe deux types de germination (Kurz and Fisher, 1989) :

- La germination homogène : la germination s'effectue spontanément et uniformément dans un système homogène constitué de liquide ;
- La germination hétérogène : le mélange contient à la base des particules solides ou est en contact avec un creuset cristallisé ou avec une couche d'oxydes sur lesquels va s'initier la germination. Ce type de germination nécessite une énergie plus faible que la germination homogène.

I.1.2.2. Le phénomène de surfusion

La surfusion (ΔT) caractérise l'écart de température entre la température de liquidus et la température réelle de solidification des phases. Il est nécessaire d'être en surfusion pour que la solidification ait lieu. Elle comporte trois termes :

$$\Delta T = \Delta T_c + \Delta T_\sigma + \Delta T_k \quad [I.4]$$

ΔT_c : surfusion d'origine chimique (K) ;

ΔT_σ : surfusion liée à la courbure de l'interface solide/liquide (K) ;

ΔT_k : surfusion d'origine cinétique (K).

La **surfusion chimique** ΔT_c dépend de l'écart à la composition suivant la relation I.5 :

$$\Delta T_c = -m^i \Delta C \quad [I.5]$$

m^i : pente du liquidus de la phase i (K/%_{mass}) ;

ΔC : gradient de composition (%_{mass}).

La surfusion chimique est également reliée à l'espacement lamellaire par la relation I.6 :

$$\Delta T_c = K_1 V \lambda \quad [I.6]$$

K_1 : constante ;

V : vitesse de solidification des phases.

L'existence de points triples entre les deux solides et le liquide courbe localement l'interface solide/liquide (figure I.3), contribuant au phénomène de surfusion global. L'équilibre au point triple solide α / solide β / liquide suit l'équation de Young I.7.

$$\vec{\gamma}_\alpha + \vec{\gamma}_\beta + \vec{\gamma}_{\alpha\beta} = \vec{0} \quad [I.7]$$

$$\gamma_\alpha \cos(\theta_\alpha) = \gamma_\beta \cos(\theta_\beta) \quad [I.8] \quad \gamma_\alpha \sin(\theta_\alpha) + \gamma_\beta \sin(\theta_\beta) = \gamma_{\alpha\beta} \quad [I.9]$$

γ_i : énergie d'interface liquide/solide de la phase i (J.m⁻²) ;

$\gamma_{\alpha\beta}$: énergie d'interface solide/solide (J.m⁻²).

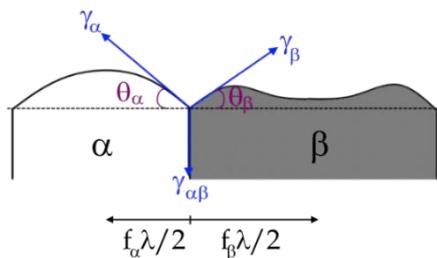


Figure I. 3 – point triple solide α / solide β / liquide.

La **surfusion de courbure (ou capillarité)** s'exprime suivant l'équation I.10 (Kurz and Fisher, 1989) :

$$\Delta T_{\sigma,i} = \frac{2\Gamma_i \sin(\theta_i)}{f_i \lambda} \quad [I.10]$$

$$\Gamma_i = \frac{\gamma_{l/s}}{\Delta s_f} \quad [I.11]$$

- Γ_i : coefficient de Gibbs-Thomson (K.m) ;
- f_i : fraction volumique de la phase i ;
- Δs_f : entropie de fusion par unité de volume ($J.m^{-3}.K^{-1}$) ;
- θ_i : angle au point triple défini par les conditions d'équilibre ($^\circ$) ;
- λ : espacement lamellaire (m).

L'évolution antagoniste des termes de surfusion chimique et de courbure conduit à la définition d'une surfusion minimale ΔT_{min} associée à un espacement lamellaire λ_E (figure I.4). Pour des espacements lamellaires inférieurs à λ_E , la croissance eutectique est contrôlée par la surfusion de courbure ($\Delta T_c > \Delta T_\sigma$). Pour des espacements lamellaires plus grands, la surfusion chimique contrôle la croissance (Kurz and Fisher, 1989).

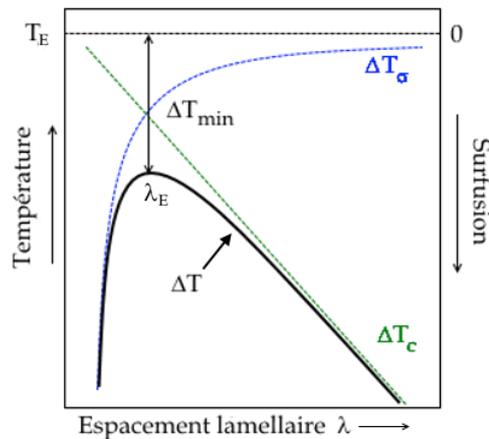


Figure I. 4 – évolution des termes de surfusion chimique ΔT_c et de courbure ΔT_σ en fonction de l'espacement lamellaire.

La **surfusion cinétique** ΔT_k est définie par :

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu} \quad [I.12]$$

μ : coefficient de croissance cinétique.

Il s'agit ici d'un terme de non-équilibre dû aux différences de potentiel chimique entre le solide et le liquide qui pilotent le processus de solidification. C'est un terme qui peut être généralement ignoré face aux deux autres termes de surfusion dans le cas des eutectiques métalliques mais pas dans le cas des non métalliques (Jackson and Hunt, 1966). Cette surfusion est liée à la cinétique d'attachement des atomes à l'interface solide/liquide, cependant la relation qui lie la vitesse d'avance du front de solidification à la surfusion cinétique n'est pas toujours une fonction simple (Davis, 2001).

I.1.3. Morphologies des composites eutectiques solidifiés

I.1.3.1. Structure de l'interface solide/liquide

Lorsque le germe est formé et qu'il a un rayon supérieur au rayon critique défini par l'équation I.3, celui-ci continue de grossir. Quatre phénomènes contrôlent la croissance des germes (Kurz and Fisher, 1989) :

- la cinétique d'attachement des atomes à l'interface ;
- la capillarité ;
- la diffusion de chaleur ;
- la diffusion de masse.

Une interface liquide-solide atomiquement plane offre peu de liaisons possibles pour les atomes arrivant sur cette interface, l'attachement des atomes suit alors un schéma spécifique. A plus grande échelle, elle se traduit par des cristaux facettés (voir figure I.5-a). Au contraire, une interface rugueuse expose de nombreux sites favorables à l'attachement d'atomes, ce dernier se faisant alors de manière aléatoire. Ce type d'interface solide – liquide conduit à des cristaux non facettés à l'échelle microscopique (voir figure I.5-b).

Un critère basé sur la valeur de α a été établi par Jackson (Hunt and Jackson, 1966) afin de prédire le type de croissance des composites eutectiques solidifiés :

$$\alpha = \xi \frac{\Delta S_f}{R} \quad [I.13]$$

ξ : facteur cristallographique sans dimension, proche de 1 ;

ΔS_f : entropie de fusion du cristal considéré ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) ;

R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$).

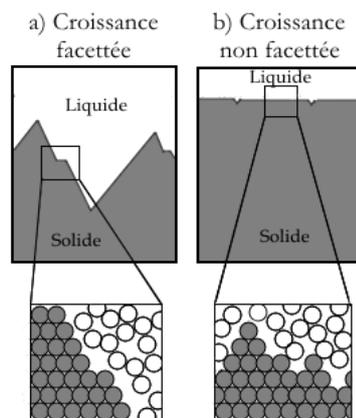


Figure I. 5 – schéma d'une interface facettée (a) et non facettée (b) à l'échelle atomique.

Selon la valeur de α , trois groupes de morphologie eutectique binaire peuvent être définis :

- Si l'entropie de fusion de ces deux phases est faible ($\alpha < 2$), la morphologie de la microstructure est régulière (croissance non facettée pour les deux phases) ;
- Si une des deux phases a une entropie de fusion élevée ($\alpha > 2$) et l'autre non, la croissance est facettée/non facettée et la morphologie devient irrégulière ;
- Si les deux phases présentent une forte entropie de fusion, la croissance est facettée pour les deux phases qui cristallisent donc côte à côte mais pas nécessairement en contact : la croissance n'est plus couplée.

Ce critère a été établi pour des eutectiques métalliques et ne semble pas toujours bien adapté aux oxydes. Sous des conditions de forts gradients de température, il est possible d'obtenir une croissance couplée pour de nombreux systèmes non métalliques et métalliques (Viechnicki and Schmid, 1969a).

I.1.3.2. Croissance couplée d'un eutectique binaire

La croissance couplée de deux phases d'un composite eutectique conduit généralement à des microstructures alignées. Dans le cas de proportions volumiques identiques de chaque constituant, le matériau sera composé de lamelles alternées (figure I.6). Par contre, dans le cas d'un constituant minoritaire, le matériau sera composé de fibres droites dispersées dans une matrice (figure I.7). L'espacement inter-fibres ou inter-lamellaires λ dépend de la vitesse de solidification et suit généralement dans le cas des céramiques l'équation [I.14]. Cette équation n'est valable que si la longueur de diffusion dans le liquide est supérieure à l'espacement inter-lamellaire. Ce n'est le cas que pour des vitesses de croissance faibles. La surfusion totale ΔT et la vitesse de solidification V sont également liées par l'équation [I.15] (Hunt and Jackson, 1966).

$$\lambda^2 V = \text{constante} \quad [\text{I.14}]$$

$$\Delta T / \sqrt{V} = \text{constante} \quad [\text{I.15}]$$

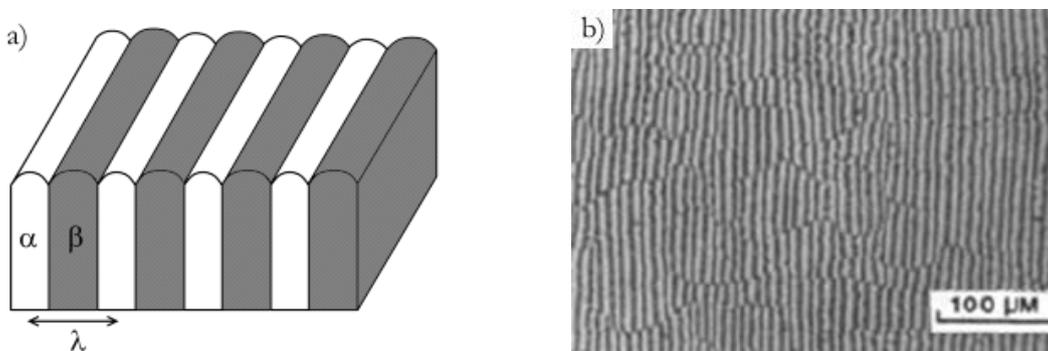


Figure I. 6 – (a) schéma d'une croissance lamellaire ; (b) image MEB du composite eutectique solidifié $\text{SrZrO}_3 - \text{ZrO}_2$ (Minford et al., 1979).

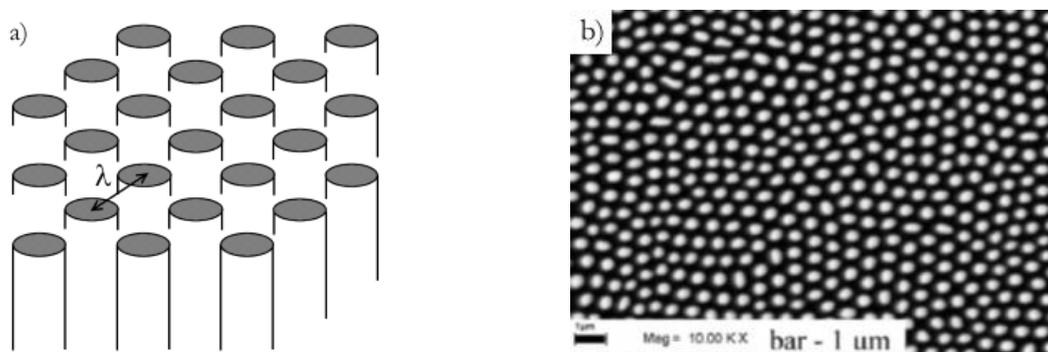


Figure I. 7 – (a) schéma d'une croissance fibreuse ; (b) image MEB du composite eutectique solidifié $\text{PrAlO}_3 - \text{PrAl}_{11}\text{O}_{18}$ (Pawlak et al., 2008).

Supposons la solidification de deux phases α et β à partir d'un système binaire A-B à une vitesse V . A l'interface, l'isotherme vaut :

$$T^* = T_E - \Delta T \quad [\text{I.16}]$$

La cristallisation des phases α et β conduit à un équilibre entre les phases solides et la phase liquide. Lors de la solidification, les phases solides rejettent l'autre soluté dans le liquide (le solide α rejette les atomes de B dans le liquide et β rejette ceux de A). La composition du liquide n'est donc pas constante et il y a une diffusion latérale le long de l'interface solide/liquide permettant d'amener les éléments rejetés dans le liquide d'une phase à l'autre. La concentration de soluté

rejeté par le solide dans le liquide décroît exponentiellement sur une couche limite dont l'épaisseur est définie par l'équation I.17.

$$\delta_C = \frac{2D_{\text{soluté}}}{V} \quad [\text{I.17}]$$

$D_{\text{soluté}}$: coefficient de diffusion des solutés dans le liquide ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) ;

V : vitesse de croissance ($\text{m}.\text{s}^{-1}$).

La variation de concentration à l'interface liquide/solide conduit à des variations de température qui sont compensées par des phénomènes de courbure locale pour garder l'équilibre de l'interface. Il y a plus de soluté rejeté au centre d'une lamelle qu'à ses bords. Plus la lamelle est large, plus il y a de soluté de rejeté et donc plus la surfusion chimique est importante et la surfusion de courbure faible. Inversement, pour les lamelles de faible largeur, c'est la surfusion de courbure qui l'emporte sur la surfusion chimique. Ceci conduit à l'allure d'interface observée en figure I.8.

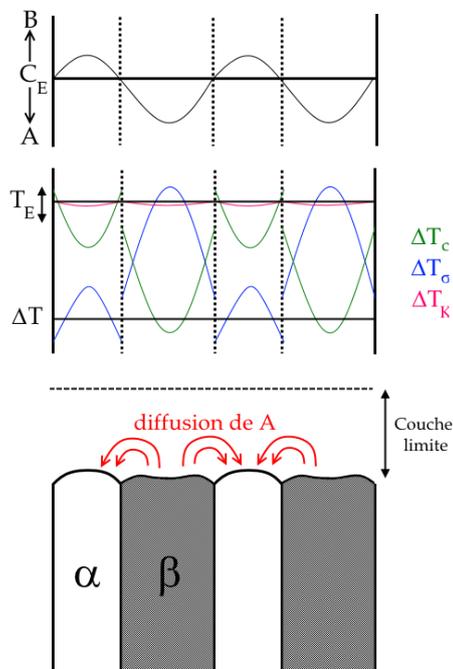


Figure I. 8 – effet de la variation de concentration dans le liquide en front de solidification sur les différents termes de surfusion et sur la morphologie de l'interface solide / liquide (Hunt and Jackson, 1966).

Lorsque l'une des deux phases présente une croissance facettée tandis que l'autre a une croissance non facettée, la surfusion cinétique ne peut plus être négligée. En effet, il faut une grande force motrice pour qu'il y ait germination de nouvelles couches cristallines sur le solide présentant des facettes dans le liquide. De plus, la phase qui croît de manière facettée a une courbure négligeable. Ainsi, une interface isotherme est toujours possible, à partir du moment où la surfusion cinétique compense la surfusion chimique. Ainsi des lamelles peuvent se former, conduisant à des structures régulières complexes (figure I.9a). Dans les autres cas, la structure sera irrégulière (figure I.9b).

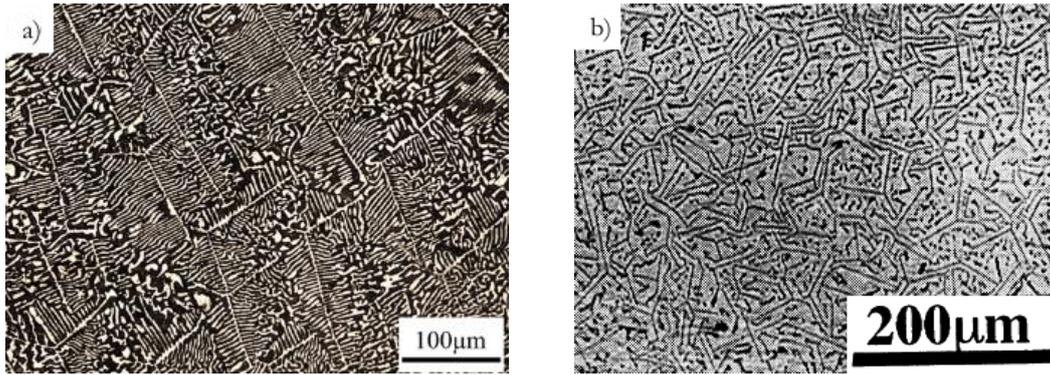


Figure I. 9 – a) image MEB du composite eutectique solidifié Bi – Pb à microstructure régulière complexe (Koçak et al., 2013) ;
 b) image MEB du composite eutectique solidifié Ag – Si à microstructure irrégulière (Aoi et al., 1999).

Quand l'espacement inter-lamellaire est trop important, il y a une déstabilisation du front de solidification. Le phénomène dit de « branching » permet à la microstructure de s'adapter aux instabilités. Ce phénomène consiste en la division d'une des deux lamelles pour rattraper les conditions de surfusion minimale pour la croissance eutectique couplée. Cette nouvelle lamelle va donc converger vers une autre lamelle de la même phase. Puisque la distance entre elles diminue, la température à l'interface va augmenter du fait de la diminution du rejet de soluté par l'autre phase. Comme la phase facettée ne peut pas changer facilement de direction, la croissance de la lamelle va se poursuivre jusqu'à atteindre la limite d'instabilité de l'espacement inter-lamellaire λ_{min} . De ce fait, la croissance eutectique se fera avec des espacements lamellaires compris entre λ_{min} et $\lambda_{branching}$ (figure I.10).

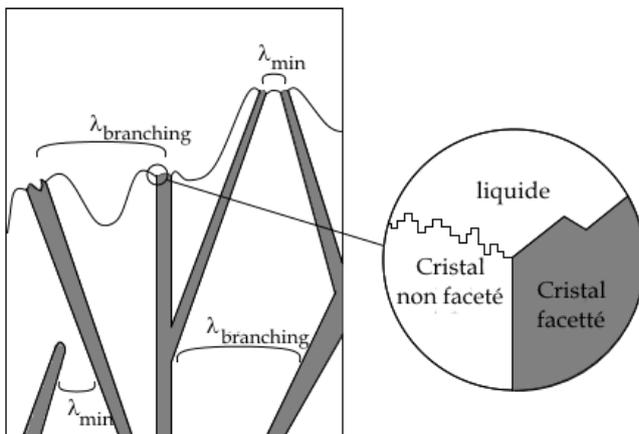


Figure I. 10 – croissance irrégulière d'un composite eutectique solidifié binaire facetté / non facetté avec le phénomène de disparition de lamelle pour $\lambda = \lambda_{min}$ et le phénomène de « branching » pour $\lambda = \lambda_{branching}$ (Kurç and Fisher, 1989).

I.1.3.3. Instabilités des composites eutectiques solidifiés

Trois paramètres contrôlent la croissance eutectique couplée (Tiller and Rutter, 1956) : la vitesse de solidification V , le gradient thermique le long de la direction de solidification lié à la méthode d'élaboration G_T et l'écart à la composition eutectique ΔC . Les composites eutectiques solidifiés peuvent présenter deux types d'instabilités montrées dans la figure I.11.

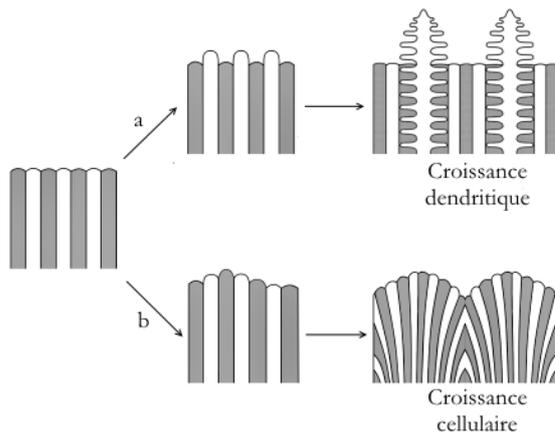


Figure I. 11 – instabilités conduisant une hétérogénéité de la microstructure d'un composite eutectique solidifié binaire : (a) croissance dendritique ; (b) croissance cellulaire. (Kurz and Fisher, 1989).

Croissance dendritique

La microstructure peut être constituée de dendrites d'une phase et d'une microstructure eutectique inter-dendritique (*cf.* figure I.12). Ce type d'instabilité est généralement lié à une composition hors-eutectique. Dans ce cas-là, la température de liquidus est supérieure à la température de l'eutectique et la phase primaire en excès est d'avantage en surfusion et tend à croître plus rapidement que le composite formant des cristaux facettés ou des dendrites. Pour un écart à la composition eutectique donné, il est possible d'augmenter la vitesse de solidification pour se rapprocher d'une microstructure eutectique (Piquet, 2006). Inversement, il est possible d'obtenir des dendrites exactement à la composition eutectique si la vitesse de solidification est suffisamment élevée (Kurz and Fisher, 1989).

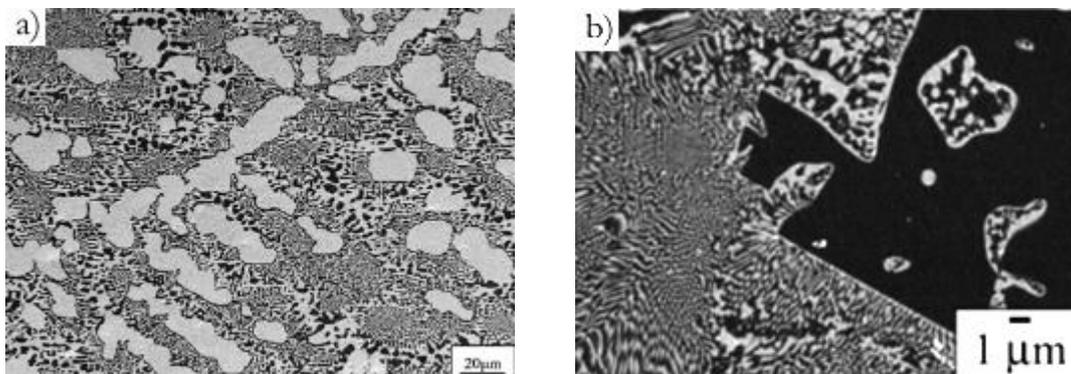


Figure I. 12 – (a) image MEB de dendrite de niobium dans un alliage hors-eutectique Cr– 20%_{at} Nb (Li et al., 2012) ; (b) image MEB du d'une phase primaire facettée d'alumine dans un composite hors-eutectique Al₂O₃ – GdAlO₃ (Yobei Harada et al., 2008).

Croissance cellulaire

La croissance cellulaire génère une structure composée d'anneaux de microstructure eutectique grossière à l'intérieur desquels il y a une microstructure eutectique plus fine. Pour un gradient thermique et un écart à la composition eutectique donnés, la stabilité de l'interface solide-liquide est conditionnée par le rapport suivant :

$$\frac{G_T}{V} > \left(\frac{G_T}{V} \right)_{\text{critique}} \quad [I.18]$$

Les microstructures en colonies surviennent lorsque ce rapport est en dessous de la limite critique. En pratique la vitesse de solidification est trop importante conduisant à une interface solide / liquide qui n'est plus macroscopiquement plane. La figure I.13 montre l'évolution de la croissance en fonction de la vitesse de solidification (Pena *et al.*, 2002). L'ajout d'impuretés dans

le système favorise l'apparition de colonies en augmentant ce rapport critique (Stubican and Bradt, 1981).

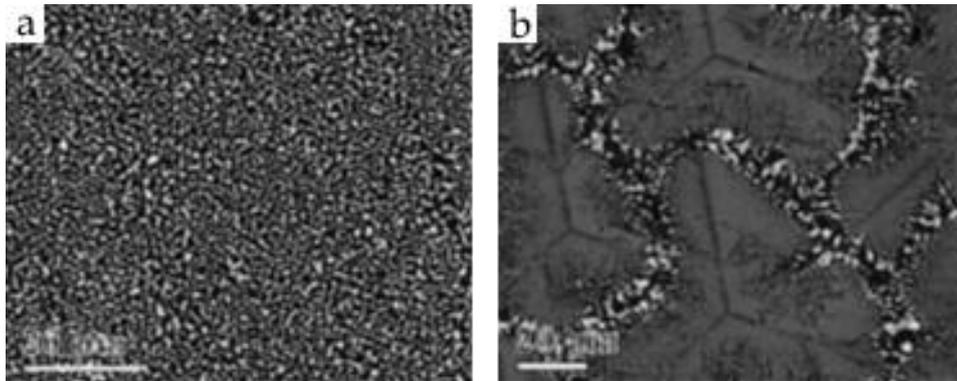


Figure I. 13 – image MEB de l'évolution de la microstructure du composite eutectique solidifié $Al_2O_3 - (Y_2O_3)ZrO_2$ ($62\%_{mol} Al_2O_3 - 34,5\%_{mol} ZrO_2 - 3,5\%_{mol} Y_2O_3$) en fonction de la vitesse de solidification : (a) 10mm/h ; (b) 300 mm/h. Phase en noir : alumine. Phase en blanc : zirconie (Pena et al., 2002).

I.1.4. Cristallographie

Les phases d'un composite eutectique solidifié présentent généralement une direction de croissance selon une orientation cristallographique privilégiée qui n'est pas nécessairement la direction habituelle pour les phases isolées. Il est à noter que le parallélisme des directions de croissance n'est pas toujours vérifié. Une déviation de quelques degrés est très communément observée. Les mailles de chacune des phases optent pour une rotation relative de telle sorte que l'interface entre les deux soit parallèle à des plans très espacés avec des densités atomiques proches correspondant à un minimum d'énergie interfaciale (Kraft, 1963). Un désaccord paramétrique existant entre les phases qu'elles séparent, des contraintes sont localisées aux interfaces et des dislocations sont créées afin de les compenser. De ce fait, les interfaces peuvent être semi-cohérentes.

Il est possible de déterminer une relation d'orientation cristallographique entre deux phases en croissance épitaxiale. Par exemple, dans le cas des composites eutectiques lamellaires et fibreux, la relation d'orientation entre les phases prend en compte leur direction de croissance $[h_1k_1l_1]_\alpha$ et $[h_1k_1l_1]_\beta$ et le plan d'interface dans les deux phases $(h_2k_2l_2)_\alpha$ et $(h_2k_2l_2)_\beta$. La relation d'orientation s'écrit comme sur le modèle de la formule I.19

$$\frac{[h_1k_1l_1]_\alpha // [h_1k_1l_1]_\beta}{(h_2k_2l_2)_\alpha // (h_2k_2l_2)_\beta} \quad [I.19]$$

I.2. Méthodes d'élaboration

Les méthodes d'élaboration des composites eutectiques sont similaires aux procédés utilisés pour la croissance de monocristaux. Les principaux procédés sont divisés en 3 catégories.

La première catégorie correspond aux procédés de solidification de type Bridgman permettant de solidifier des échantillons de grandes dimensions. Le liquide, contenu dans un creuset

généralement en molybdène, en tungstène ou en iridium, est chauffé par induction à travers un suscepteur en graphique. La solidification dirigée est réalisée par translation contrôlée du creuset hors de la zone chaude. Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs dans le cas, par exemple, des eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ (Viechnicki & Schmid, 1969; Yoshimura et al., 2015; Waku, 1998).

La seconde catégorie comprend les méthodes EFG (Edge-Defined Film-fed Growth) et μPD (micro-Pulling Down). Ici, le solide est obtenu par extraction du liquide contenu dans un creuset par capillarité à travers une filière. Dans la technique EFG, l'extraction se fait dans le sens contraire de la gravité alors que dans la technique μPD l'extraction du liquide se fait dans le sens de la gravité. Ces techniques permettent de solidifier entre autres des fibres et des plaques dont l'épaisseur est limitée par la stabilité du ménisque jusqu'à quelques centimètres. La technique EFG a été très peu utilisée pour l'élaboration de céramiques à composition eutectique (Farmer *et al.*, 1995) mais est assez répandue dans le domaine industriel pour l'obtention de monocristaux (saphir par exemple). La technique μPD est quant à elle de plus en plus utilisée pour diverses compositions eutectiques (Benamara *et al.*, 2015; Lee *et al.*, 2001; Ohashi *et al.*, 2014).

La dernière catégorie concerne les méthodes de solidification sans creuset qui permettent d'obtenir des matériaux de petites dimensions avec une contamination du matériau réduite. La matière première, sous forme de cylindre, est fondue localement sur quelques millimètres créant une zone fondue flottante. Le matériau solidifié est obtenu par translation du barreau de matière première à travers la zone chaude. Deux techniques sont principalement utilisées ici : le four à concentration de rayonnement (four à image) qui utilise la concentration d'un rayonnement lumineux par l'association de miroirs elliptiques ou semi-paraboliques et le LHFZ (LASER Heated Floating zone) où la zone chaude est obtenue par un rayonnement LASER. Ces techniques sont très largement utilisées dans l'élaboration de céramiques eutectiques (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008; Mesa, Serrano-Zabaleta, *et al.*, 2014; Pena *et al.*, 2002; Sayir and Farmer, 2000).

I.3. Systèmes à base d'oxydes réfractaires Al_2O_3 - $\text{T.R.}_2\text{O}_3$ - ZrO_2

I.3.1. Les composites eutectiques possibles

Les composites eutectiques solidifiés étudiés dans nos travaux sont préparés à partir de systèmes d'oxydes réfractaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. L'élément T.R. (Terre Rare) est soit de l'yttrium soit un élément lanthanide à partir du samarium. Dans le cas des systèmes binaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3$ trois types d'associations de phases sont possibles.

La première possibilité est l'association d'une phase alumine (Al_2O_3) de structure rhomboédrique et d'une phase pérovskite ($\text{T.R.}\text{AlO}_3$ « T.R.AP ») de structure orthorhombique pour les systèmes utilisant de l'oxyde de samarium, d'euporium ou de gadolinium.

La seconde possibilité est l'association d'une phase alumine et une phase grenat ($\text{T.R.}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ « T.R.AG ») de structure cubique pour les systèmes utilisant de l'oxyde d'yttrium ou de lanthanide à partir du terbium jusqu'au lutétium.

La dernière possibilité est l'association entre une phase grenat et une phase pérovskite pour les systèmes utilisant de l'oxyde d'yttrium ou de lanthanide du dysprosium jusqu'au thulium.

Les composites préparés dans les diagrammes ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ sont constitués des mêmes associations de phases que celles obtenues pour les systèmes binaires homologues avec une phase supplémentaire de zircon (Zr_{1-x}T.R._xO_{2-x/2}) stabilisée sous forme cubique par substitution d'une partie du zirconium par la terre rare. Les éléments lanthanides du lanthane au prométhium ne permettent pas de telles associations de phases. La figure I.14 indique tous les cas possibles suivant l'élément T.R. utilisé. Le tableau I.1 indique les compositions eutectiques données dans la littérature pour les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

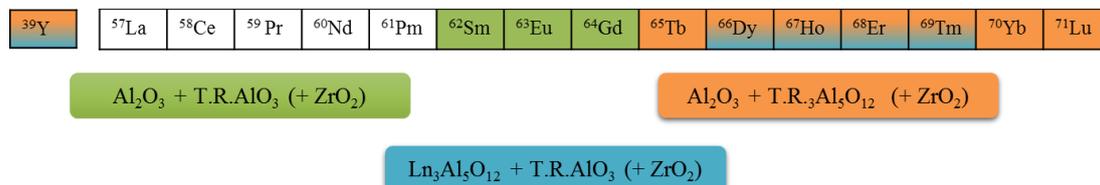


Figure I. 14 – ensemble des composites eutectiques qui peuvent être élaborés dans les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 (- \text{ZrO}_2)$.

| Composition molaire | Phases eutectiques | T _e | Référence |
|--|---|--------------------|---|
| 76 Al_2O_3 / 24 Eu_2O_3 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAP}$ | 1710 °C | (Mizuno, Yamada and Nogushi, 1977) |
| 77 Al_2O_3 / 23 Gd_2O_3 58 Al_2O_3 / 19 Gd_2O_3 / 23 ZrO_2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP} - \text{ZrO}_2$ | 1760 °C 1700 °C | (Tresvyatskii <i>et al.</i> , 1961) (Piquet, 2006) |
| 81 Al_2O_3 / 19 Y_2O_3 65 Al_2O_3 / 16 Y_2O_3 / 19 ZrO_2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ | 1825 °C 1715 °C | (Viechnicki and Schmid, 1969b) (S. M. Lakiza and Lopato, 1997) |
| 82 Al_2O_3 / 18 Er_2O_3 65 Al_2O_3 / 16 Er_2O_3 / 19 ZrO_2 | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ | 1810 °C 1720 °C | (Mizuno, 1979) (S. M. Lakiza and Lopato, 2008) |

Tableau I.1 – récapitulatif de quelques compositions eutectiques pour les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$.

I.3.2. Morphologie des phases

En se référant au critère basé sur la valeur de α de l'équation I.13, la tendance serait à la croissance facettée des différentes phases comme en témoignent les quelques valeurs d'entropie de fusion rapportées dans le tableau I.2.

| | Al_2O_3 | $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ | YAlO_3 | ZrO_2 |
|------------------------|-------------------------|--------------------------------------|-----------------|----------------|
| S _{fusion} /R | 5,75 | 36,08 | 9,80 | 3,55 |

Tableau I.2 – rapport entropie de fusion sur constante des gaz parfaits de quelques oxydes.

Comme nous l'avons rappelé précédemment, cette classification en fonction des entropies de fusion des phases constitutives ne s'applique pas de manière systématique, et en particulier pour les oxydes. D'après Hunt et Jackson, les eutectiques ont une morphologie lamellaire ou fibreuse lorsque la valeur de α est inférieure à 2. Pour le composite eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, qui présente des valeurs de α supérieures à cette limite, une microstructure régulière constituée de plaquettes de $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dans une matrice d'alumine comme dans la figure I.15-a a pu être obtenue dans quelques cas spécifiques (Viechnicki & Schmid, 1969; Su *et al.*, 2009). De même, dans le cas du composite eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ dopé au cérium, il a été possible d'obtenir une microstructure fibreuse présentée en figure I.12-b (Ohashi *et al.*, 2014). Ces résultats montrent bien les précautions à prendre avec ce critère pour les eutectiques non métalliques.

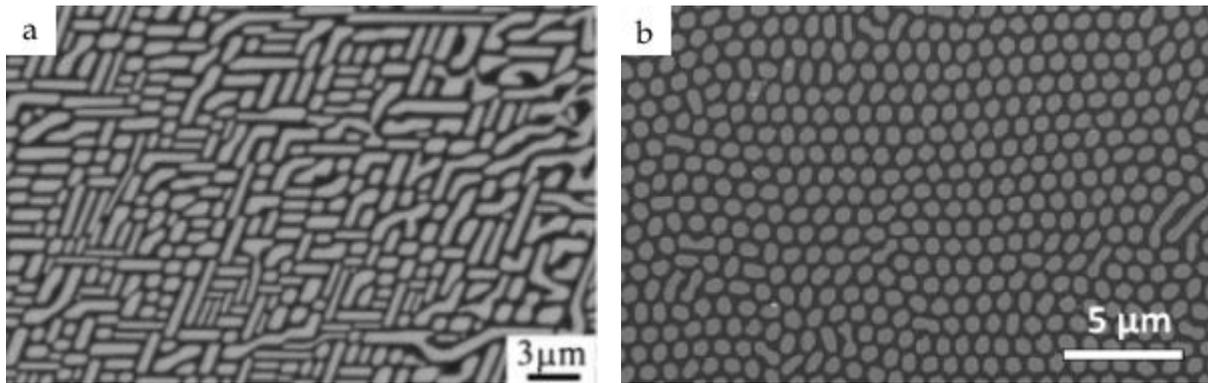


Figure I. 15 – (a) image MEB de la microstructure régulière constituée de plaquettes de $Y_3Al_5O_{12}$ dans une matrice d'alumine du composite eutectique solidifié $Al_2O_3 - Y_3Al_5O_{12}$ (Su et al., 2009) ; (b) microstructure fibreuse du composite eutectique solidifié $Al_2O_3 - GdAlO_3$ dopé Ce^{3+} (Ohasbi et al., 2014).

Les composites eutectiques oxydes, concernés ici, présentent une microstructure dont la morphologie est dite interconnecté. Le terme communément utilisé pour décrire leur microstructure est « Chinese Script » ou « Script Chinois ». La figure I.16 donne des exemples de microstructures constituées d'un réseau interconnecté, tridimensionnel et isotrope (Perriere, 2008). Deux constatations peuvent être faites à partir de ces images :

- le composite eutectique binaire $Al_2O_3 - YAG$ a une taille de phase supérieure au composite $Al_2O_3 - GdAP$ tandis que leurs équivalents ternaires ont des tailles similaires ;
- l'ajout de zirconne diminue la taille de la microstructure du composite à base de grenat tandis qu'elle augmente pour celui à base de pérovskite.

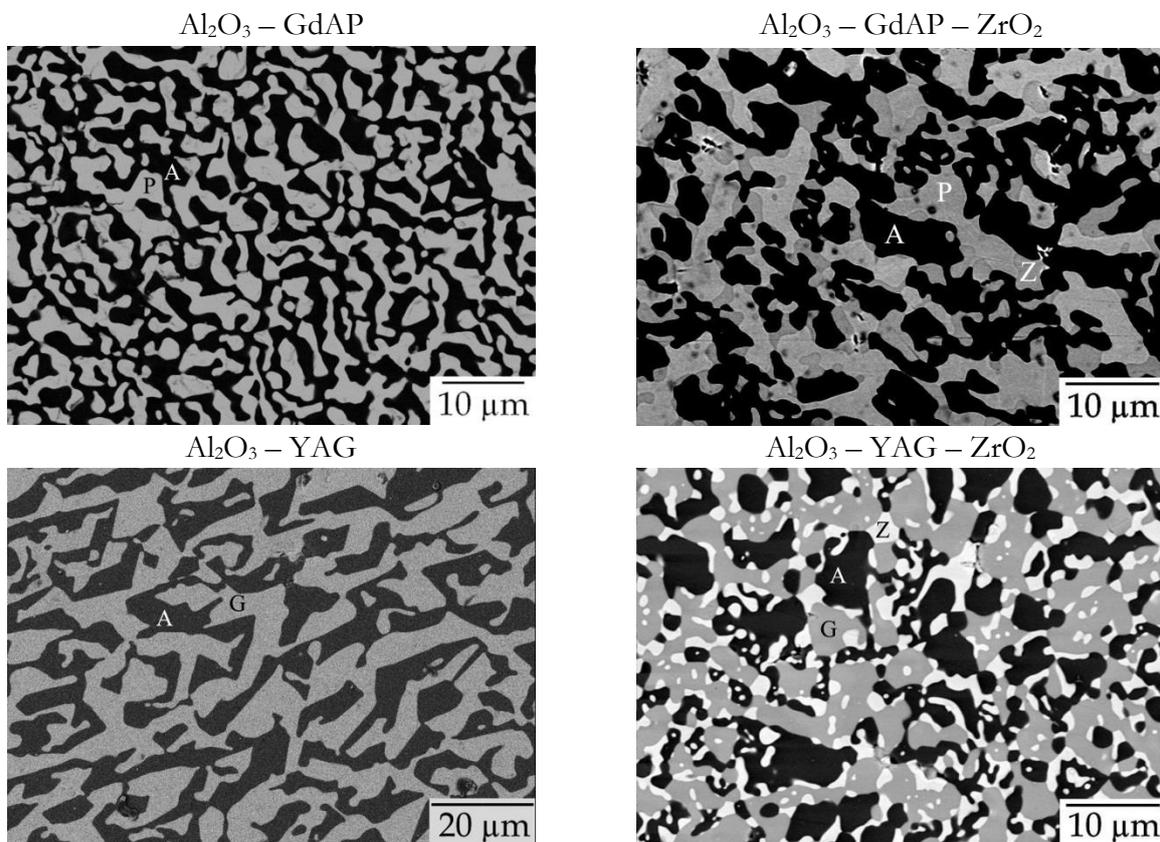


Figure I. 16 – image MEB de la microstructures de quelques composites eutectiques solidifiés au four à image à 10 mm/b (Perriere, 2008). A : alumine, G : grenat, P : pérovskite, Z : zirconne.

La dimension, l'homogénéité et la morphologie de la microstructure sont modifiées par la vitesse de solidification. Une vitesse de solidification élevée limite la contribution de la diffusion conduisant à une diminution de la taille de la microstructure. Par ailleurs plus la vitesse de solidification augmente, plus les conditions se rapprochent d'une solidification cellulaire. L'influence de la vitesse de solidification sur la microstructure a été étudiée pour différents eutectiques élaborés au four à image (Piquet, 2006). La figure I.17 présente le cas de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ élaboré par le même four à concentration de rayonnements et pour lequel la transition a lieu entre 20 mm/h et 30 mm/h (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008). Le tableau I.3 regroupe les vitesses de solidification pour lesquels la transition croissance couplée – croissance cellulaire a eu lieu pour différentes compositions solidifiées dans le même four à image. Ce tableau montre que la transition a lieu pour différentes vitesses pour les trois compositions. Ainsi, le rapport critique du gradient thermique sur la vitesse de solidification défini en équation I.18 dépend du système étudié. Les vitesses limites présentées sont propres au four à concentration de rayonnement utilisé pour cette étude et donc changent selon la méthode utilisée en fonction du gradient thermique.

| Eutectique | Vitesse limite de la croissance couplée |
|--|---|
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ | 30 mm/h |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ | 35 mm/h |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP} - \text{ZrO}_2$ | 20 mm/h |

Tableau I.3 – vitesses de solidification limites au-delà desquelles la croissance devient cellulaire pour quelques eutectiques élaborés au four à concentration de rayonnements (Piquet, 2006).

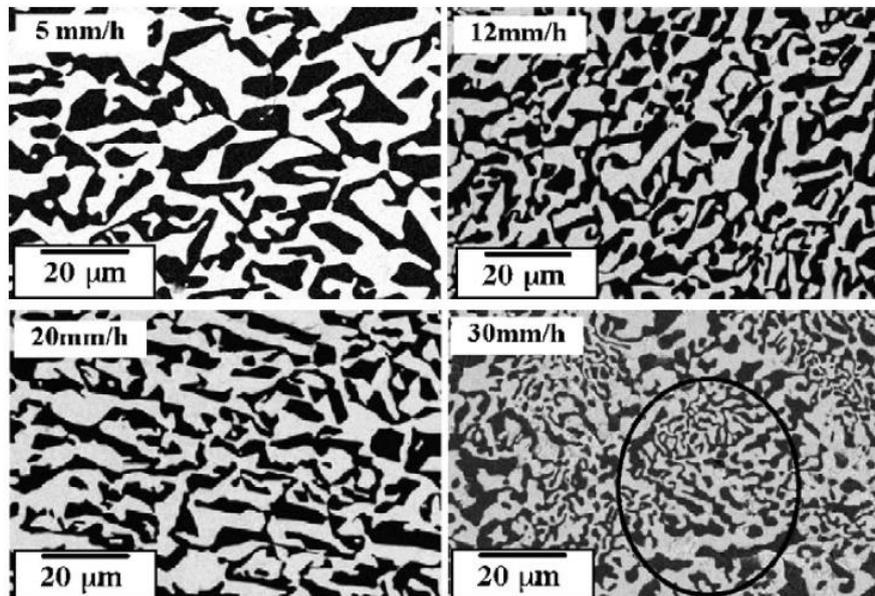


Figure I. 17 – image MEB de la morphologie du composite eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ en fonction de la vitesse de solidification (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008). A 30 mm/h, la croissance des phases est devenue cellulaire.

L'augmentation de la vitesse de solidification peut également modifier la morphologie de la microstructure passant du « Chinese Script » au « Geometrical Pattern » dans les eutectiques ternaires. Ceci est illustré en figure I.18 pour le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ pour lequel la morphologie est « Geometrical Pattern » à 60 mm/h avec une phase YAG de forme parallélépipédiques (Murayama *et al.*, 2004).

La vitesse de solidification peut également avoir une influence sur la microstructure des composites hors-eutectiques. En effet, dans le cas du composite hors-eutectique 67%_{mol} $\text{Al}_2\text{O}_3 -$

21%_{mol} Y₂O₃ – 12%_{mol} ZrO₂ entraînant l'apparition de dendrites de YAG, il a été possible d'éviter la formation de celles-ci par un refroidissement rapide (Piquet, 2006).

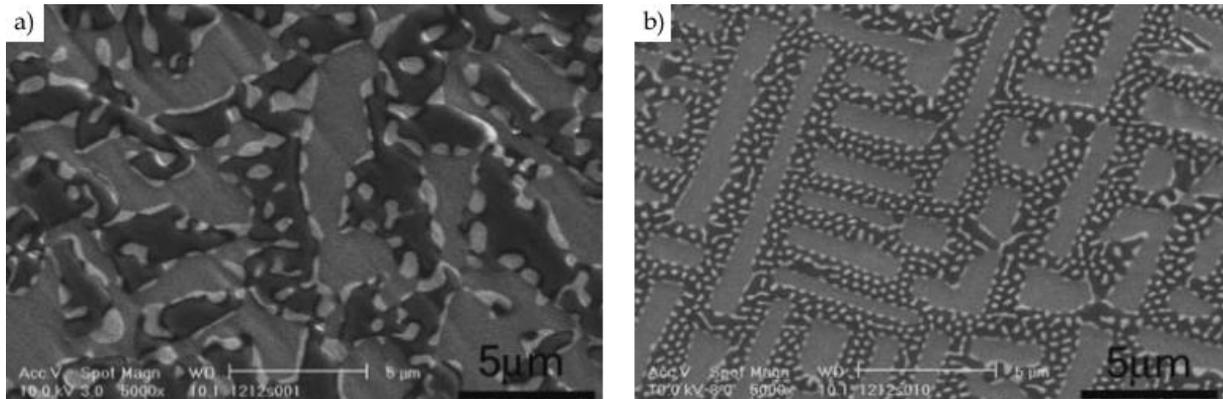


Figure I. 18 – images MEB de l'eutectique Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ (Murayama et al., 2004); (a) morphologie « Chinese Script » ($v=30\text{ mm/h}$); (b) morphologie « Geometrical Pattern » ($v=60\text{ mm/h}$).

I.3.3. Stabilité de la microstructure en température

Une des caractéristiques des microstructures eutectiques interconnectées est leur stabilité lors d'une exposition prolongée à haute température. Le phénomène de grossissement des phases est très faible contrairement aux matériaux frittés. La figure I.19 montre l'exemple de l'eutectique Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ fritté qui présente un grossissement marqué des grains après 96 heures à 1500°C (Oelgardt *et al.*, 2010).

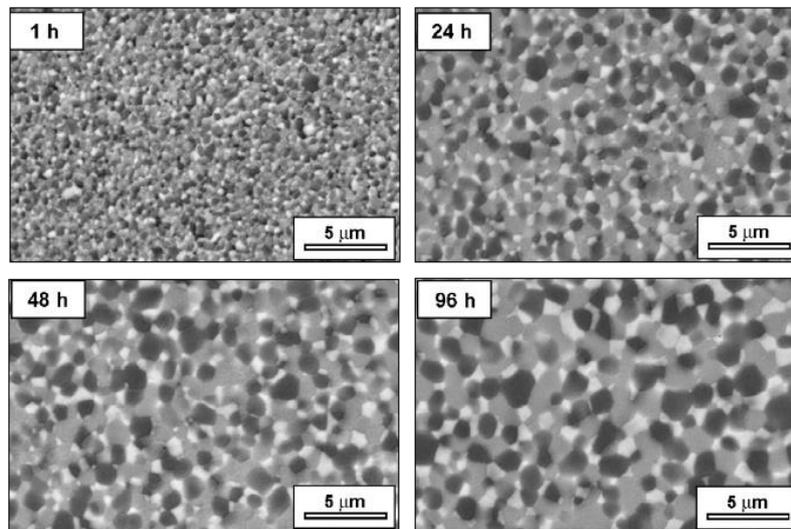


Figure I. 19 – image MEB du de l'évolution de la microstructure du composite fritté Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ fritté de 1 h à 96 h à 1500°C (Oelgardt et al., 2010). Noir : alumine, gris : YAG, blanc : zirconie.

Le composite eutectique solidifié Al₂O₃ – YAG élaboré au four Bridgman à 5 mm/h présente une grande stabilité thermique jusqu'à 1000 heures à 1700°C du composite (Nakagawa *et al.*, 2005; Y. Waku *et al.*, 1998a). Aucune variation de masse n'a été observée, la microstructure ne présente pas de grossissement de grain (figure I.20 a – c). Le composite eutectique solidifié Al₂O₃ – GdAP élaboré dans les mêmes conditions présente quant à lui un léger grossissement des phases comme l'illustre la figure I.20 images d à f (Nakagawa *et al.*, 2005).

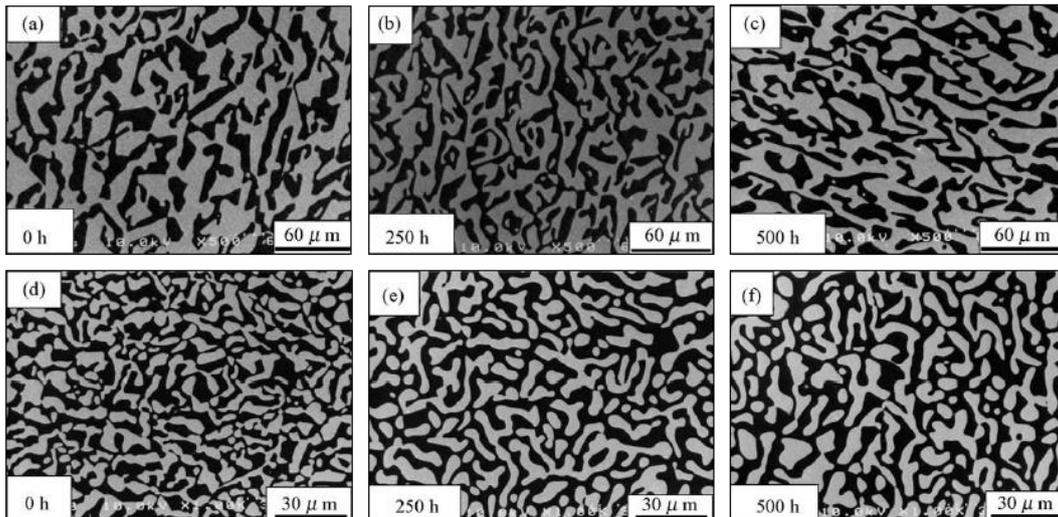


Figure I. 20 – image MEB de l'évolution de la microstructure entre 0 h et 500 h à 1700°C des composites eutectiques solidifiés Al_2O_3 – YAG (a – c) et Al_2O_3 – GdAP (d – f) élaborés au four Bridgman à 5 mm/h (Nakagawa et al., 2005).

La stabilité en température de la microstructure dépend fortement de sa taille initiale (Mesa, Serrano-Zabaleta, *et al.*, 2014). Dans le cas de l'eutectique Al_2O_3 – ErAG – ZrO_2 élaboré à 25 mm/h après une exposition de 100 heures à 1600°C, une grande stabilité de la microstructure est observée. En revanche, pour une vitesse de solidification rapide (350 et 1200 mm/h), la microstructure initiale est beaucoup plus fine et fait l'objet d'un fort grossissement après recuit. L'énergie d'activation obtenue est de l'ordre de 300 kJ.mol^{-1} et le grossissement de grains semble limité par la diffusion de l'ion Er^{3+} dans l'alumine.

I.3.4. Cristallographie

Les céramiques à composition eutectique élaborées par solidification dirigée sont constituées de phases monocristallines qui ont cristallisé suivant des directions cristallographiques préférentielles. Les interfaces présentent également des structures bien définies avec des relations d'épitaxie qui sont à l'origine de la stabilité de ces matériaux en température.

I.3.4.1. Directions de croissance & relations d'orientation cristallographique

Les directions de croissance des phases eutectiques sont des directions cristallographiques bien définies, correspondant généralement à des directions simples de la structure. Pour un même composite, différentes directions de croissance peuvent être obtenues selon la méthode d'élaboration utilisée. Ainsi, l'eutectique Al_2O_3 – YAG présente les directions de croissance $[11\bar{2}0]_{\text{alumine}}$ et $[210]_{\text{YAG}}$ pour une élaboration au four Bridgman à 5 mm/h (Y. Waku *et al.*, 1996; Yoshida *et al.*, 2001) alors qu'elles sont $[\bar{1}100]_{\text{alumine}}$ et $[1\bar{1}\bar{1}]_{\text{YAG}}$ pour une élaboration à 25 mm/h par laser-heated floating zone (Frazer *et al.*, 2001). Le tableau I.4 récapitule quelques directions de croissance signalées dans la littérature pour différents composites eutectiques solidifiés.

| Eutectique | Méthode d'élaboration | Directions de croissance | Référence |
|--|------------------------------|-------------------------------------|---|
| Al ₂ O ₃ ZrO ₂ | Four à image 10 – 20 mm/h | <01 $\bar{1}$ 0> ou <0001> <001> | (Mazerolles <i>et al.</i> , 1986) |
| Al ₂ O ₃ YAG | Four à image 20 mm/h | <10 $\bar{1}$ 0> <110> | (Piquet, 2006) |
| Al ₂ O ₃ YAG ZrO ₂ | Bridgman 30 mm/h | <10 $\bar{1}$ 0> <001> <001> | (Y. Waku <i>et al.</i> , 2002) |
| Al ₂ O ₃ ErAG ZrO ₂ | LHFZ 25 mm/h | <0001> <001> <001> | (Mesa, Serrano-Zabaleta, <i>et al.</i> , 2014) |
| Al ₂ O ₃ GdAP | Bridgman 14 mm/h | <01 $\bar{1}$ 0> <101> | (Piquet, 2006) |

Tableau I.4 – directions de croissance des phases de certains composites eutectiques solidifiés.

Les phases eutectiques s'organisent selon des relations d'orientation cristallographique définies pouvant changer selon les conditions d'élaboration. La figure I.21 présente les clichés de diffraction en Microscopie Electronique en Transmission avec un diaphragme de sélection d'aire centré sur des interfaces Al₂O₃/YAG (axes de zone respectifs [10 $\bar{1}$ 0] et [001]) et Al₂O₃/ZrO₂ (axes de zone respectifs [10 $\bar{1}$ 0] et [001]) de l'eutectique solidifié Al₂O₃/YAG/ZrO₂. Ces diagrammes révèlent les relations d'orientation cristallographique suivantes :

$$[10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [001]_{\text{zircone}}$$

$$(0001)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{YAG}} // (100)_{\text{zircone}}$$

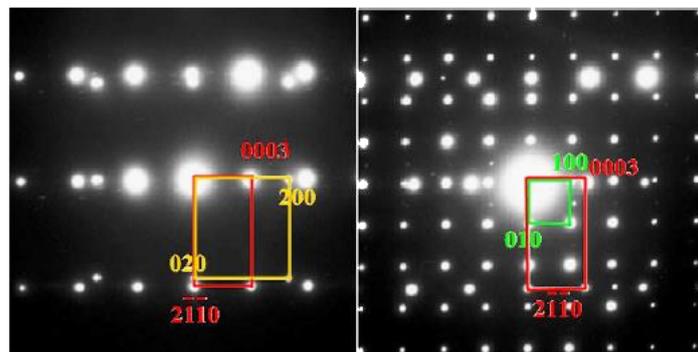


Figure I. 21 – diffraction électronique en aire sélectionnée d'une interface Al₂O₃/ZrO₂ (gauche) et Al₂O₃/YAG (droite) dans un eutectique Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ (Mazerolles, Piquet, et al., 2008). Les axes de zone sont [10 $\bar{1}$ 0]_{alumine} (rouge), [001]_{YAG} (vert) et [001]_{zircone} (jaune).

La figure I.22 montre une interface Al₂O₃ – GdAP observée en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution sur un composite eutectique binaire dopé au cérium (0,5%mol Ce³⁺) avec une microstructure fibreuse (Ohashi *et al.*, 2014). La relation d'orientation obtenue comprend la direction de croissance des deux phases qui est verticale et les plans cristallographiques suivis par l'interface et qui contiennent la direction de croissance des phases :

$$[0001]_{\text{alumine}} // [010]_{\text{GAP}}$$

$$(11\bar{2}0)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{GAP}}$$

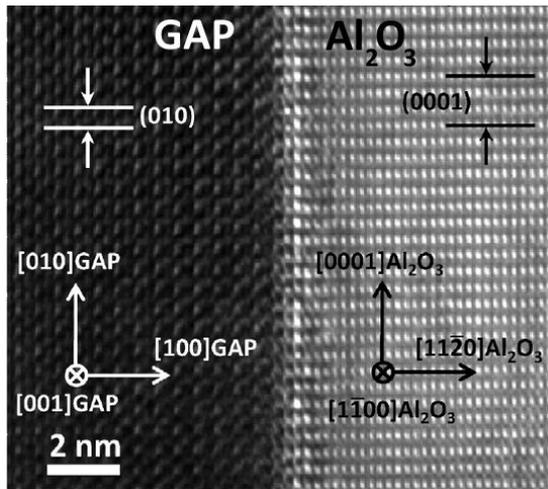


Figure I. 22 – image en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution d'une interface Al_2O_3 / $GdAP$ d'un composite eutectique solidifié (0,5%mol Ce^{3+}) - Al_2O_3 / $GdAlO_3$ (Ohashi et al., 2014).

La technique EBSD utilisée en Microscopie Electronique à Balayage permet également, à partir des figures de pôle, de déterminer les relations d'orientation entre phases, et ce sur des zones beaucoup plus étendues qu'en MET (quelques centaines de microns) permettant ainsi d'estimer l'homogénéité cristallographique de l'échantillon préparé. Sur les figures de pôles réalisées sur une coupe transversale présentées en figure I.23, les taches centrales correspondent aux directions de croissance qui sont parallèles entre elles : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour l'alumine, $\langle 001 \rangle$ pour le YAG et $\langle 001 \rangle$ pour la zircon. Les taches en périphérie des figures de pôle ici montrent les plans contenant la direction de croissance des phases. Dans le cas des figures de pôle des plans $\{0001\}$ de l'alumine, $\{100\}$ du YAG et $\{100\}$ de la zircon, les taches en périphérie sont localisées au même endroit indiquant que ces plans sont parallèles entre eux. La relation d'orientation ainsi obtenue est la même que celle déduite de la figure I.21.

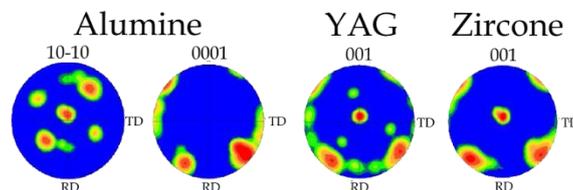


Figure I. 23 – figures de pôle obtenues par EBSD pour le composite eutectique solidifié Al_2O_3 – YAG – ZrO_2 (Mazzerolles, Perriere, et al., 2008).

Le tableau I.5 donne quelques relations d'orientation avec les directions de croissance obtenues pour les composites solidifiés des systèmes Al_2O_3 – $T.R._2O_3$ – ZrO_2 . Les relations d'orientation dépendent du système considéré. *A priori*, en tenant compte des relations d'orientation entre les trois phases en même temps, aucun point commun ne ressort entre les eutectiques binaires et ternaires ni entre les deux eutectiques ternaires à base de grenat. En réalité, la relation d'orientation indiquée pour le composite binaire alumine – zircon impose un troisième parallélisme entre le plan basal de l'alumine et les plans (010) de la zircon. Ainsi, il y aurait conservation des relations d'orientation entre l'alumine et la zircon dans les eutectiques ternaires.

| Eutectique | Relation d'orientation | Référence |
|--|--|---|
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - (9\%_{\text{mol}} \text{Y}_2\text{O}_3) \text{ZrO}_2$ | $[01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{zircon}} \\ (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{zircon}}$ | (Mazerolles <i>et al.</i> , 1986) |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ | $[10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [110]_{\text{YAG}} \text{ (ou } [\bar{1}11] \text{) } \\ (0001)_{\text{alumine}} // (1\bar{1}\bar{2})_{\text{YAG}}$ | (Frazer <i>et al.</i> , 2001; Mazerolles, Piquet, <i>et al.</i> , 2008) |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ | $[01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [001]_{\text{zircon}} \\ (0001)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{YAG}} // (100)_{\text{zircon}}$ | (Mazerolles, Piquet, <i>et al.</i> , 2008) |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ | $[0001]_{\text{alumine}} // [100]_{\text{ErAG}} // [100]_{\text{zircon}} \\ (10\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (011)_{\text{ErAG}} // (010)_{\text{zircon}}$ | (Mesa, Serrano-Zabaleta, <i>et al.</i> , 2014) |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP}$ | $[01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [01\bar{1}]_{\text{GdAP}} \\ (0001)_{\text{alumine}} // (2\bar{1}\bar{1})_{\text{GdAP}}$ | (Mazerolles, Piquet, <i>et al.</i> , 2008) |

Tableau I.5 – relations d'orientation cristallographique de certains eutectiques.

I.3.4.2. Structure des interfaces

Des études en Microscopie en Transmission Haute Résolution permettent de caractériser les interfaces à l'échelle atomique. Dans le cas des composites eutectiques solidifiés dans les systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$, diverses études ont été menées (Echigoya *et al.*, 1986; R. Hay and Matson, 1991; Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008). Dans tous les cas, aucune phase intermédiaire pouvant dégrader les propriétés mécaniques n'a été observée aux interfaces.

La figure I.24 représente une interface semi-cohérente $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{EuAlO}_3$ (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008) avec la relation d'orientation :

$$[11\bar{2}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{EuAP}} \\ (0003)_{\text{alumine}} // (200)_{\text{EuAP}}$$

Il y a continuité des plans (0003) de l'alumine et (200) de la pérovskite. Le désaccord paramétrique entre ces plans est accommodé par des défauts (dislocations de misfit) aux interfaces répartis périodiquement et cette interface ne présente pas de facette définie. La transition d'une phase à l'autre se fait sur 1 à 2 plans atomiques.

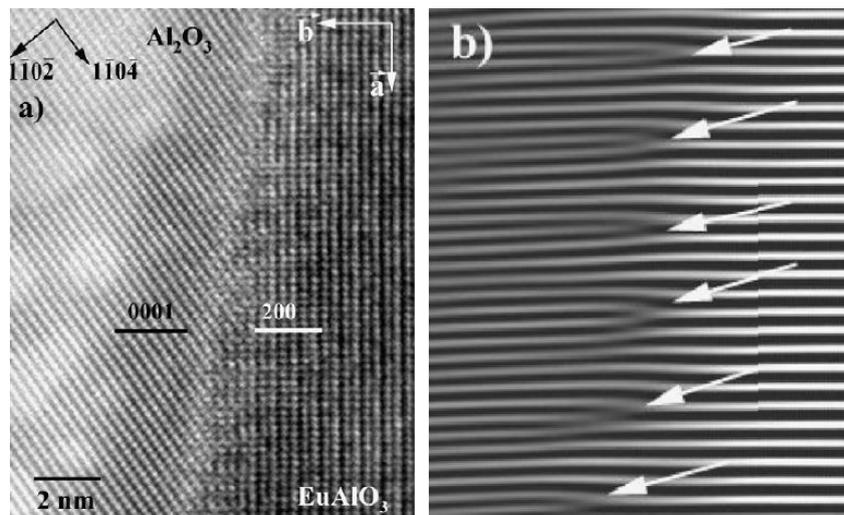


Figure I. 24 – (a) image haute résolution d'une interface $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EuAlO}_3$; (b) Transformée de Fourier inverse construite à partir des fréquences filtrées sur la transformée de Fourier correspondant aux plans (0003) de l'alumine et (200) de la pérovskite (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008).

L'observation de dislocations de misfit a également été faite dans le cas d'une interface plane parallèle au plan basal de l'alumine de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ présentant la relation d'orientation (R. Hay and Matson, 1991) :

$$\begin{aligned} & [2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [1\bar{1}0]_{\text{YAG}} \\ & (0003)_{\text{alumine}} // (112)_{\text{YAG}} \end{aligned}$$

Les interfaces $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sont également facettées à l'échelle atomique dans le cas du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - (9\%_{\text{mol}}\text{Y}_2\text{O}_3)\text{ZrO}_2$ avec pour relations d'orientation (Mazerolles *et al.*, 1986) :

$$\begin{aligned} & [01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{zircon}} \\ & (0003)_{\text{alumine}} // (020)_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

I.3.5. Propriétés mécaniques

I.3.5.1. Résistance à la rupture

Une des caractéristiques importantes de ces eutectiques à microstructure interconnectée est de présenter une grande stabilité des propriétés mécaniques en température.

La résistance en flexion 3 points à différentes températures a été étudiée pour plusieurs compositions eutectiques solidifiés au four Bridgman à 5 mm/h pour des systèmes binaires et à 30 mm/h pour des systèmes ternaires (Y. Waku *et al.*, 2002, 2005; Y. Waku and Sakuma, 2000). Les résultats sont rassemblés dans la figure I.25. Ces matériaux possèdent une contrainte à la rupture constante voire en augmentation dans le cas du composite solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ jusqu'à des températures proches de la température de fusion. Cette caractéristique est liée à la microstructure interconnectée qui ne présente pas de joint de grains, ni de phase amorphe localisée aux interfaces qui conduiraient à du glissement intergranulaire. L'ajout de zirconne permet d'augmenter considérablement la résistance à la rupture par un effet combiné de l'introduction de contraintes résiduelles et de la diminution de la taille de la microstructure.

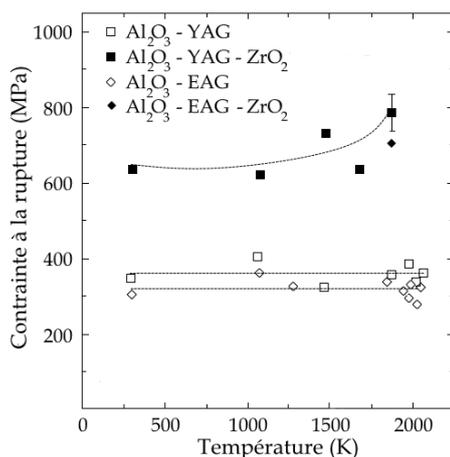


Figure I. 25 – évolution de la résistance à la flexion en température de quelques composite eutectiques solidifiés (Y. Waku *et al.*, 2002, 2005; Y. Waku and Sakuma, 2000).

La résistance à la flexion des composites eutectiques augmente avec la diminution de la taille des phases (figure I.26) du fait de la diminution de la taille du défaut critique initiant la rupture du matériau (Matson and Hecht, 1999; Pastor *et al.*, 2005).

Pour le composite fibreux $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ élaboré par EFG et LHFZ, la contrainte à la rupture en traction à température ambiante après recuit du matériau à différentes températures et pour

différentes durées reste globalement inchangée (Farmer *et al.*, 1995). En revanche, lors d'essais de traction en température, la contrainte à la rupture des composites $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ diminue à mesure que la température de l'essai augmente (Lee *et al.*, 2001; Y. Waku *et al.*, 1998b). Cette diminution est encore plus marquée pour le composite ternaire (Lee *et al.*, 2001).

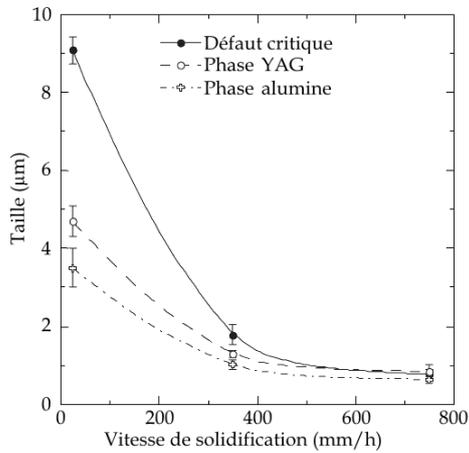


Figure I. 26 – évolution de la taille du défaut critique et de la taille des phases alumine et YAG en fonction de la vitesse de solidification du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ (Pastor *et al.*, 2005).

I.3.5.2. Comportement en fluage

La tenue en fluage des céramiques eutectiques élaborées par solidification dirigée est un autre point essentiel au vu de l'application visée. Les phases constitutives des composites eutectiques de la présente étude sont des oxydes réfractaires présentant une bonne résistance à la déformation en fluage en compression (figure I.27).

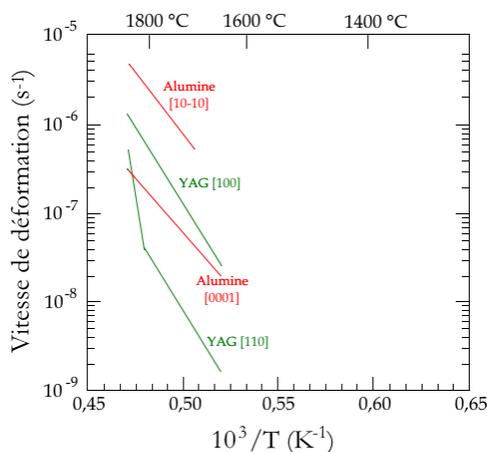


Figure I. 27 – vitesses de déformation de monocristaux d'alumine et de YAG en fluage en compression en fonction de la température et de l'axe de sollicitation sous une contrainte de 100 MPa (Corman, 1993).

La vitesse de déformation en régime quasi-stationnaire de déformation suit une loi de type Norton :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [\text{I.20}]$$

$\dot{\epsilon}$: vitesse de déformation (s^{-1}) ;

σ : contrainte (MPa) ;

n : exposant de sensibilité à la contrainte (sans dimension) ;

Q : énergie d'activation ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) ;

R : constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) ;

T : température (K).

Comme le montre la figure I.28, la résistance au fluage à haute température des composites eutectiques solidifiés $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG}$ est supérieure aux équivalents frittés du fait de l'absence de joints de grains (Y. Waku *et al.*, 1998a; Y. Waku and Sakuma, 2000). Ces deux composites présentent des résistances à la déformation similaires. Pour des composites $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ frittés, les exposants de sensibilité obtenus à 1250°C (resp. 1,8 et 2,6) sont compatibles avec un mécanisme de déformation contrôlé par des réactions aux interfaces ou du glissement aux joints de grains qui accompagnent la formation d'une phase liquide intergranulaire à haute température. Des observations en Microscopie Electronique en Transmission n'ont révélé aucune activité de dislocations ni de cavitation (French *et al.*, 1994).

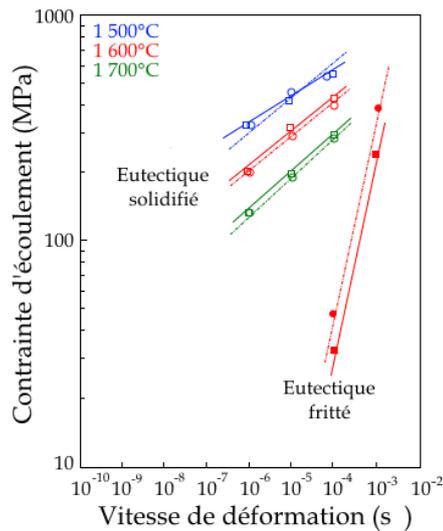


Figure I. 28 – comparaison de la déformation en fluage en compression des eutectiques solidifiés $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ (\square) et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG}$ (\circ) à 1500°C , 1600°C et 1700°C avec leur équivalent fritté à 1600°C (Nakagawa *et al.*, 2000; Y. Waku *et al.*, 1998a).

Les composites eutectiques élaborés par solidification dirigée présentent une tenue à la déformation aussi bonne, voire meilleure, que les monocristaux pour une même température (*cf.* figure I.29). De plus la vitesse de déformation dépend peu de la direction de la contrainte appliquée, contrairement à celle des monocristaux (figure I.30). Pour un composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ solidifié en four Bridgman à 5 mm/h la vitesse de déformation est légèrement plus importante lorsque la contrainte est perpendiculaire à la direction de croissance (figure I.30) (Y. Harada, Suzuki, Hirano and Waku, 2004). En revanche pour le même composite solidifié au four à image à 10 mm/h, elle ne semble pas dépendre de la direction de compression (Mazerolles *et al.*, 2011). Les conditions d'élaboration choisies sont, probablement, à l'origine de ces légères différences.

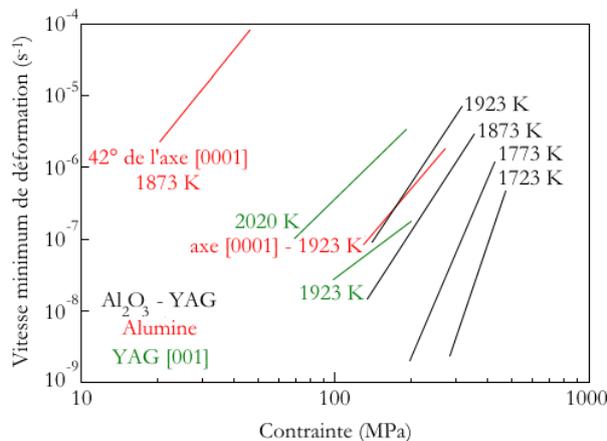
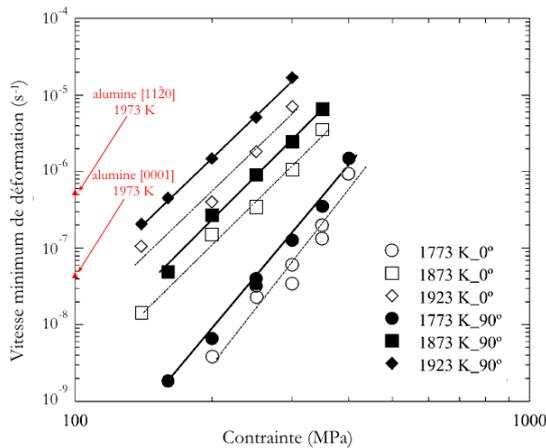


Figure I. 29 – comparaison du comportement en fluage entre le composite eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et des monocristaux d'alumine et de YAG en fonction de la contrainte (Y. Harada, Suzuki, Hirano and Waku, 2004).



| | Al ₂ O ₃ | YAG |
|------------------------------|--------------------------------|-----|
| Axe de solidification | 11 $\bar{2}$ 0 | 210 |

Figure I. 30 – vitesse minimum de déformation en fluage en compression du composite eutectique solidifié Al₂O₃ – YAG entre 1773 K et 1923 K parallèlement (0°) et perpendiculairement (90°) à l'axe de solidification (Y. Harada, Suzuki, Hirano and Waku, 2004), comparaison avec un monocristal d'alumine (Corman, 1993).

Après déformation, les composites eutectiques solidifiés présentent une activité de dislocations. L'eutectique Al₂O₃ – (c)ZrO₂ montre une résistance au fluage supérieure à celle d'un monocristal d'alumine avec la même orientation [0001]_{Alumine}, interprétée par un effet couplé d'interfaces cohérentes et de microstructure (Sayir and Farmer, 2000). La déformation est supposée contrôlée par la phase alumine et son orientation lors de la déformation favoriserait la montée de dislocations pyramidales 1/3< $\bar{1}101$ > (Yi *et al.*, 2005).

La résistance au fluage de l'eutectique Al₂O₃ – YAG est supérieure à celle de l'eutectique Al₂O₃ – (c)ZrO₂. En plus de posséder une microstructure interconnectée homogène, ce matériau contient une phase grenat qui est un des oxydes les plus résistants au fluage (Corman, 1993; Karato *et al.*, 1995). La modélisation de la déformation de cet eutectique à 1600°C montre une hétérogénéité de la déformation, celle-ci étant plus rapide dans les zones épaisses de l'alumine et les zones fines du YAG.

Le comportement en fluage de différents eutectiques binaires et ternaires dans les systèmes Al₂O₃ – T.R.₂O₃ – ZrO₂ (T.R. = Y, Er, Gd) a été étudié par sauts de contrainte entre 70 et 200 MPa et par sauts de température entre 1400°C et 1600°C (Mazerolles *et al.*, 2011; Perriere, 2008). Les composites ternaires présentent une vitesse de déformation légèrement supérieure aux composites binaires et ces derniers ont atteint une déformation maximale plus importante (10 – 15%) que les composites ternaires (<5%). Les valeurs de n et Q ont permis de mettre en évidence l'existence de deux mécanismes contrôlant la déformation pour les eutectiques contenant une phase grenat contre un seul pour ceux contenant une phase pérovskite. Les configurations des dislocations dans les composites Al₂O₃ – YAG et Al₂O₃ – GAP montrent que la microstructure interconnectée induit une redistribution de la contrainte appliquée rendant la déformation hétérogène. La phase alumine est celle qui subit en grande partie la déformation (densité de dislocations plus importante que dans le grenat ou la pérovskite) et des processus de montée contrôlée par la diffusion sont mis en jeu. Les contraintes sont localement suffisamment élevées pour activer le glissement pyramidal dans la phase alumine. Cependant, ces observations ont été réalisées sur des eutectiques déformés par sauts de contrainte ou sauts de température ne permettant pas de mettre en évidence les différents mécanismes activés pour une température et une contrainte fixée.

I.3.6. Influence de l'atmosphère (vapeur d'eau)

I.3.6.1. Microstructure

La vapeur d'eau à haute température (1500-1700°C) peut se révéler être une espèce corrosive vis-à-vis de la phase alumine aussi bien polycristalline (Fritsch *et al.*, 2006; Tai *et al.*, 1999) que monocristalline (Kronenberg *et al.*, 2000; S. Ueno *et al.*, 2004). Sous l'effet de la vapeur d'eau, l'alumine pure se décompose en hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ gazeux (Fritsch *et al.*, 2006; Opila *et al.*, 2006; Tai *et al.*, 1999) occasionnant une perte de masse.

Le composé YAG peut également être affecté par la vapeur d'eau après un traitement de 130 à 300 heures à 1200°C et 1500°C (pression totale de 1 atm, pression partielle d'eau 0,24 atm, vitesse de gaz de 100 m/s). Sa surface devient alors légèrement rugueuse accompagnée de la formation de $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ et d'hydroxyde d'aluminium (Fritsch *et al.*, 2006).

La zircone stabilisée sous forme cubique ne présente pas de variation de masse dans les mêmes conditions de corrosion, cependant la formation de zircone monoclinique, et donc une déstabilisation de la zircone, a pu être observée (Fritsch *et al.*, 2006).

En ce qui concerne les céramiques eutectiques solidifiées, les études menées sur l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ (Bahlawane *et al.*, 2000; Y. Harada *et al.*, 2003; Otsuka, Waku and Tanaka, 2005) semblent montrer une meilleure résistance à la vapeur d'eau que les céramiques polycristallines. Une diminution de la masse du matériau est observée pour une corrosion jusqu'à une centaine d'heures à 1800°C sous une atmosphère argon/eau (Bahlawane *et al.*, 2000). D'un point de vue microstructural, les interfaces sont creusées et il y a formation de facettes en surface de la phase alumine (figure I.31). Ces effets de perte de masse et de modification microstructurale s'expliquent par une décomposition de l'alumine en hydroxyde d'aluminium.

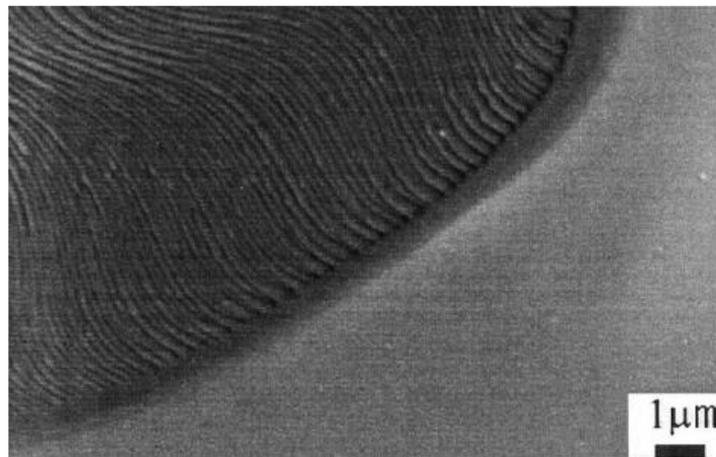


Figure I. 31 – image MEB d'une interface $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ après une corrosion de 20 heures à 1800°C. Noir : alumine, gris : YAG (Bahlawane *et al.*, 2000).

I.3.6.2. Propriété mécaniques

Le recuit de monocristaux et polycristaux d'alumine alpha entre 850°C et 1025°C en présence d'eau supercritique (pressions hydrostatiques de 1500 à 2000 MPa) conduit à la formation de deux type des défauts (Kronenberg *et al.*, 2000) :

- l'introduction inférieure à 1 p.p.m. d'hydrogène interstitiel sur une épaisseur à l'échelle du millimètre ;
- la formation d'eau moléculaire en surface, aux joints de grains et dans les fissures (jusqu'à 1600 p.p.m. d'OH).

La corrosion par la vapeur d'eau modifie les propriétés mécaniques de l'alumine. En effet, le mode de rupture passe du transgranulaire à l'intergranulaire sur l'alumine polycristalline (Kronenberg *et al.*, 2000) et il y a une diminution de la résistance en flexion (Tai *et al.*, 1999). D'un point de vue déformation en fluage-compression, l'introduction d'hydrogène dans l'alumine par l'eau supercritique sous une pression hydrostatique de 1500 MPa dans la gamme 600-1000°C modifie les micro-mécanismes de déformation avec (Lartigue-Korinek and Castaing, 2003) :

- une diminution de la densité de dislocation ;
- la décomposition des dislocations prismatiques en dislocations basales par diminution de la contrainte de Peierls pour le glissement basal ;
- des macles rhomboédriques plus larges.

Le taux d'impureté (Si, Na, Ca, Mg) a un impact sur la sensibilité de l'alumine face à la vapeur d'eau. Dans le cas d'une céramique polycristalline, la perte de masse est due à la dissolution des impuretés aux joints de grains et celle-ci augmente linéairement avec le taux d'impureté. Par ailleurs, un fort taux d'impureté (alumine 2N) conduit à une chute drastique de la résistance à la rupture en flexion du matériau après corrosion (Oda and Yoshio, 1997). Par conséquent, le taux de pureté de l'alumine utilisée dans le mélange de poudre préliminaire aux composites eutectiques est à prendre en considération.

Pour les composites eutectiques élaborés par solidification unidirectionnelle, la résistance à la rupture en flexion est globalement conservée au-delà de 300 MPa après corrosion en atmosphère humide jusqu'à 1800°C (Bahlawane *et al.*, 2000). Toutefois, une légère diminution de la résistance en flexion a été notée après une corrosion de 200 heures à 1700°C en atmosphère 50%O₂ – 50%H₂O (Otsuka, Waku, Kitagawa, *et al.*, 2005).

Une étude a porté sur le comportement en fluage en traction des composites solidifiés Al₂O₃ – YAG et Al₂O₃ – GAP en présence de vapeur d'eau (pression partielle de 0,06 à 0,6 MPa) entre 1400°C et 1600°C et sous une contrainte entre 100 et 200 MPa (Y. Harada *et al.*, 2005). La présence de vapeur d'eau :

- augmente la vitesse de déformation par rapport à celle sous air à 1500°C ;
- diminue l'énergie d'activation ;
- augmente la quantité de dislocations dans les deux phases.

I.4. Problématiques soulevées

Les céramiques à composition eutectique peuvent être élaborées avec différentes méthodes d'élaboration et pour différentes vitesses de solidification conditionnant la microstructure du matériau final. La première partie de ce manuscrit est consacrée à **l'étude de l'influence de ces deux paramètres sur la cristallographie (directions de croissance des phases et relations d'orientation cristallographiques) des composites eutectiques solidifiés (chapitre III).**

De nombreux systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ ont été étudiés (à base d'yttrium, d'erbium, de gadolinium, ...) mais de nouvelles compositions restent à explorer dans ces systèmes. Par ailleurs, des travaux menés par Fabrichnaya depuis 2009 (O. Fabrichnaya and Seifert, 2009, 2011) ont offert de nouvelles perspectives avec l'exploration de nouveaux systèmes ternaires et quaternaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}(1)_2\text{O}_3 - \text{T.R.}(2)_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Un autre objectif de ces travaux de thèse est la **définition de nouvelles compositions eutectiques à partir des systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (chapitre III).**

Les propriétés en température des composites eutectiques solidifiés supérieures à celles des oxydes frittés sont probablement corrélées à la nature des interfaces très cohésives qui mettent en présence des phases en relation d'épitaxie. Afin de mieux comprendre le rôle de ces interfaces au niveau de la stabilité de la microstructure et de la conservation des propriétés mécaniques, nous avons entrepris **d'étudier la structure de ces interfaces à l'échelle atomique (chapitre IV).**

Les études de la déformation en fluage en compression sur les composites eutectiques solidifiés $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}\text{AG} (- \text{ZrO}_2)$ (T.R. = Y, Er) et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.}\text{AP} (- \text{ZrO}_2)$ (T. = Gd) ont donné de premières informations sur les différents mécanismes de déformation (Perriere, 2008). Sur la base de ces travaux, de nouveaux essais ont été réalisés afin **d'étudier en Microscopie Electronique en Transmission, donc à une échelle locale, les mécanismes de déformations des composites eutectiques ternaires pour différents couples température / contrainte (chapitre V).**

La résistance à la corrosion par la vapeur d'eau est un point essentiel pour les matériaux destinés aux applications thermo-structurales dans l'aéronautique. Diverses données existent sur des monocristaux, des composites eutectiques frittés et des composites eutectiques solidifiés binaires. Dans ce manuscrit, ces connaissances seront complétées par **l'étude de la corrosion par la vapeur d'eau des composites eutectiques solidifiés ternaires (chapitre VI).**

Chapitre II

Techniques expérimentales

II.1. Elaboration des céramiques eutectiques par solidification dirigée

Comme nous l'avons précisé au chapitre I, il existe diverses méthodes de solidification directionnelle. Ces techniques, dédiées à la croissance de monocristaux, peuvent être adaptées à la croissance de céramiques eutectiques. Ce paragraphe présente plus en détail trois méthodes de solidification dirigée utilisées dans le cadre du projet CiNATRA pour l'élaboration des composites eutectiques qui ont été étudiés au cours de ces travaux.

II.1.1. La méthode du four à concentration de rayonnements

Les élaborations réalisées à l'ICMPE ont été effectuées avec un four à concentration de rayonnement (four à image « FIM »). Les différentes étapes détaillées par la suite conduisent à l'obtention de barreaux cylindriques d'environ $7 \times 30 \text{ mm}^2$ (cf. figure II.1).

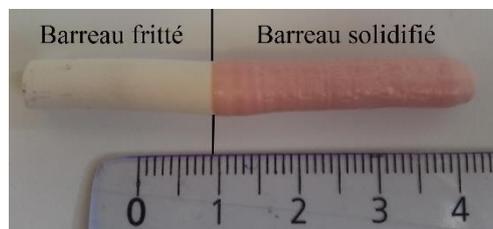


Figure II. 1 – barreau eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{ZrO}_2$ solidifié au four à image.

II.1.1.1. Préparation du mélange de poudres

Dans un premier temps, les poudres d'oxyde sont pesées avec une balance de précision à 10^{-4} g ML104/01 (Mettler Toledo, Suisse) puis mélangées en proportions adéquates afin d'obtenir la composition eutectique visée. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des poudres utilisées, toutes de pureté 3N. Dans le cas de la poudre d'oxyde de samarium, une étape préliminaire de déshydratation dans un four à moufle P300 (Nabertherm, Allemagne) est nécessaire. En effet, certains sesquioxydes de terre rare (La, Nd, Sm) s'hydratent lorsqu'ils sont exposés à l'air. L'hydratation maximale est atteinte pour une durée allant de 24 heures pour La_2O_3 jusqu'à 9 mois pour Sm_2O_3 (Bernal *et al.*, 1987). La poudre d'oxyde de samarium utilisée est hydratée à hauteur de $12\%_{\text{mass}}$ et un traitement thermique de 24 heures à 700°C permet de la déshydrater. Le mélange de poudres est ensuite agité mécaniquement à sec dans un agitateur Turbula T2C (WAB, Suisse) lors de plusieurs cycles pour une durée totale d'au moins 10 heures afin d'homogénéiser le mélange.

| Oxyde | Variété cristallographique | Fournisseur |
|--------------------------------|----------------------------|-------------------|
| $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Rhomboédrique | Baikowski |
| Y_2O_3 | Cubique | Reacton |
| Er_2O_3 | Cubique | Rhône Poulenc |
| Sm_2O_3 | Monoclinique | Rhône Poulenc |
| ZrO_2 | Monoclinique | Desmarquest & Cie |

Tableau II. 1 – récapitulatif des poudres d'oxydes utilisées.

II.1.1.2. Préparation des préformes de barreau frittés

Le mélange de poudres est introduit dans des tubes en latex de 100 x 12 mm² destinés au pressage isostatique à froid. Ces tubes sont scellés dans un sachet en plastique sous vide afin de les protéger du fluide de compression. Le pressage a été réalisé à 1500 bars pendant 2 min sur deux types de presse : une presse à eau (Autoclave, France) à l'ICMPE ou une presse à huile (ACB – Gec Alstom, France) à l'ONERA.

Nous obtenons ainsi des barreaux de composition eutectiques cylindriques de 50 x 6 mm². Cette mise en forme est suivie d'une étape de frittage à 1400°C pendant 10 heures afin de densifier les barreaux et d'en faciliter la manipulation avant l'opération de solidification dirigée.

II.1.1.3. La solidification dirigée

Les barreaux pressés sont mis en place pour l'étape de fusion/solidification dirigée dans un four à concentration de rayonnements schématisé sur la figure II.2. Ce procédé est basé sur la focalisation des rayons lumineux issus d'une ampoule au xénon 6 kW via un jeu de deux miroirs paraboliques. Deux barreaux frittés sont placés de part et d'autre du foyer du second miroir. La focalisation de la lumière en ce point induit une augmentation locale de la température permettant d'atteindre la mise en fusion de la matière. Les deux barreaux sont alors mis en contact en ce point créant une zone fondue flottante. Le barreau solidifié final est obtenu par la translation verticale de l'ensemble : le barreau fritté supérieur alimente en matière la zone fondue et le barreau solidifié croît sur le barreau inférieur (barreau fritté ou germe). Ces deux parties sont mises en rotation en sens contraire afin d'homogénéiser la température et stabiliser la zone fondue. La translation et la rotation des barreaux sont contrôlées par des têtes de tirage équipées avec des moteurs pas à pas et dont la vitesse est imposée et régulée par un contrôleur (Cyberstar, France). La vitesse de translation imposée par le contrôleur correspond directement à la vitesse de croissance des phases. Les matériaux ont été élaborés à des vitesses comprises entre 3 et 20 mm/h.

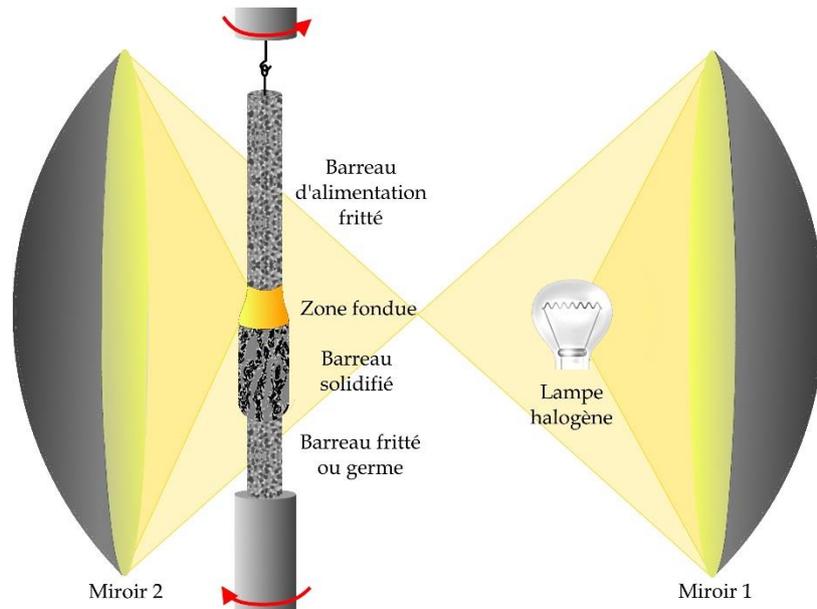


Figure II. 2 – schéma de principe du four à image.

II.1.2. Autres méthodes d'élaboration

II.1.2.1. La technique EFG

La technique EFG (Edge Defined Film-fed Growth) est une technique dérivée de la méthode Czochralski. La solidification eutectique se fait à partir d'un bain fondu sous atmosphère neutre (argon). Le mélange de poudres à la composition eutectique est placé dans un creuset en molybdène et l'enceinte du four est chauffée par induction couplée sur des suscepteurs en graphite afin de fondre la matière. Une filière est plongée dans le bain fondu et le liquide va monter par capillarité dans celle-ci jusqu'à venir au contact d'un germe eutectique solidifié. La solidification se fait par translation contrôlée du germe vers le haut. L'utilisation d'une filière au lieu d'un creuset (comme dans le cas de la solidification Bridgman) permet de diminuer les contraintes rencontrées par la céramique lors du refroidissement. Un schéma de la méthode d'élaboration est présenté en figure II.3.

Cette technique employée chez RSA Le Rubis (Jarrie, France) a permis d'élaborer le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ à partir de lopins de même composition fournis par le CTIC (Limoges, France) qui ont été préalablement concassés. Cet eutectique a été solidifié à des vitesses comprises entre 0,1 et 0,3 mm/min (soit entre 6 et 18 mm/h).

Cette méthode a été pressentie pour un développement industriel d'aubes de turbine en céramique eutectique dans le cadre du projet CiNATRA et son adaptation à l'élaboration de composites céramiques eutectiques a fait l'objet d'un travail de thèse (Carroz, 2016).

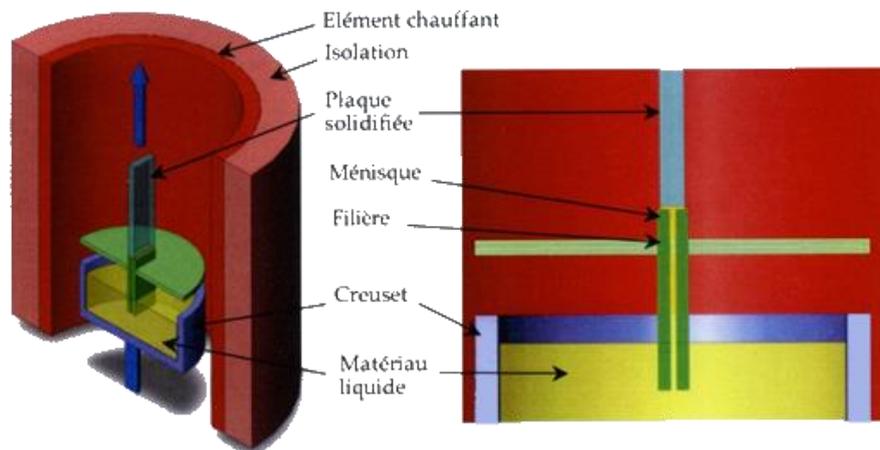


Figure II. 3 – schéma de principe de l'EFG.

II.1.2.2. La technique Micro-Pulling Down

La technique Micro-Pulling Down (μ PD) schématisée en figure II.4 utilise également un bain fondu contenu dans un creuset en iridium chauffé par induction. Ce creuset est troué en son centre et relié à un capillaire de 5 mm de diamètre par lequel passe le liquide. Celui-ci vient au contact d'un germe eutectique solidifié de 3 mm de diamètre et la solidification s'opère par translation vers le bas du germe. Le creuset est entouré par un tube en alumine afin d'isoler le système et le procédé est effectué en atmosphère neutre (argon). Le ménisque est observé avec une caméra CCD à travers un trou dans la céramique isolante et dans le support en iridium sur lequel repose le creuset et qui joue aussi le rôle d'organe de chauffage (« after-heater ») du matériau solidifié en croissance. Le matériau final peut prendre la forme de barreaux cylindriques ou de plaques.

Cette technique employée à l'ILM (Villeurbanne, France) et également utilisée au cours du projet CiNATRA a permis d'élaborer le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ à partir de lopins fournis par le CTTC de Limoges avec une vitesse de solidification comprise entre 0,1 et 1 mm/min (soit entre 6 et 60 mm/h).

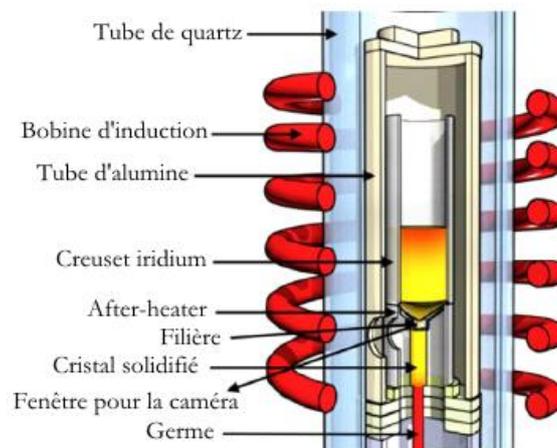


Figure II. 4 – schéma de principe du Micro-Pulling Down (Benamara et al., 2015).

Les principales caractéristiques pour les trois méthodes employées sont regroupées dans le tableau II.2.

| | Dimensions des échantillons | Gradient thermique longitudinal (°C/cm) | Vitesse de solidification (mm/h) |
|------------|-----------------------------|---|----------------------------------|
| FIM | 7 x 30 mm | > 200 | 3 – 20 |
| EFG | 3 x 30 x 100 mm | 180 | 6 – 18 |
| μPD | 5 x 75 mm | 170 | 6 – 60 |

Tableau II. 2 – caractéristiques associés aux méthodes d'élaboration utilisées.

II.2. Etudes structurales et microstructurales

II.2.1. Etudes radiocristallographiques par Diffraction des Rayons X

La méthode de solidification dirigée conduit, dans des conditions propices, à des céramiques eutectiques texturées constituées de deux ou trois phases monocristallines. L'analyse par diffraction des rayons X sur échantillons massifs permet de déterminer la nature cristallographique du matériau et de mettre en évidence leur texturation. Le broyage d'un prélèvement du barreau permet de déterminer les paramètres de maille des différentes phases cristallines en présence.

Les composites eutectiques sont des matériaux texturés dont les diffractogrammes sur échantillon massif sont caractérisés par des exaltations de raies particulières par rapport aux autres. Dans le cas des eutectiques solidifiés au four à image, le matériau présente un caractère monocristallin dans le cœur du barreau tandis qu'en périphérie il présente un caractère polycristallin du fait de la présence d'un gradient thermique radial dans l'échantillon. Pour déterminer les directions privilégiées de croissance dans le cœur du barreau, il faut effectuer une comparaison de l'intensité des raies entre un échantillon à l'état massif coupé perpendiculairement à la direction de croissance du barreau et le même échantillon réduit en poudre. Les raies associées à l'échantillon massif ayant une intensité plus importante que celles correspondant à l'échantillon de poudre correspondent aux familles de plans majoritairement parallèles à la surface analysée de l'échantillon. Il faut cependant prendre des précautions quant à la mise en œuvre de l'essai puisqu'un écart de quelques degrés suffit à exalter des raies autres que celles associées aux directions de croissance des phases. Les résultats obtenus par la Diffraction des Rayons X doivent alors être corrélés par des analyses EBSD ou en Microscopie Electronique en Transmission.

Les diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre PanAnalytical X'Pert Pro muni d'un goniomètre $\theta/2\theta$. L'appareil est équipé d'une source de rayons X avec une anticathode de cobalt (1,78897 Å). Deux types de paramètres d'acquisition ont été utilisés :

- 40 kV – 30 mA – $20^\circ \rightarrow 120^\circ$ – $0,016^\circ/\text{pas}$ – 30 s/pas pour l'analyse de la texturation des barreaux ;
- 40 kV – 30 mA – $20^\circ \rightarrow 120^\circ$ – $0,016^\circ/\text{pas}$ – 150 s/pas pour l'analyse des paramètres de maille.

Le traitement des diffractogrammes a été effectué grâce au logiciel EVA DiffPlus et les calculs de paramètres de maille sur échantillons en poudre par la méthode Rietveld au moyen du logiciel FullProf Suite 2007.

II.2.2. Etudes microstructurales en MEB

Les matériaux ont été observés en Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'étudier la morphologie, la taille et l'homogénéité de la microstructure. Une étude complémentaire par spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) a permis de déterminer la répartition des éléments dans les phases.

Le microscope utilisé est un Merlin (Zeiss, Allemagne) équipé d'une source à émission de champs Schottky et d'un détecteur EDS (Oxford Instrument, Royaume-Unis). Les images ont été acquises avec une tension d'accélération de 15 kV et un courant de 500 pA. Concernant les études de la corrosion par la vapeur d'eau, le microscope utilisé est le Zeiss Gemini DMS 982 de l'ONERA à 10 kV.

Les images ont été réalisées principalement en électrons rétrodiffusés (BSE) afin de mettre en évidence les contrastes chimiques puisque ce mode de contraste est principalement sensible au numéro atomique des différents éléments. Nous pouvons ainsi mettre en évidence les différentes phases formées. Les images en électrons secondaires donnent une information topologique et ont été par exemple utilisées pour observer l'attaque des eutectiques solidifiés par la vapeur d'eau en température.

Préalablement aux observations, les barreaux eutectiques ont été découpés perpendiculairement ou parallèlement à la direction de solidification à la scie diamantée avec une micro-tronçonneuse Isomet (Buehler, USA). Les échantillons, pouvant être enrobés à froid dans une résine, ont ensuite été polis au disque ou à la pâte diamantée jusqu'à la granulométrie 3 μm . Ces matériaux étant mauvais conducteurs, il a été nécessaire de réaliser un dépôt métallique (Pt, Pt/Pd) de quelques nanomètres avec un métalliseur Cressington afin d'évacuer les charges dues à l'irradiation par le faisceau d'électrons.

II.2.3. Etudes cristallographiques en MEB

En complément de l'étude de la texturation des eutectiques solidifiés par DRX, une étude en EBSD (Electron Backscattered Diffraction) associée au MEB a été réalisée.

Cette technique repose sur l'analyse de clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés. Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, certains électrons rétrodiffusés sont diffractés sur les plans cristallins en condition de Bragg. La diffraction s'effectue suivant des cônes très ouverts, qui en interagissant avec le détecteur forment des bandes dont la ligne centrale correspond à la projection du plan diffractant sur l'écran. Ainsi, est constitué sur un écran phosphorescent un diagramme de diffraction qui est filmé par une caméra CCD et qui permet de connaître l'orientation du point analysé. L'échantillon est incliné à 70° afin de maximiser le nombre d'électrons diffractés collectés sur le détecteur (*cf.* figure II.5). Ceci permet d'avoir un recoupement des informations à une échelle globale sur la microstructure et la cristallographie des phases. Avec cette technique, il est possible d'étudier :

- les orientations cristallographiques des phases ;
- l'homogénéité cristallographique de l'échantillon ;
- les relations d'orientation entre les phases.

L'ensemble des données peut être représenté de trois manières différentes :

- en cartographie (phases, indice de qualité du cliché de diffraction, orientation cristallographique, etc.) qui permet de corréler l'information souhaitée avec la microstructure ;
- en histogrammes (désorientation des phases, taille de grains, etc.) ;
- en figures de pôle (distribution statistique des plans et directions cristallographiques, texture, etc.) qui permettent entre autre de mettre en évidence les relations d'orientation entre les phases.

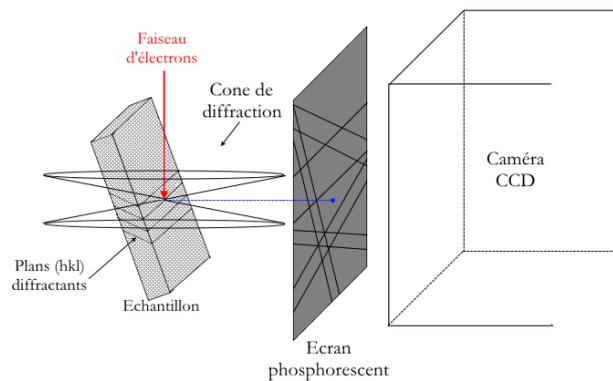


Figure II. 5 – schéma de principe de l'EBSD.

L'obtention de résultats interprétables par cette technique nécessite une préparation d'échantillons particulièrement soignée afin d'obtenir des clichés de diffraction bien définis en résolution. Pour y parvenir, les échantillons ont subi une préparation identique à ceux destinés aux analyses microstructurales en MEB avec une étape supplémentaire de polissage à la silice colloïdale (OP-S Struers, Danemark). Un dépôt est également nécessaire afin d'évacuer les charges, cependant, dans ce cas, il est nécessaire qu'il s'agisse de carbone qui est non cristallin afin de ne pas modifier le signal.

Les analyses ont été effectuées sur le microscope Zeiss Merlin avec une tension d'accélération de 20kV et un courant entre 1 et 1,5 nA par l'intermédiaire du détecteur Nordlys de la société Oxford Instrument. L'acquisition des données a été réalisée avec le logiciel AZtec d'Oxford Instrument. Quelques caractéristiques de cartographies sont réunies dans le tableau II.3. Le post-traitement des données a été effectué avec le logiciel HKL CHANNEL 5 d'Oxford Instrument regroupant les logiciels Mambo pour la construction de cartographies et Tango pour la construction des figures de pôle.

| Dimensions | Pas | Temps d'exposition | Temps d'acquisition |
|------------|-------------------|--------------------|---------------------|
| 2100x1800 | 0,2 μm | 48,8 ms | 52h |
| 1000x750 | 0,2 μm | 73,2 ms | 15h |

Tableau II. 3 – paramètres d'acquisition des cartographies EBSD.

II.2.4. Etudes en Microscopie Electronique en Transmission (MET)

Des études MET en mode conventionnel (contraste de diffraction) et en haute résolution (contraste de phases) ont été menées sur différentes compositions eutectiques brutes d'élaboration et après déformation en fluage afin :

- de déterminer les relations d'orientation cristallographique entre les phases ;
- d'étudier la structure des interfaces des matériaux bruts d'élaboration et leur évolution après déformation ;
- d'étudier les mécanismes de déformation en fluage.

II.2.4.1. Préparation des lames minces

Les lames minces ont été obtenues à partir d'échantillons (barreaux bruts d'élaboration ou éprouvettes de fluage) coupés perpendiculairement à la direction de croissance des phases. La découpe est effectuée à la scie diamantée afin d'obtenir un parallélépipède d'environ $2 \times 2 \times 0,7 \text{ mm}^3$. Les défauts de découpe sont ensuite éliminés à l'aide d'une rectifieuse Discoplan-TS (Struers). Ces ébauches de lame sont alors polies mécaniquement à la tripode automatique Techprep (Allied, USA). La première face est polie avec des disques diamantés ayant une granulométrie de $30 \mu\text{m}$ jusqu'à $0,5 \mu\text{m}$ de telle sorte que les deux faces de la lame soient parallèles et que l'épaisseur atteigne environ $200 \mu\text{m}$. Puis, la seconde face est polie jusqu'au disque $6 \mu\text{m}$ avec les deux faces de la lame parallèles, l'épaisseur de lame étant d'environ $35 \mu\text{m}$. A partir du disque $3 \mu\text{m}$ jusqu'au disque $0,5 \mu\text{m}$, la lame est polie en formant un angle de $0,2^\circ$ par rapport à la première face de la lame. A la fin du polissage, le coin le plus fin présente une épaisseur de quelques micromètres. La lame est ensuite collée sur une rondelle de cuivre de 3 mm de diamètre. La dernière étape consiste en un amincissement ionique au PIPS « Precision Ion Polishing System » model 691 (Gatan, USA). La lame est d'abord amincie avec un faisceau de 3 keV en énergie, ce qui correspond à une faible énergie, jusqu'à ce qu'un trou se forme. Ensuite, une finition est réalisée en baissant progressivement l'énergie jusqu'à $0,5 \text{ keV}$. L'amincissement ionique à faible énergie permet de limiter les dégâts d'irradiation sur la lame mince de façon à avoir une meilleure stabilité de celle-ci sous le faisceau électronique du MET.

Un dépôt de carbone avec un évaporateur Edwards permet d'évacuer les charges électrostatiques amenées par le faisceau électronique. Le dépôt de quelques nanomètres est suffisamment épais pour bien évacuer les charges et suffisamment fin pour ne pas dégrader la qualité de l'image, ce qui est primordial en haute résolution.

II.2.4.2. Equipement

Les études conventionnelles ont été réalisées sur un microscope 2000 EX (JEOL, Japon). Les objectifs sont multiples :

- étudier les relations d'orientations entre les différentes phases ;
- étudier la nature des macles et sous-joints présents dans les phases ;
- identifier les vecteurs de Burgers des dislocations.

Les études en Haute Résolution ont été réalisées sur deux microscopes :

- le TOPCON ABT 002B de l'ICMPE ;

- le JEOL ARM 200 F équipé d'un correcteur d'aberration sphérique du laboratoire MPQ (Université Paris Diderot) dans le cadre de projets METSA.

Les objectifs sont d'étudier la structure et les défauts des interfaces à l'échelle atomique.

En complément des études MET en haute résolution conventionnelle, une étude en HAADF (High-Angle Annular Dark Field) a été réalisée avec un microscope à balayage en transmission TITAN (FEI, USA). Cette technique permet de distinguer les colonnes atomiques selon le numéro atomique.

Les caractéristiques des différents microscopes utilisés sont réunies dans le tableau II.4.

| | JEOL 2000 EX | TOPCON 002B | JEOL ARM 200 F | FEI TITAN G2 CUBED 60-300 |
|--|-------------------------|-------------------------|---------------------------|--|
| Tension d'accélération | 200 kV | 200 kV | 200 kV | 300 kV |
| Source d'électrons | Filament W | Pointe LaB ₆ | Cold-FEG | FEG |
| Résolution ponctuelle | 0,25 nm | 0,18 nm | 0,075 nm | Point \leq 0,2 nm STEM \leq 0,07 nm |
| Angle d'inclinaison de la platine goniométrique | $\pm 60^\circ$ | $\pm 10^\circ$ | $\pm 25^\circ$ | $\pm 41^\circ$ |

Tableau II. 4 – caractéristiques principales des microscopes électroniques en transmission utilisés.

II.2.4.3. Principe

II.3.4.3.1. MET conventionnelle

La microscopie électronique en transmission conventionnelle a été utilisée pour l'imagerie des défauts (dislocations, fautes d'empilement, ...). La formation des images se fait en condition "deux ondes" : le cristal est orienté de manière à n'avoir qu'une seule famille de plans (hkl) en position de Bragg. Il est possible de distinguer trois modes de formation d'image : le champ clair, le champ sombre et le champ faible.

En fond clair (figure II.6-a), le diaphragme objectif est centré sur le faisceau transmis.

En fond sombre (figure II.6-b), le diaphragme est centré sur un faisceau diffracté. Pour ce faire, le faisceau incident est incliné de telle sorte que le faisceau diffracté souhaité soit placé selon l'axe optique de la lentille objectif. Les zones qui diffractent apparaissent en clair tandis que le reste est éteint.

Le champ faible est basé sur la technique du champ sombre mais le cristal est écarté de la position de Bragg. Ceci permet de ne faire diffracter que les plans proches de la dislocation où le champ de déformation est important et donc d'affiner le contraste des dislocations.

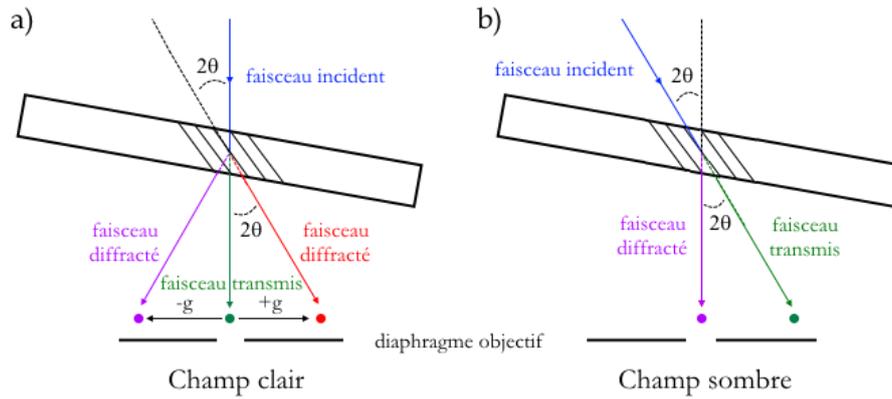


Figure II. 6 – imagerie MET champ clair (a) et champ sombre (b).

Les directions des vecteurs de Burgers \vec{b} des dislocations ont été déterminées en cherchant des conditions d'extinction $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$. Ainsi, la détermination d'au moins deux vecteurs de diffraction \vec{g}_1 et \vec{g}_2 respectant ce critère permet de déterminer le vecteur de Burgers d'une dislocation.

II.3.4.3.2. MET en haute résolution (METHR)

La microscopie électronique à haute résolution est un outil parfaitement adapté à l'observation directe à l'échelle des distances interatomiques tout en conservant l'information en diffraction de manière locale c'est à dire fournissant à la fois des informations sur la structure et la nature du matériau.

L'aberration sphérique, caractérisée par un coefficient d'aberration sphérique C_s , est le principal défaut de la lentille objectif. Le point focal de la lentille n'est pas le même lorsque l'on s'éloigne de l'axe optique (figure II.7). Ainsi, l'image d'un point de l'objet est étalée dans un disque de moindre confusion. De ce fait, la résolution ponctuelle est limitée par le recouvrement de disques de moindre confusion issus de points de l'objet trop rapprochés. Les microscopes haute résolution actuels tels que le JEOL ARM 200 F permettent de corriger ce type d'aberration et d'obtenir une résolution ultime inférieure à 0,1 nm. Une telle résolution est nécessaire par exemple pour l'alumine où les distances projetées Al – O en axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ont une longueur de 86 pm.

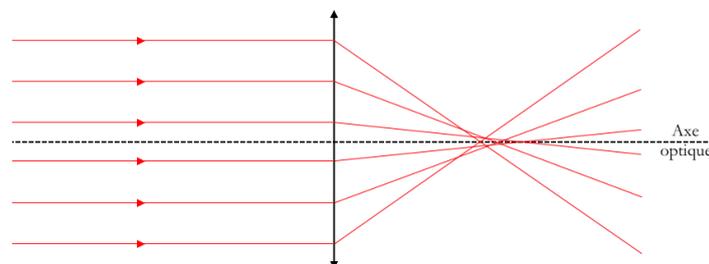


Figure II. 7 – schéma de l'aberration de sphéricité d'une lentille.

Pour les microscopes non corrigés en aberration sphérique, les conditions optimales pour l'analyse du contraste d'une phase correspondent à une sous focalisation dite de Scherzer

(équation [II.1]) qui correspond au minimum de confusion et pour laquelle les atomes apparaissent en noir (figure II.8).

$$\Delta z_{\text{Scherzer}} = -1,2\sqrt{\lambda C_s} \quad [\text{II.1}]$$

Avec : λ la longueur d'onde du faisceau électronique

C_s le coefficient d'aberration sphérique de la lentille objectif

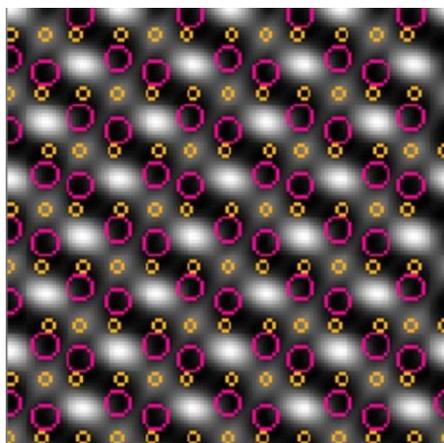


Figure II. 8 – simulation du contraste dans l'alumine $[2\bar{1}\bar{1}0]$ à la défocalisation de Scherzer ($\Delta z = -14 \text{ nm}$, $e = 8 \text{ nm}$) pour le TOPCON 0002B (jaune : O, rose : Al).

L'aberration chromatique dégrade également la qualité de l'image bien que ce soit dans une moindre mesure. Ce défaut est dû au fait que le faisceau d'électrons est polychromatique. Les électrons les plus lents sont plus facilement déviés et donc convergent plus rapidement que les autres électrons. Ceci se traduit par la formation d'un disque dans le plan image (disque d'Airy) au lieu d'un point. Cette aberration peut provenir d'une instabilité de la haute tension ou d'une dispersion d'énergie liée à la source d'électrons.

L'échantillon est illuminé en amont par une onde plane monochromatique. Le signal en sortie d'échantillon dit « fonction d'onde » peut être décrit comme une modulation d'amplitude et de phase. Cependant, il y a une altération de l'information par les défauts du système optique qui sont pris en compte sous la forme d'une fonction de transfert. Les amplitudes complexes diffractées sont modifiées à la fois pour la phase et pour l'amplitude par le transfert instrumental. Ainsi l'information récupérée prend la forme d'un produit de convolution entre la fonction d'onde et la fonction de transfert. En faisant varier la distance focale de la lentille objectif de manière à venir placer le plan image de cette lentille dans le plan d'interférence, il y a formation d'une image du réseau cristallin.

La correspondance entre la donnée expérimentale (image obtenue) et la structure de la zone analysée n'est pas biunivoque. Si à un échantillon donné correspond effectivement une seule image pour des conditions expérimentales données, plusieurs modèles structuraux sont possibles pour rendre compte d'une image expérimentale. Il est donc nécessaire de faire des simulations pour relier le contraste de l'image (points blancs) à la structure. La méthode choisie est la simulation *multislice* avec le logiciel MacTEMPAS. Le cristal d'épaisseur donnée est découpé en N tranches perpendiculaires à la direction d'observation, chaque tranche étant suffisamment mince pour être considéré comme un objet de phase. Le potentiel de chaque tranche est remplacé par un potentiel projeté en deux dimensions. Pour chaque tranche, la modification de la phase de l'onde incidente par l'interaction rayonnement – matière est calculé et la fonction d'onde résultante est propagée jusqu'à la tranche suivante. Ce processus est répété jusqu'à atteindre l'épaisseur de l'échantillon.

La défocalisation de l'objet est un point essentiel. Contrairement à l'imagerie conventionnelle, il existe une large gamme de défocalisation pour laquelle l'image reste parfaitement nette et avec une résolution égale. Cependant, le contraste de l'image varie fortement avec la valeur de la défocalisation, pouvant même s'inverser si bien que cela peut rendre difficile la comparaison de l'image réelle avec un contraste simulé. Une variation similaire du contraste de l'image existe également en fonction de l'épaisseur de l'objet. L'épaisseur de la lame et la défocalisation ne sont pas connues précisément. Par conséquent, des séries de simulation en faisant varier ces deux paramètres sont comparées à des séries focales réelles (séries d'images prises à différentes focalisations) afin de déterminer ces paramètres et donc de remonter à la structure.

Enfin, une légère désorientation de l'axe de zone peut également modifier de manière significative le contraste. Le logiciel MacTEMPAS permet d'imposer un léger écart entre le faisceau et l'axe de zone et d'observer ainsi directement l'effet de la désorientation sur le contraste.

L'imagerie haute résolution permet l'étude de la structure des interfaces. La distribution de dislocations de misfit peut être visualisée grâce à l'analyse géométrique des phases (analyse GPA). Pour un vecteur de diffraction g donné sur le spectre de puissance, l'image de frange de réseau associée est donnée par :

$$A_g \cos(2\pi g \cdot r + P_g) \quad [\text{II.2}]$$

Avec A_g : amplitude de la sinusoïde correspondant aux franges ;

r : position sur l'image

P_g : phase.

La phase est reliée au déplacement $u(r)$ par l'équation II.3 :

$$P_g(r) = -2\pi g \cdot u(r) \quad [\text{II.3}]$$

Le gradient de phase permet de localiser les discontinuités associées à une dislocation.

II.3.4.3.3. Le champ noir annulaire à grand angle (STEM – HAADF)

Le champ noir annulaire à grand angle utilise une illumination convergente et permet de mettre en évidence les différences de numéro atomique entre les éléments. En effet, l'intensité de l'image est proportionnelle à Z^v avec $1,6 < v < 1,9$ d'où l'emploi du terme « imagerie de contraste de numéro atomique Z » (Hartel *et al.*, 1996). Les électrons ayant traversé la lame mince sont collectés sur un détecteur annulaire qui exclut le faisceau transmis d'où le nom de « champ noir ». Par ailleurs, le détecteur intègre des angles de diffusion suffisamment grands pour exclure les principaux faisceaux diffractés d'où l'expression « grand angle ». La figure II.9 montre le schéma de principe du STEM – HAADF. Ce type d'analyse repose sur la diffusion incohérente, de ce fait l'intensité sur l'image est la somme des intensités provenant des atomes de l'échantillon. L'incohérence provient dans un premier temps de la géométrie même du système (Nellist and Pennycook, 1999). L'autre source d'incohérence est la diffusion thermique liée aux vibrations thermique des atomes. L'intensité diffusée est divisée en une partie cohérente (conservation de la longueur d'onde) et une partie incohérente résultant d'une interaction électron/phonon liée aux vibrations atomiques. La partie incohérente s'accroît aux grands angles et il existe un angle de diffusion limite au-delà duquel la diffusion incohérente l'emporte sur la diffusion cohérente (Esnouf, 2011).

Afin de négliger la diffraction, source de cohérence, par rapport à la diffusion il est nécessaire de placer le détecteur à distance des zones de diffraction intense c'est-à-dire entre les zones de Laue d'ordre 0 et d'ordre 1. Le contraste en HAADF ne dépend ni de l'épaisseur de la lame

mince ni de la défocalisation contrairement à la haute résolution. Dans le cas où le détecteur recouvre la zone de Laue d'ordre 1, des effets cristallographiques de canalisation peuvent apparaître faisant varier le contraste en fonction de l'épaisseur ou de la défocalisation et pouvant aller jusqu'à une inversion de contraste comme l'imagerie haute résolution conventionnelle (Z. L. Wang and Cowley, 1989). La correction des aberrations sphériques est essentielle dans le cas du STEM-HAADF afin :

- d'augmenter l'angle de convergence α du faisceau incident ;
- diminuer la taille de sonde (et donc augmenter la résolution spatiale) pour un angle α donné ;
- augmenter le courant (et donc augmenter le rapport signal sur bruit qui est intrinsèquement faible).

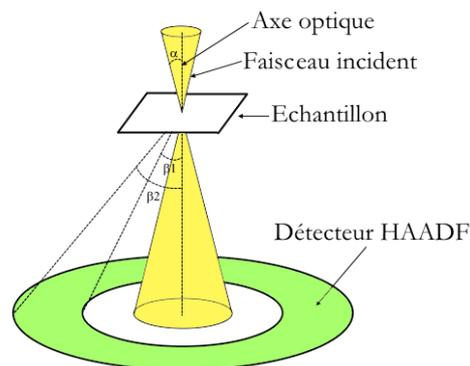


Figure II. 9 – principe de l'analyse HAADF.

II.3. Etude des propriétés mécaniques

II.3.1. Dureté et ténacité

La dureté des céramiques eutectiques a été étudiée grâce à la technique de la micro-indentation Vickers. Le dispositif utilisé est un microduromètre FM700 (Future-tech, Japon) équipé d'une pointe diamantée de forme pyramidale permettant d'indenter sous une charge de 1 à 2 000 gf. Les dimensions de l'empreinte de l'indenteur donnent accès à la dureté Vickers du matériau (équation [II.4]) et les longueurs de fissures générées en pointe sont corrélées à la ténacité du matériau grâce à la formule d'Evans et Charles (équation [II.5]) établie pour les fissures de Palmqvist. Cette méthode peut conduire à une mauvaise estimation de la ténacité réelle du matériau puisque le mode de rupture et le champ de contrainte appliqué sont mal définis. Néanmoins, elle permet d'avoir une évaluation relative de la ténacité des différentes compositions eutectiques.

$$H_v = 18,19 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad [\text{II.4}]$$

P la charge appliquée par l'indent (gf) ;
d la diagonale de l'empreinte (μm).

$$K = 0,012E^{0,4}P^{0,6}a^{-0,7} \left(\frac{c}{a} \right)^{-1/2} \quad [\text{II.5}]$$

E le module de Young du matériau (MPa) ;
a la demi-diagonale de l'empreinte (μm) ;
c la longueur de la fissure à partir du centre de l'indent (μm).

Les empreintes ont été effectuées sur des échantillons découpés à la micro-tronçonneuse et polis à la pâte diamantée jusqu'à la granulométrie 3 μm . Les indentations ont été faites sous une charge de 1000 g_f pendant 15 secondes et les mesures ont été effectuées en Microscopie Electronique Balayage sur au moins 10 indents valides. Les valeurs de module de Young des phases isolées utilisées ont été prises dans la littérature et sont réunies en annexe 1.

II.3.2. Déformation à haute température

L'étude de la déformation plastique en température de ces matériaux est essentielle au vue de l'application thermostructurale visée. Les essais ont été effectués par compression sous air à 1450°C et 1550°C sous des contraintes de 100 et 200 MPa.

II.3.2.1. Dispositif

Le dispositif (*cf.* figure II.10), développé au CNRS (Gervais *et al.*, 1978), est constitué d'un four muni de 4 résistances chauffantes au chromite de lanthane (n°1) contrôlé par un régulateur Eurotherm. Deux thermocouples sont utilisés, l'un permettant la régulation thermique du four (n°2) et l'autre permettant de mesurer la température à proximité de l'échantillon (n°17). Le dispositif de compression est composé de deux pistons en alumine frittée (n°7 et 9). Le piston inférieur est relié à deux bras de levier multiplicateurs de charge (l'un x10 correspondant au numéro 5 l'autre x3 correspondant au numéro 6) permettant de mettre l'éprouvette (n°12) en compression par le bas. La hauteur du piston inférieur est réglable par l'intermédiaire d'une vis sans fin (n°8). Afin de préserver le plus longtemps possible les pistons, deux monocristaux d'alumine orientés suivant l'axe \vec{c} (orientation pour laquelle l'alumine présente la meilleure résistance à la déformation) sont insérés dans le montage en compression (n°10 et 11). De plus, des pastilles eutectiques de section intermédiaire entre les dimensions de l'éprouvette et le diamètre des monocristaux sont insérées afin de répartir la charge sur les monocristaux et ainsi éviter leur indentation (n°13 et 14). Les dimensions des pastilles sont telles que l'on peut négliger leur déformation par rapport à celle de l'éprouvette. La mesure du déplacement se fait par un capteur de déplacement LVDT (n°15) relié à un afficheur TESAMODUL (TESA, Suisse) relié à une tige en alumine frittée en contact avec le piston inférieur (n°16). Deux circuits de refroidissement (n°3 et 4) permettent d'isoler thermiquement les pièces situées en partie haute et basse du four. L'ensemble des données (température de régulation, température du four, données du capteur de déplacement) est collecté par une centrale d'acquisition Agilent 34790A.

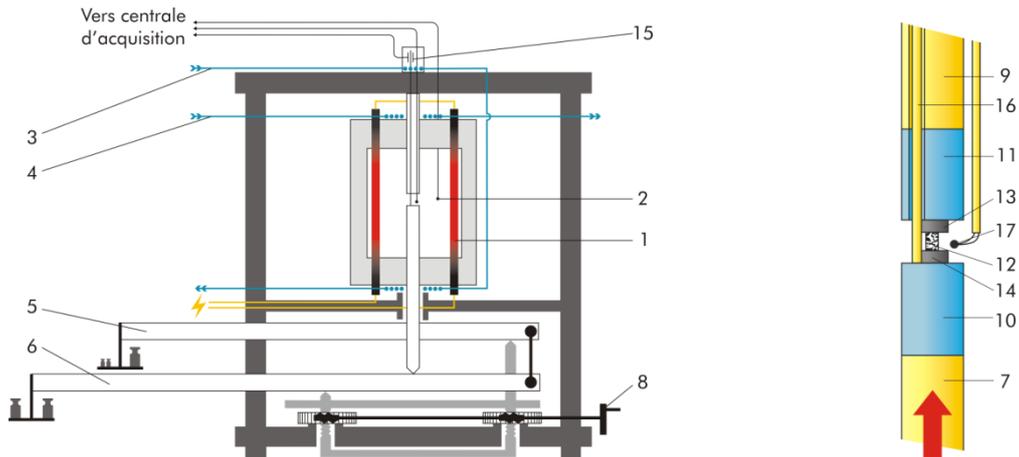


Figure II. 10 – description de la machine de fluage (Perriere, 2008).

II.3.2.2. Préparation des éprouvettes de fluage

Les éprouvettes de fluage sont des parallélépipèdes de dimensions $2,5 \times 2,5 \times 5,5 \text{ mm}^3$ découpées à la micro-tronçonneuse. Les dimensions choisies conduisent à un élancement (rapport hauteur sur largeur) légèrement supérieur à 2 qui permet de minimiser les frictions au centre de l'éprouvette et de s'affranchir du phénomène de flambage lors des essais. Les faces latérales sont rectifiées à la meule diamantée Discoplan-TS puis polies au disque diamanté de granulométrie $30 \mu\text{m}$ à la tripode automatique pour s'assurer de leur parallélisme et de leur intégrité. Les faces en compression sont quant à elles polies avec des disques diamantés jusqu'à la granulométrie $1 \mu\text{m}$.

II.3.2.3. Méthodologie et mesures effectuées

Lors de l'essai, le capteur de déplacement transmet une valeur de tension à la centrale d'acquisition, qui après étalonnage de l'appareil renvoie à un déplacement qui correspond à la variation de longueur de l'éprouvette en fonction du temps. L'ensemble des données permet donc de déterminer la déformation vraie ϵ_{vraie} via la formule [II.6]. Il est alors possible de déterminer la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ de l'éprouvette en calculant en tous points la pente de la courbe $\epsilon_{\text{vraie}}=f(t)$.

$$\epsilon_{\text{vraie}} = \int_{l_0}^l \frac{1}{l} dl = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) = \ln\left(1 + \frac{\Delta l}{l_0}\right) \quad [\text{II.6}]$$

l_0 la longueur initiale de l'éprouvette ;

l la longueur de l'éprouvette à l'instant t de la déformation ;

Δl la variation de longueur de l'éprouvette.

La courbe $\epsilon_{\text{vraie}}=f(t)$ peut se diviser en trois étapes (cf. figure II.11). La première étape est le stade primaire (stade I) caractérisé par une diminution rapide de la vitesse de déformation. La seconde étape est le stade secondaire (stade II) pour lequel la vitesse de déformation est constante. Enfin, dans le stade tertiaire (stade III) la vitesse de déformation augmente jusqu'à la ruine du matériau. Lors de la mise en charge de l'éprouvette de fluage, il y a un saut élastique inférieur à 1%. Les analyses en MET ont été effectuées sur des éprouvettes déformées en stade secondaire.

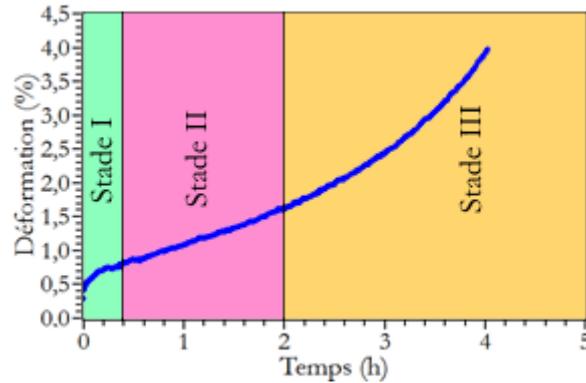


Figure II. 11 – courbe présentant les trois stades de déformation pour le composite eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ déformé à $1450^\circ C$ sous une contrainte de 200 MPa.

L'exposant de sensibilité à la contrainte n et l'énergie d'activation Q , associés la loi de Norton (cf. équation I.21) sont caractéristiques du ou des mécanisme(s) de déformation activé(s). Expérimentalement, la détermination de ces deux paramètres se fait par l'intermédiaire de deux types d'essais :

- par saut de contrainte à température constante pour déterminer n ;
- par saut de température à contrainte constante pour déterminer Q .

Les exposants de sensibilité à la contrainte et les énergies d'activation associés au fluage des eutectiques $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ et $Al_2O_3 - ErAG - ZrO_2$ ont été calculés (Perrière, 2008). De ce fait, ce type d'étude n'a pas été réitéré pour les matériaux et seuls des essais à contrainte et température fixes ont été menés afin d'étudier les mécanismes de déformation en Microscopie Electronique en Transmission. Des essais de saut de contrainte et saut de température ont cependant été réalisés sur les nouvelles compositions élaborées afin d'obtenir une comparaison avec les autres eutectiques.

Essais par sauts de contrainte

Les essais par saut de contrainte ont été réalisés à $1450^\circ C$ sous des charges de 70, 100, 140 et 200 MPa. Le choix de ces contraintes est justifié par l'objectif de conserver un intervalle régulier de contrainte en respectant la relation [II.7]. Les essais sont similaires à ceux réalisés par Perrière (Perrière, 2008).

$$\ln(\sigma_{i+1}) - \ln(\sigma_i) = \text{constante} \quad [II.7]$$

L'essai démarre avec l'application de la contrainte de 70 MPa. Lorsque le stade secondaire est établi, la contrainte supérieure de 100 MPa est appliquée conduisant à une modification immédiate des conditions de déformation. Cette procédure est renouvelée jusqu'à atteindre la contrainte de 200 MPa. Une fois le stade secondaire atteint pour cette contrainte, la même procédure est effectuée en décharge jusqu'à retourner à une contrainte de 70 MPa. Ainsi, entre deux contraintes σ_i et σ_{i+1} , la vitesse de déformation vaut :

$$\sigma_i : \dot{\epsilon}_i = A \times \sigma_i^n \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [II.8]$$

$$\sigma_{i+1} : \dot{\epsilon}_{i+1} = A \times \sigma_{i+1}^n \times \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad [II.9]$$

L'exposant de sensibilité à la contrainte entre ces deux contraintes vaut alors:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_{i+1}}{\dot{\varepsilon}_i}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_{i+1}}{\sigma_i}\right)} \quad [\text{II.10}]$$

Au cours de la déformation, les faces en compression augmentent de surface via la formule [II.11]. Ainsi, le calcul de la charge à appliquer lors d'un saut de contrainte doit tenir compte de cette évolution.

$$\frac{\Delta S}{S} = -2\nu\varepsilon \quad [\text{II.11}]$$

Avec ν le coefficient de Poisson du matériau. En se basant sur les coefficient de Poisson des phases pures (Peña *et al.*, 2006), une valeur de 0,27 a été retenue dans le cas du composite eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ en utilisant un modèle de Voigt.

Pour déterminer l'exposant de sensibilité à la contrainte, il faut tout d'abord calculer la déformation vraie de l'éprouvette en fonction du temps. La courbe $\varepsilon_{\text{vraie}} = f(t)$ est lissée et la vitesse de déformation est calculée toutes les 300 secondes afin de s'affranchir du bruit. La vitesse de déformation est ensuite représentée en fonction de la déformation et c'est cette courbe qui permet le calcul de n . Ce calcul doit être effectué à taux de déformation équivalent pour s'affranchir de l'influence du taux de déformation sur la vitesse (*cf.* figure II.12). Considérons un saut entre deux contraintes σ_1 et σ_2 pour un taux de déformation ε_1 . A l'issue du palier de contrainte σ_1 , la vitesse de déformation à l'état stationnaire est $\dot{\varepsilon}_{\text{II}}(\sigma_1, \varepsilon_1, T)$. De même, à l'issue du palier de contrainte σ_2 , la vitesse de déformation à l'état stationnaire est $\dot{\varepsilon}_{\text{II}}(\sigma_2, \varepsilon_2, T)$. Le calcul de n devant être effectué à déformation équivalente, l'évolution de la vitesse de déformation en stade secondaire du palier de contrainte σ_2 est extrapolée jusqu'au taux de déformation ε_1 conduisant à la vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_{\text{II}}(\sigma_2, \varepsilon_1, T)$. Ainsi, en se basant sur l'équation [II.12] l'exposant de sensibilité à la contrainte vaut :

$$n' = \frac{\ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}_{\text{II}}(\sigma_2, \varepsilon_1, T)}{\dot{\varepsilon}_{\text{II}}(\sigma_1, \varepsilon_1, T)}\right)}{\ln\left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1}\right)} \quad [\text{II.12}]$$

Cette procédure permet de calculer un exposant de sensibilité à la contrainte apparent instantané n' caractéristique du couple de contrainte choisi et du taux de déformation au moment du saut. La procédure par saut de contrainte en charge et en décharge permet de calculer n entre deux mêmes contraintes mais pour deux taux de déformation différents. De cette manière, il est possible d'apprécier si cet exposant évolue avec le taux de déformation. Dans le cas des études précédentes dans le laboratoire, il n'y a pas eu d'évolution notable de n' avec le taux de déformation ce qui permet de conclure que l'exposant de sensibilité à la contrainte est indépendant du taux de déformation et donc que $n' = n$ (Perriere, 2008).

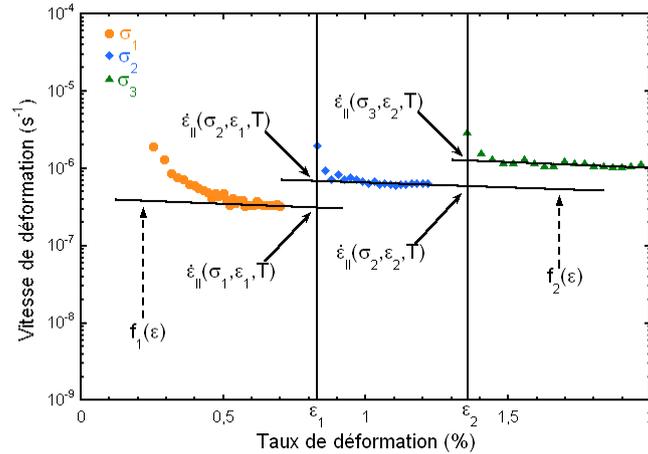


Figure II. 12 – détermination de l'exposant de sensibilité à la contrainte au moment d'un saut de contrainte (Perriere, 2008).

Essais par sauts de température

Les essais par saut de température ont été réalisés sous une contrainte de 70 MPa pour des températures de 1450°C, 1490°C et 1530°C. Comme dans le cas des essais par saut de contrainte, le choix des températures correspond à un intervalle régulier suivant la relation [II.13] (Perriere, 2008).

$$\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i} = \text{constante} \quad [\text{II.13}]$$

De la même manière qu'en saut de contrainte, lorsque le stade secondaire de déformation est atteint pour une température donnée, la température supérieure est imposée. Cependant, le changement de condition de déformation n'est pas instantané puisque la vitesse de chauffe du four ne peut excéder 300°C/h ce qui fait que le changement de température prend une quinzaine de minutes. Ici aussi, le saut de température est effectué en chauffe puis au refroidissement pour étudier l'influence du taux de déformation sur l'énergie d'activation. Entre deux sauts de température T_i et T_{i+1} , la vitesse de déformation s'exprime de la façon suivant :

$$T_i : \dot{\epsilon}_i = A \times \sigma^n \times \exp\left(-\frac{Q}{RT_i}\right) \quad [\text{II.14}]$$

$$T_{i+1} : \dot{\epsilon}_{i+1} = A \times \sigma^n \times \exp\left(-\frac{Q}{RT_{i+1}}\right) \quad [\text{II.15}]$$

Ainsi la relation, l'énergie d'activation entre ces deux températures vaut :

$$Q = -R \frac{\ln\left(\frac{\dot{\epsilon}_{i+1}}{\dot{\epsilon}_i}\right)}{\frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i}} \quad [\text{II.16}]$$

La procédure pour le calcul de l'énergie d'activation est similaire à celle employée pour le calcul des exposants de sensibilité à la contrainte. Le paramètre Q a été calculé pour un même taux de déformation mais cette fois-ci entre deux températures de fluages différentes et sous la même contrainte par l'intermédiaire de la formule [II.14].

II.4. Etude de la corrosion humide en température

Une autre donnée essentielle par rapport à l'application thermo-structurale visée des céramiques eutectiques est leur résistance à la corrosion par la vapeur d'eau en température. La vapeur d'eau est un des produits de combustion formés par le moteur et celle-ci pourrait interagir avec le matériau occasionnant une modification de la structure ou de la chimie en surface et une diminution des propriétés mécaniques.

II.4.1. Dispositif

Le dispositif de corrosion par la vapeur d'eau (cf. figures II.13 et II.14), développé à l'ONERA, est constitué d'un four tubulaire vertical PYROX (France) avec une résistance en chromite de lanthane permettant d'atteindre une température maximale de 1 750°C. L'air et l'eau sont introduits simultanément dans un tube central qui mène jusqu'à un plateau destiné à l'évaporation de l'eau résiduelle. Un thermocouple permettant de mesurer la température jusqu'au plateau est intégré et les échantillons sont suspendus à des fils de platine sous le plateau. Le débit d'air comprimé est régulé par un débitmètre massique jusqu'à 10 L/min et l'enrichissement en vapeur d'eau est assuré par un distributeur ISMATEC (Allemagne) à piston rotatif avec régulateur digital permettant de réguler un débit de quelques $\mu\text{l}/\text{min}$ à quelques ml/min . Un étalonnage de température préalable avec prise en compte des débits mais sans la vapeur d'eau a permis d'établir qu'il existe une zone isotherme d'environ 20 mm au centre du four.

II.4.2. Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes sont des parallélépipèdes de dimensions approchant $3 \times 5 \times 20 \text{ mm}^3$ découpées à la micro-tronçonneuse dont l'ensemble des faces ont été polies au disque diamanté jusqu'à la granulométrie $0,5 \mu\text{m}$. Afin de suspendre les éprouvettes dans le four, deux encoches ont été réalisées sur l'extrémité haute de l'éprouvette afin d'y faire passer un fil de platine.

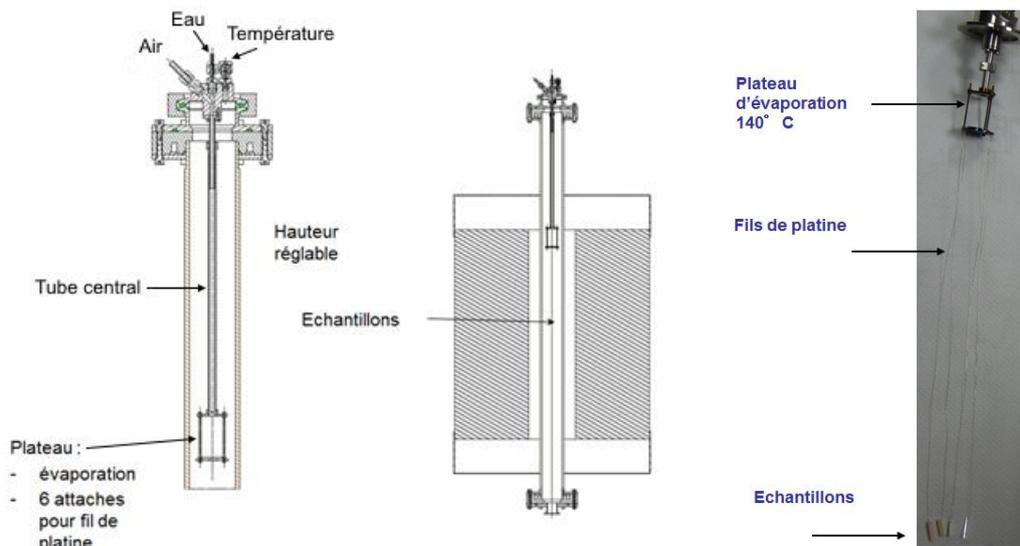




Figure II. 14 – Vue d'ensemble du four de corrosion.

II.5. Analyse de la chimie de surface

Les essais de corrosion par la vapeur d'eau entraînent des modifications de la surface des éprouvettes. Au cours de ces travaux, deux aspects ont été traités. Dans un premier temps, l'évolution de la morphologie de surface des éprouvettes a été caractérisée en Microscopie Electronique à Balayage en électrons secondaires. Dans un second temps, l'évolution de la chimie de surface des éprouvettes a été investiguée en spectrométrie photoélectronique X (XPS).

II.5.1. Principe de l'analyse XPS

La technique XPS est fréquemment utilisée pour l'étude la chimie de surface d'un matériau du point de vue de la composition chimique et de celui des liaisons chimiques. L'analyse XPS est basée sur un effet photoélectrique consécutif à l'ionisation de l'échantillon par des photons X d'énergie $h\nu$. Lors de l'interaction des photons avec l'atome, une partie de l'énergie reçue est utilisée pour rompre les liaisons : c'est l'énergie de liaison E_l . Le reste de l'énergie est transféré à l'électron sous forme d'énergie cinétique (E_c). Les électrons ayant une énergie cinétique suffisante sont éjectés de la matière et sont récoltés sur un détecteur et comptés en fonction de leur énergie cinétique. L'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par la matière permet alors de remonter aux énergies de liaisons qui sont caractéristiques des atomes émetteurs et des liaisons chimiques grâce à la loi de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - W - E_{cin} \quad [II.17]$$

Avec W le travail de sortie, c'est-à-dire l'énergie nécessaire pour franchir la frontière matériau/vide.

Les spectres ainsi obtenus montrent la distribution énergétique des photoélectrons. Tous les éléments à partir du lithium peuvent être analysés. Selon l'énergie des photons incidents, les électrons éjectés proviennent de niveaux plus ou moins profonds. La profondeur d'échappement des photoélectrons est de l'ordre de la dizaine d'angström, l'information spectrométrique ne provient donc que d'une couche superficielle d'épaisseur correspondante. En se rapportant à la position des pics des éléments purs (témoins), la mesure du déplacement du pic, dit déplacement chimique apporte des informations sur les états de liaison (degré d'oxydation des métaux, coordination, etc.). Les atomes ionisés peuvent retourner à l'état fondamental selon deux processus complémentaires :

- L'émission d'électrons Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion.
- La fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe là aussi comble la vacance laissée par le photoélectron, cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

Ces deux types d'émission n'ont pas été exploités ici.

II.5.2. Dispositif

Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre K-alpha (Thermo Scientific, USA) avec un vide de 10^{-9} mbar muni d'une source $K\alpha$ d'aluminium (1486,54 eV) donnant un faisceau de rayons X monochromatique avec une taille de spot de 400 μm . Afin de déterminer l'épaisseur d'une éventuelle couche de surface, plusieurs décapages ioniques d'une seconde ont été effectués, correspondant à une épaisseur d'environ 1 nm retirée par passage.

Chapitre III

Elaboration, études structurales et microstructurales de céramiques à composition eutectique solidifiées

Le projet ANR CiNATRA, dans le cadre duquel s'est déroulé ce travail de thèse, a donné lieu à l'utilisation, selon les partenaires, de différentes méthodes de solidification dirigée pour l'élaboration des composites eutectiques. En lien avec ces travaux, la première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'influence de deux paramètres clefs de la solidification sur les caractéristiques microstructurales et cristallographiques des composites $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.AG} - \text{ZrO}_2$ (T.R. = Y, Er). Il s'agit d'une part du gradient thermique propre à l'équipement utilisé et d'autre part de la vitesse de croissance.

Par ailleurs, la mise en œuvre plus aisée du four à image comparé aux méthodes Bridgman ou EFG, a permis d'effectuer une recherche exploratoire vers de nouvelles compositions eutectiques présentant une microstructure interconnectée et aux performances mécaniques comparables aux compositions déjà étudiées. Cet aspect sera traité dans la seconde partie de ce chapitre.

III.1. Paramètres influençant la solidification des composites eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.AG} - \text{ZrO}_2$

III.1.1. Présentation des composites eutectiques solidifiés $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.AG} - \text{ZrO}_2$ (TR = Y, Er)

L'étude de l'influence des paramètres de solidification sur les caractéristiques structurales et microstructurales des eutectiques a été menée sur deux composites ternaires associant les phases alumine, grenat et zircon.

Le premier composite dit « AYZ 65/16/19 » est obtenu à partir d'un mélange constitué de 65%_{mol} d'alumine alpha, 16%_{mol} d'oxyde d'yttrium Y_2O_3 et 19%_{mol} de zircon monoclinique (*cf.* annexe 5 figure A5-1). La microstructure de cet eutectique solidifié au four à image à 10 mm/h est de type « Chinese Script » (figure III.1-a). Un fort allongement de la microstructure est observé le long de la direction de solidification du barreau comme le montre l'observation en coupe longitudinale présentée sur la figure III.1-b. Les analyses EDS regroupées en figure III.2 indiquent que la phase en noir correspond à la phase alumine, en gris à la phase grenat $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) et celle en blanc à la zircon stabilisée à l'yttrium.

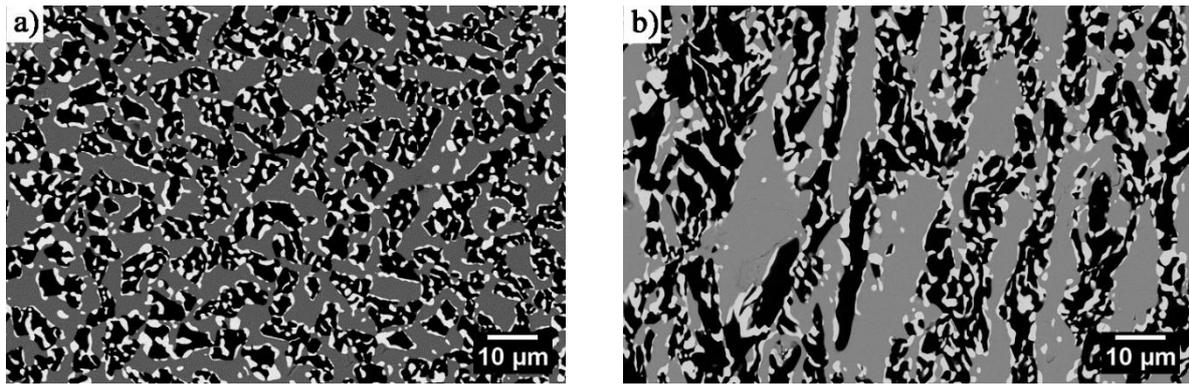
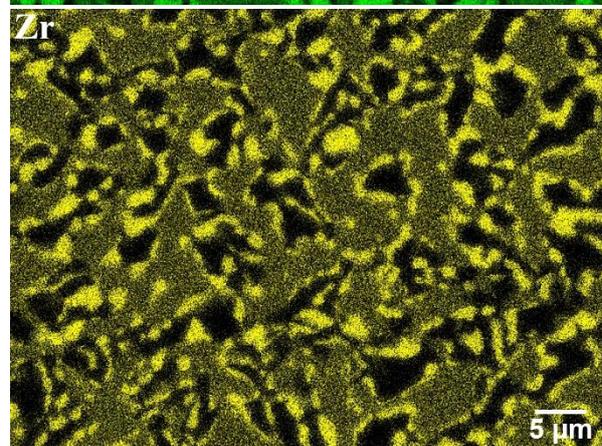
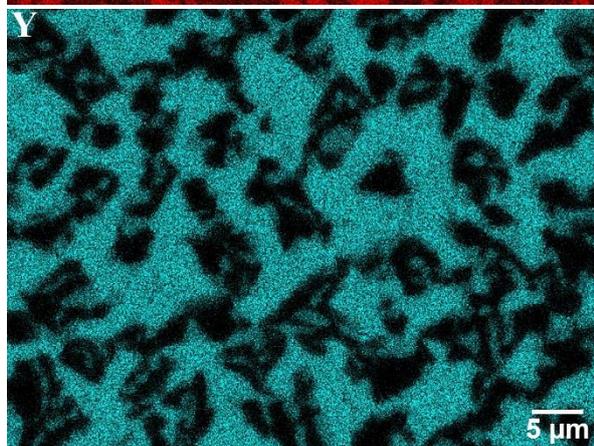
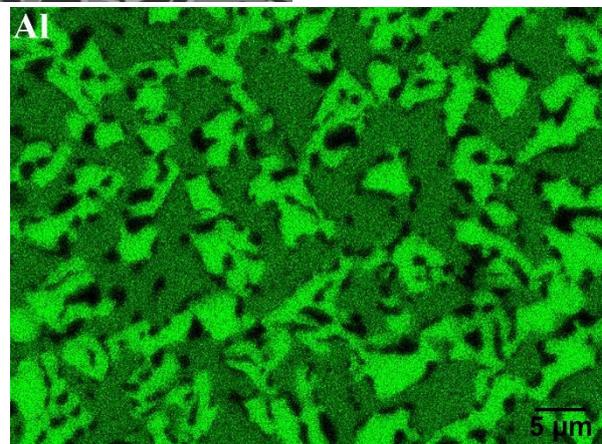
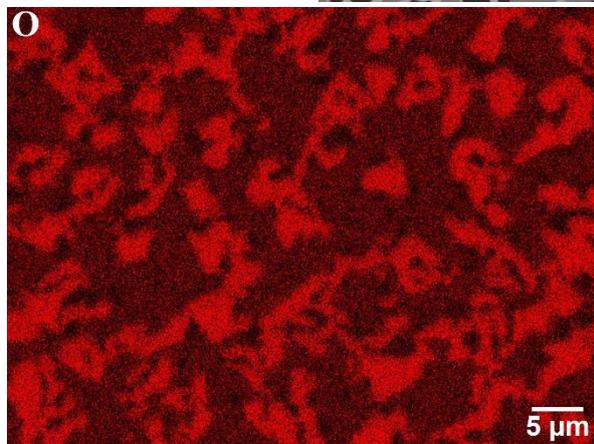
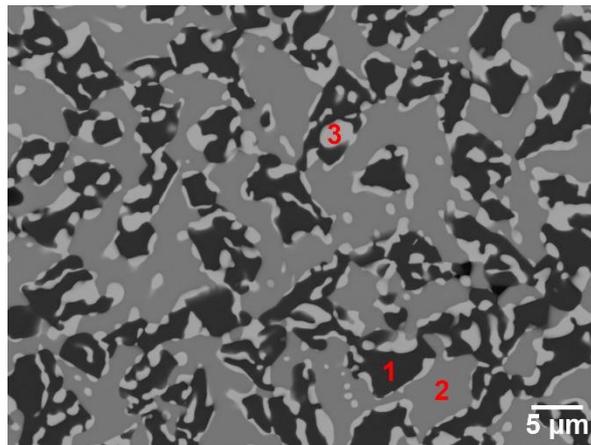


Figure III. 1 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du composite eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h : a) coupe perpendiculaire à la direction de croissance ; b) coupe parallèle à la direction de croissance.



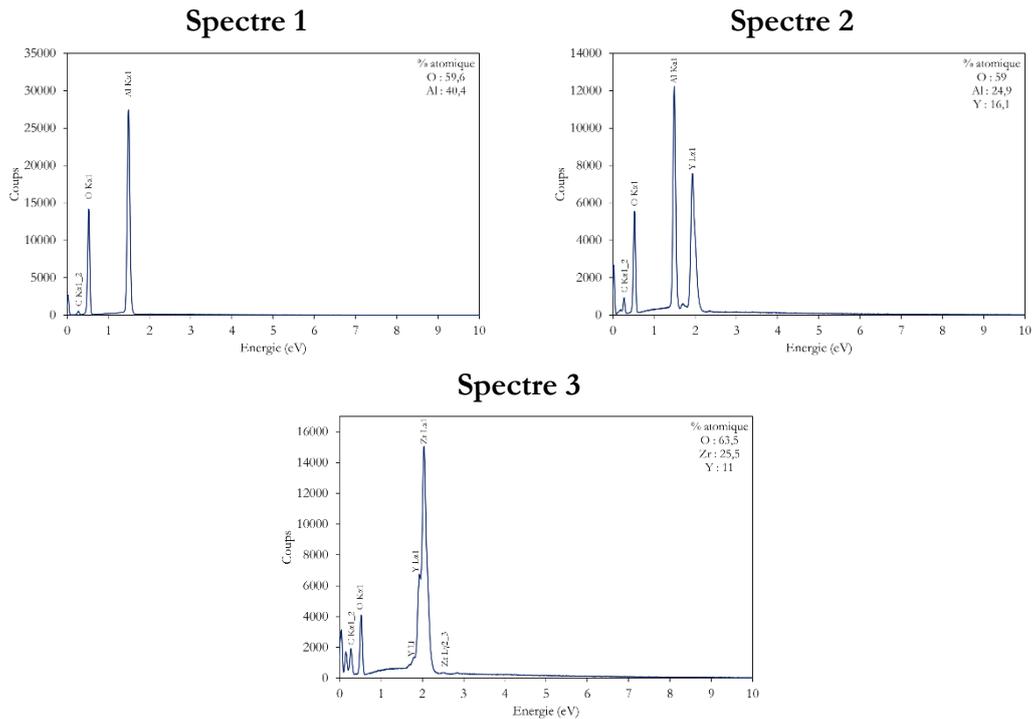


Figure III. 2 – Analyses EDS du composite eutectique AYZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h au four à image.

Le second composite, « AEZ 65/16/19 », est obtenu à partir d'un mélange constitué de 65%_{mol} d'alumine, 16%_{mol} d'oxyde d'erbium Er₂O₃ et 19%_{mol} de zircon (cf. annexe 5 figure A5-2). La microstructure de ce composite solidifié au four à image à 10 mm/h est présentée en figure III.3. Comme précédemment, la phase en noir correspond à l'alumine, en gris au grenat Er₃Al₅O₁₂ (ErAG) et en blanc à la zircon (figure III.4). La microstructure apparaît avoir un caractère moins interconnecté que pour le composite AYZ 65/16/19 avec une très faible continuité de la phase grenat dans la section transversale. Sa morphologie se rapproche d'un aspect appelé « geometrical pattern » bien que la phase grenat soit moins parallélépipédique (figure III.3-a). Dans ce cas, il y a également un fort allongement de la microstructure le long de la direction de croissance du barreau (figure III.3-b).

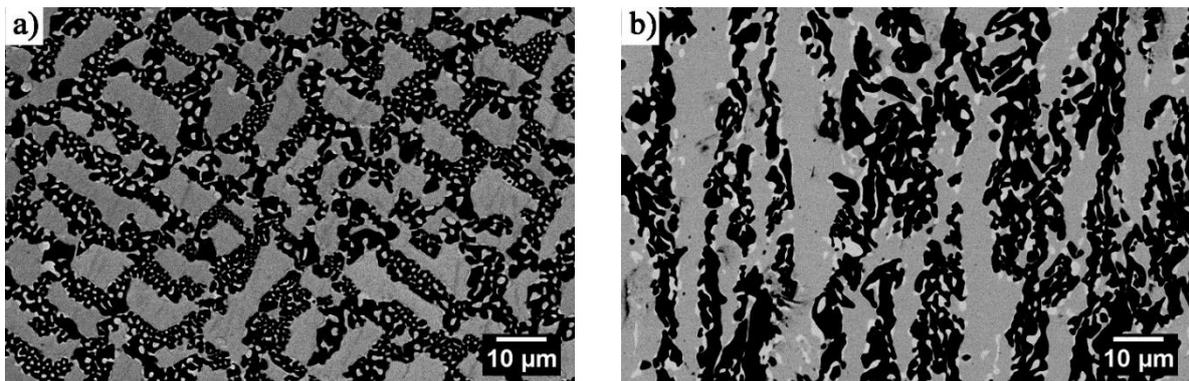
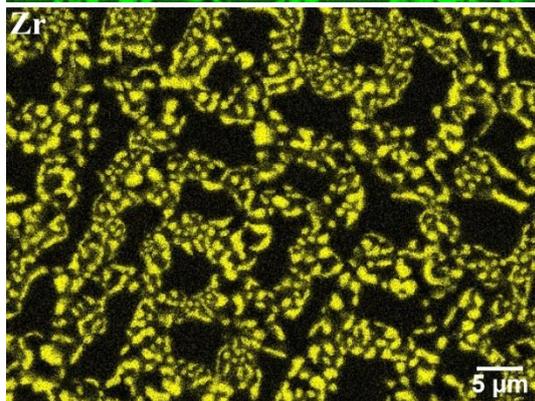
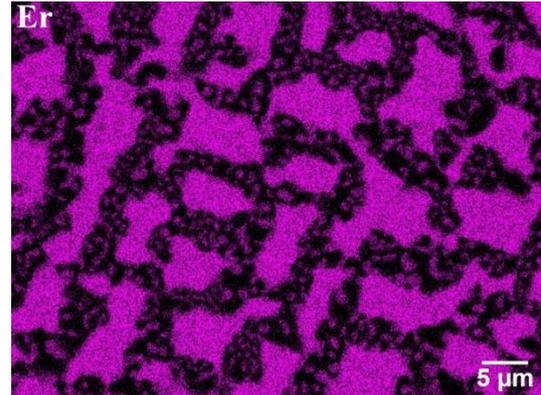
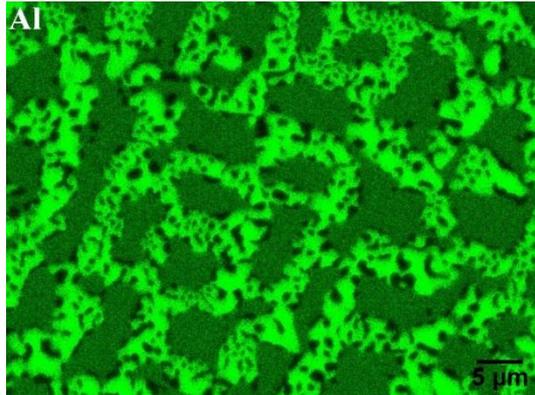
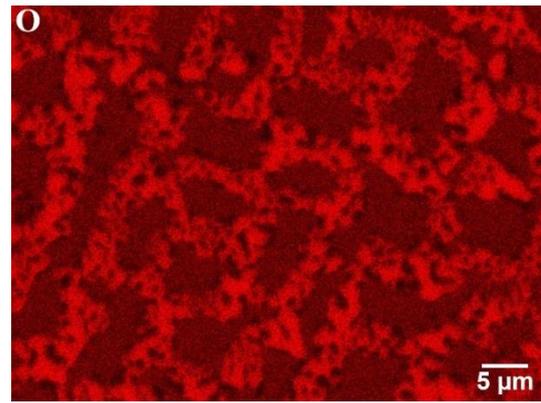
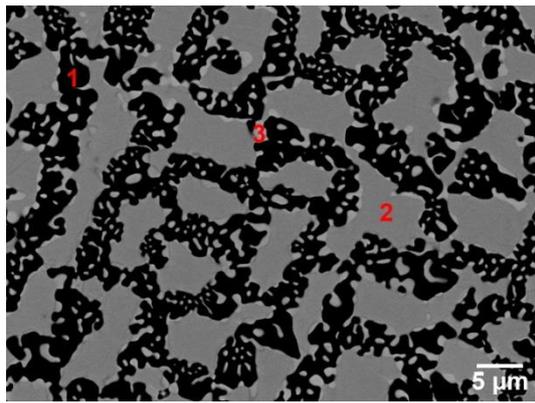
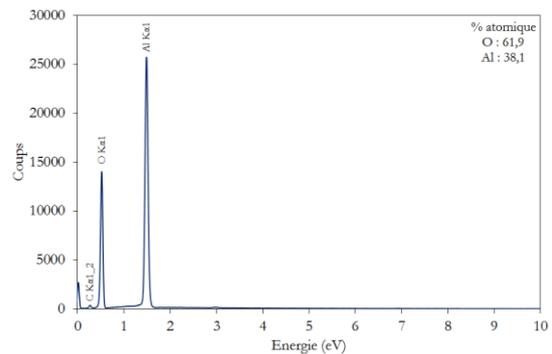


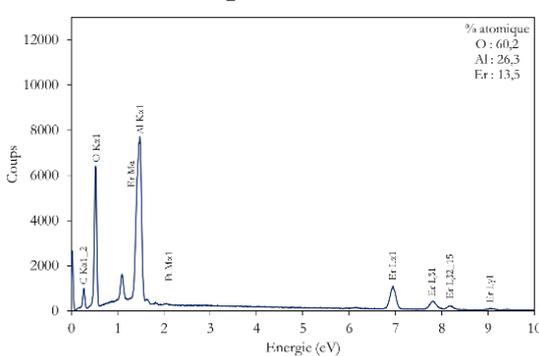
Figure III. 3 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du composite eutectique AEZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h : a) coupe perpendiculaire à la direction de croissance ; b) coupe parallèle à la direction de croissance.



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

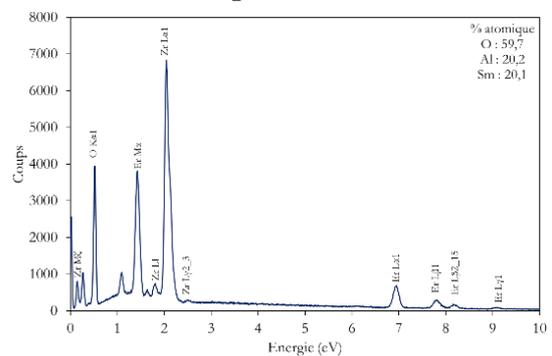


Figure III. 4 – Analyses EDS du composite eutectique AEZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h au four à image.

La dureté et la ténacité de ces deux composites ont été mesurées par micro-indentation Vickers. Les valeurs sont regroupées dans le tableau III.1, les valeurs de modules de Young étant indiqués en annexe 1. La dureté du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ est similaire à celle obtenue pour un composite élaboré dans un four Bridgman à 30 mm/h (Murayama *et al.*, 2004). Dans le cas du

composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ en revanche elle est légèrement supérieure à celle obtenue pour le même eutectique préparé par Laser Floating Zone à 25 mm/h et présentant une microstructure de taille voisine (Mesa, Oliete, *et al.*, 2014).

Les valeurs de ténacité obtenues sont inférieures à celles rapportées dans la littérature ($5,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$) pour les deux composites (Y. Waku *et al.*, 2002, 2005). On notera cependant qu'il s'agit de valeurs calculées à partir d'essais en flexion 3 points et non par micro-indentation Vickers et sur des échantillons présentant une microstructure plus fine (espacement lamellaire de $2 - 4 \mu\text{m}$ pour les phases alumine et grenat et de $0,4 - 0,8 \mu\text{m}$ pour la phase zircone).

| | Dureté | Ténacité |
|----------------------|------------------------|--------------------------|
| AYZ 65/16/19 | 16,73 GPa (1707,2 Hv) | 3,5 $\text{MPa.m}^{1/2}$ |
| AErZ 65/16/19 | 16,62 GPa (1705,19 Hv) | 4,4 $\text{MPa.m}^{1/2}$ |

Tableau III. 1 – dureté et ténacité des composites eutectique AYZ 65/16/19 et AErZ 65/16/19 solidifiés à 10 mm/h au four à image évalués par micro-indentation Vickers.

III.1.2. Effet de la méthode d'élaboration pour le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$

Le composite eutectique AYZ 65/16/19 a été préparé selon trois méthodes de fusion – solidification différentes avec une vitesse de refroidissement identique (6 mm/h) : le four à image, l'EFG et le Micro-Pulling Down. L'utilisation d'un four à image permet d'obtenir rapidement et avec des contraintes technologiques limitées des échantillons aux dimensions adaptées à diverses caractérisations à l'échelle du laboratoire. La méthode EFG est un procédé industriel permettant d'élaborer des plaques en céramique eutectique de grandes dimensions. La méthode du Micro-Pulling Down, comparable au four à image, permet d'obtenir à des vitesses plus élevées de croissance, des échantillons de forme cylindrique de grande longueur ($>10 \text{ cm}$) et de divers diamètres allant de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres (Yoshikawa *et al.*, 1999). Des études récentes dans le cadre du projet ANR CiNATRA ont montré que l'adaptation de la méthode vers un modèle de plaque est possible (Benamara and Lebbou, 2016).

Cette première partie analyse l'effet de la méthode d'élaboration sur les caractéristiques structurales et microstructurales des composites eutectiques solidifiés, Le gradient thermique du four à image utilisé n'est pas directement mesurable mais a été estimé dans la littérature sur des équipements comparables à $600^\circ\text{C}/\text{cm}$ (Revcolevschi *et al.*, 1988). Ceux des fours EFG et Micro-Pulling Down ont été calculés au cours du projet ANR et sont respectivement de $180^\circ\text{C}/\text{cm}$ et $170^\circ\text{C}/\text{cm}$ (Cherif, 2016). La valeur obtenue pour l'EFG est en accord avec celles rapportées dans la littérature de l'ordre de $150 - 200 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ (Hurley, 1975). Dans le cas du Micro-Pulling Down en revanche, cette valeur est un ordre de grandeur plus faible que celle rapportée avec un gradient de l'ordre de $1-5.10^3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{cm}$ (Epelbaum *et al.*, 1999; Fang *et al.*, 2011).

III.1.2.1. Microstructure des composés

La microstructure du composite eutectique élaboré au four image présente, à faible grandissement, des anneaux concentriques de microstructure "grossière" c'est à dire constitués par des domaines cristallins de plus grande taille (figure III.5-a). Ceux-ci proviennent du phénomène de striation qui se traduit par une inhomogénéité de morphologie ou de concentration le long de la direction de solidification. En observation transversale, ces striations

prennent la forme convexe du front de solidification (figure III.6). Plusieurs origines à l'apparition des striations ont été avancées : la rotation du cristal, des vibrations mécaniques, des fluctuations de puissance ou les courants convectifs de Marangoni (Gremaud *et al.*, 1991; Rudolph, 2014) qui influent sur le transfert thermique et le coefficient de ségrégation des espèces. Les plaques solidifiées par EFG présentent une grande homogénéité microstructurale comme le montre la figure III.5-b. Enfin, le composite élaboré par μ PD est plus inhomogène d'un point de vue microstructural. En effet, la figure III.5-c montre la présence d'un anneau de microstructure grossière d'environ 1 mm de diamètre au cœur du barreau. Au-delà de cet anneau, la microstructure présente des colonies qui finissent par disparaître en périphérie de barreau. A une échelle plus fine, les composites élaborés par μ PD et EFG ont des microstructures similaires (figure III.5-e et III.5-f). Ces deux méthodes présentent des gradients thermiques similaires, ce qui est en accord avec l'observation de microstructures de taille proche. Une microstructure plus fine est observée dans le cas de l'élaboration au four à image (figure III.5-d), ceci étant corrélé à un gradient thermique plus élevé qui est confirmé par plusieurs auteurs rapportant des gradients thermiques supérieurs à 200 °C/cm (Bei *et al.*, 2003; Souptel, 2005).

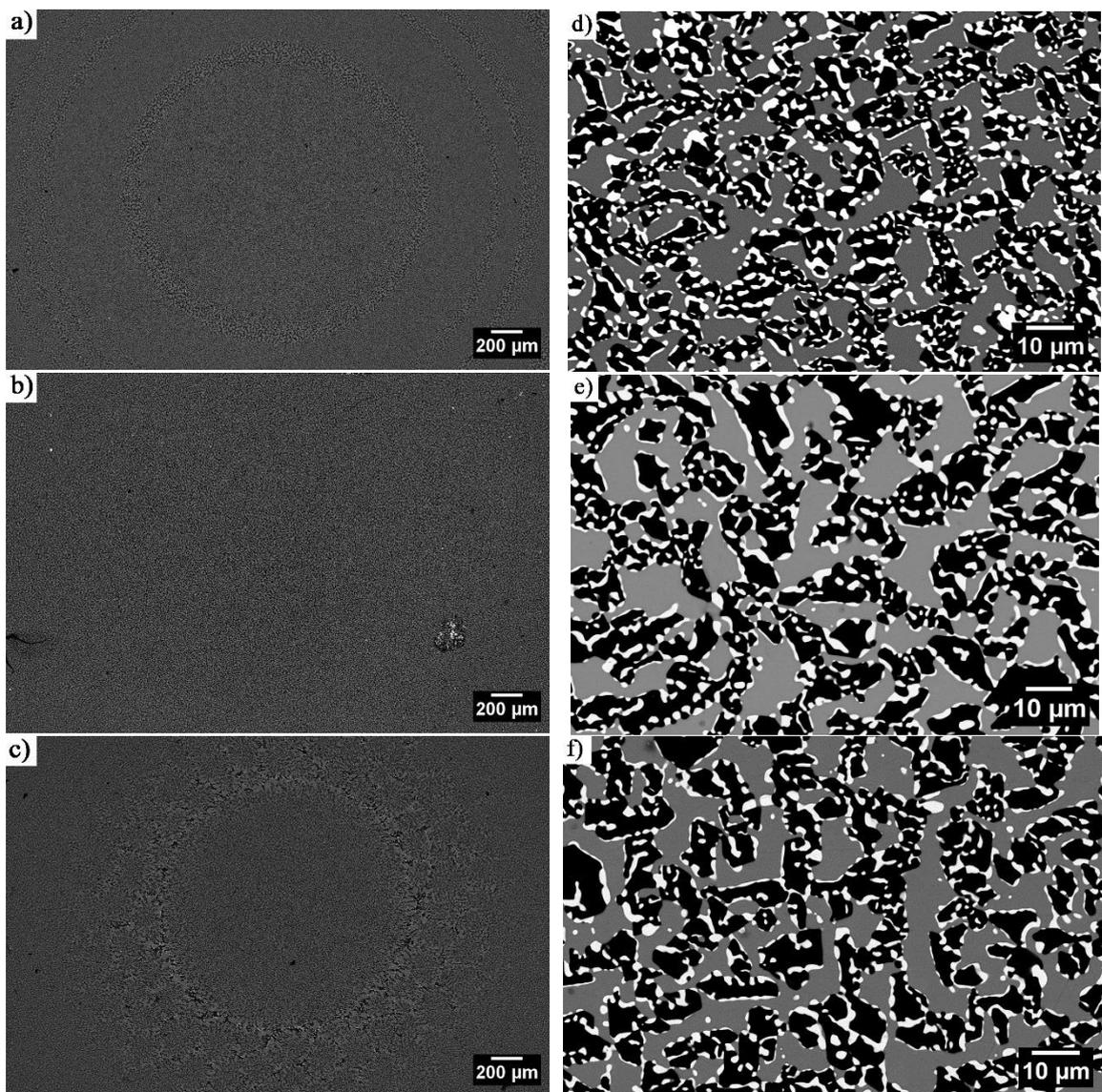


Figure III. 5 – images MEB en électrons rétrodiffusés du composite eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ solidifié à 6 mm/h au four à image (a et d), en EFG (b et e) et en μ PD (c et f).

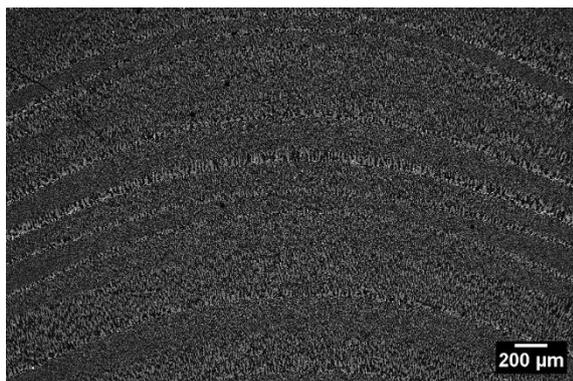


Figure III. 6 – images MEB en électrons rétrodiffusés en coupe transversale montrant le phénomène de striations sur le composite eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ solidifié à 6 mm/h au four à image.

III.1.2.2. Evolution des paramètres de maille des phases

Les paramètres de maille de chacune des phases et les écarts types obtenus à partir de diagrammes de diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur poudre sont rassemblés dans le tableau III.2. Le broyage du matériau permet de s'affranchir des phénomènes de texturation et de distorsion de mailles dues aux contraintes internes du matériau à température ambiante. Ces contraintes internes ont pour origine la différence de coefficients de dilatation thermique des phases (cf. annexe 1). Les résultats sont très proches notamment entre le Micro-Pulling Down et l'EFG, ce qui montre que la méthode d'élaboration n'a pas d'influence notable sur les paramètres de maille des phases isolées. Les paramètres de maille de la phase alumine sont proches des valeurs théoriques et la phase YAG a un paramètre de maille légèrement supérieur. La zircone est stabilisée sous forme cubique par la substitution d'une partie du zirconium par l'yttrium. Le paramètre de maille de la zircone dépend de la teneur en yttrium de substitution suivant une loi de Vegard (Lefèvre, 1963). Le paramètre de maille de la zircone étant compris entre 5,164 Å et 5,165 Å, la teneur en yttrine est donc environ 17%_{mol}. Ainsi, la formule de la zircone serait $Zr_{0,71}Y_{0,29}O_{1,855}$ soit 10%_{at} d'yttrium, 25%_{at} de zirconium et 65%_{at} d'oxygène. La légère variation du paramètre de maille semblerait indiquer des fluctuations du taux d'yttrium dans la zircone en fonction de la méthode d'élaboration: il y aurait moins de zirconium substitué dans le cas du composite solidifié par EFG tandis que le taux de substitution serait le plus important au four à image. Cependant, les données recueillies pour l'EFG et le μ PD ne concernant qu'un seul échantillon, il reste difficile d'en tirer des conclusions trop générales.

| | Alumine R-3c | YAG Ia-3d | Zircone Fm-3m |
|--|--|----------------------|----------------------------|
| Paramètres théoriques¹ | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 1,20062 nm | a = 0,5113 ² nm |
| Four à image | a = 0,47592(0,00006) c = 1,29998(0,00014) | a = 1,20087(0,00015) | a = 0,51655(0,00006) |
| EFG | a = 0,47600 c = 1,29964 | a = 1,20111 | a = 0,51643 |
| Micro-Pulling Down | a = 0,47597 c = 1,29966 | a = 1,20100 | a = 0,51647 |

Tableau III. 2 – paramètres de maille en nm des phases alumine, YAG et zircone du composite solidifié AYZ 65/16/19 élaboré à 6 mm/h au four à image, par EFG et μ -PD obtenus par diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur des échantillons de poudre.

¹ Fiches PDF 00-010-0173 (alumine) ; 04-0007-2667 (YAG)

² Paramètre de maille théorique si la phase zircone pure existait sous forme cubique à température ambiante (Lefèvre, 1963).

III.1.2.3. Directions de croissance et relations d'orientation cristallographique

III.1.2.3.1. Four à image

Le fort gradient thermique radial inhérent à cette technique conduit à une certaine inhomogénéité d'orientations cristallographiques entre le cœur et la périphérie du barreau solidifié. Il modifie les conditions de croissance d'où une désorientation progressive des phases à partir du centre du barreau jusqu'à arriver à un caractère polycristallin en périphérie (Piquet, 2006). Des acquisitions EBSD ont été réalisées en diverses zones d'une coupe transversale de barreau suivant le schéma présenté en figure III.7 afin de déterminer l'étendue de la zone homogène.

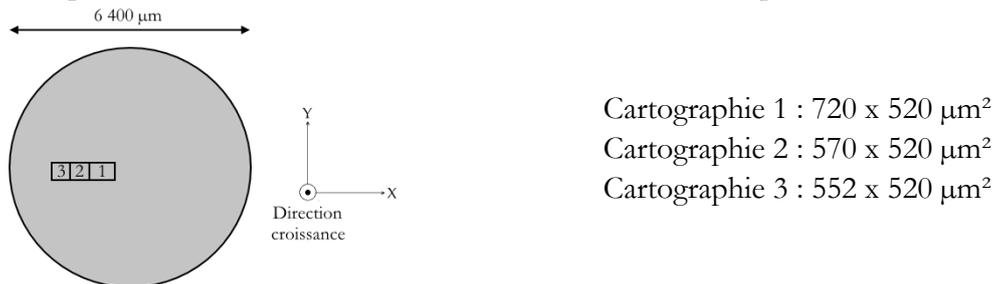


Figure III. 7 – repérage des cartographies EBSD réalisées sur l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré au four à image à 6 mm/h.

La figure III.8 présente les cartographies des directions de croissance pour les différentes zones étudiées. Chaque pixel a une couleur correspondant à une direction cristallographique référencée dans un triangle stéréographique propre à chaque phase. Dans le cas présent, les directions de croissance sont : $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]$ pour l'alumine (respectivement en bleu et en vert) et $\langle 001 \rangle$ pour le grenat et la zircon (en rouge). Il est à noter que les directions $[10\bar{1}0]$ et $[01\bar{1}0]$ sont liées par une relation de macles basales qui a lieu lors de la croissance de l'alumine correspondant à une rotation de 60° par rapport à $[0001]$. Ces directions de croissance des phases sont les mêmes que celles obtenues sur des eutectiques solidifiés au four Bridgman à 30 mm/h (Y. Waku *et al.*, 2002). Les phases alumine et YAG présentent la plus grande homogénéité de direction de croissance, sur un rayon d'environ 1600 µm dans les deux cas en tenant compte du fait que la cartographie 1 n'a pas été prise exactement au centre. Pour la phase zircon, un défaut d'unicité de la direction de croissance intervient dès 900 µm de rayon. La figure III.9 regroupe les figures de pôle en densité associées aux cartographies de la figure III.8, indiquant la répartition spatiale des directions ou des plans cristallographiques. Les figures de pôle des directions $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ de l'alumine et $\langle 001 \rangle$ du grenat et de la zircon présentent une tache au centre de chaque disque, confirmant qu'il s'agit des directions de croissance des phases. Les autres tâches localisées aux mêmes endroits du disque d'une zone à l'autre indiquent qu'il n'y a pas de rotation des mailles dans le plan de l'échantillon. Ainsi, les zones d'homogénéité des directions de croissance indiquées précédemment correspondent à une homogénéité de position des mailles cristallographiques. La comparaison des figures de pôle des différentes phases dans une zone donnée montre une superposition de tâches en bordure de disque entre les figures de pôle des plans $\{0001\}$ de l'alumine, $\{210\}$ du grenat et $\{100\}$ de la zircon. Ces figures définissent la relation d'orientation suivante :

$$\begin{aligned}
 & [10\bar{1}0] \text{ ou } [01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [001]_{\text{zircon}} \\
 & (\bar{1}\bar{2}10) \text{ ou } (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (210)_{\text{YAG}} // (010)_{\text{zircon}} \\
 & (0001)_{\text{alumine}} // (\bar{1}\bar{2}0)_{\text{YAG}} // (100)_{\text{zircon}}
 \end{aligned}$$

En s'intéressant uniquement à la relation d'orientation entre l'alumine et la zircon, il apparait les parallélismes suivants :

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{zircon}} \\ \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zircon}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

Cette relation d'orientation est identique à celle observée pour un composite eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ préparé dans les mêmes conditions (Mazerolles *et al.*, 1986).

La figure III.10 donne la représentation visuelle du positionnement des différentes mailles cristallographiques au regard des figures de pôle. La maille d'alumine est construite à partir des sites octaédriques non occupés.

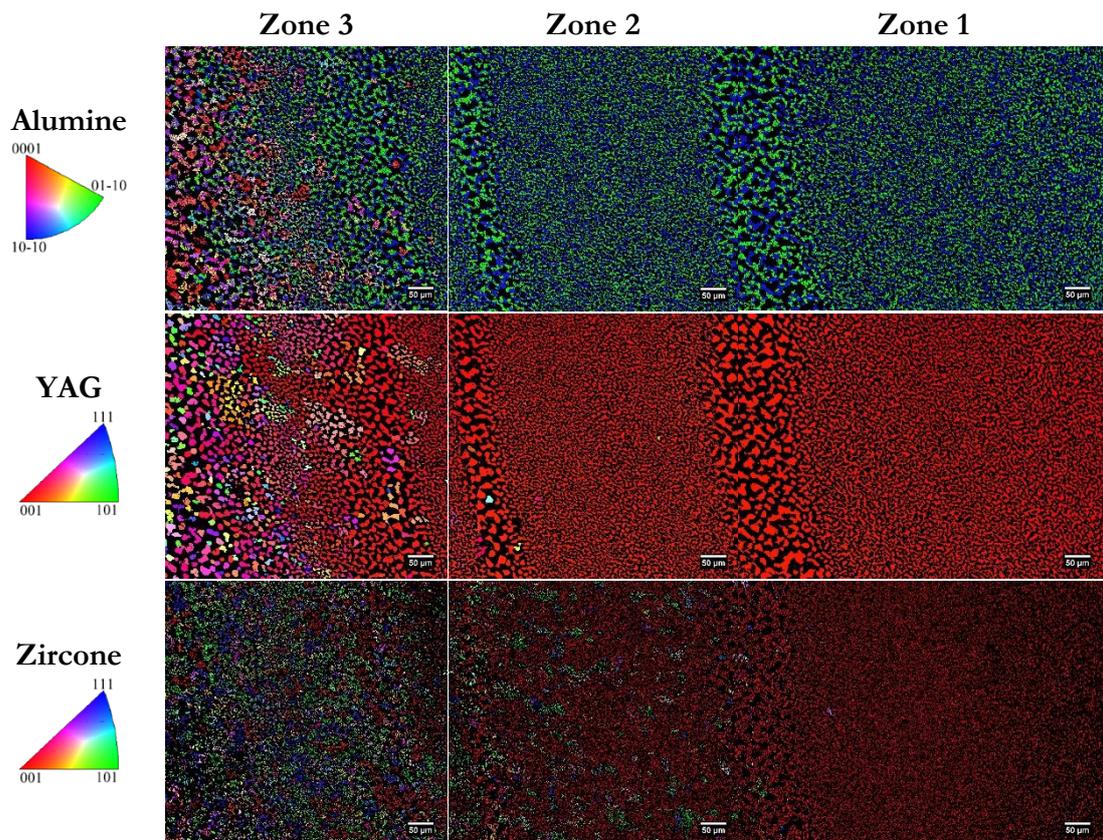


Figure III. 8 – cartographies EBSD sur coupe transverse des directions de croissance de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré au four à image à 6 mm/h.

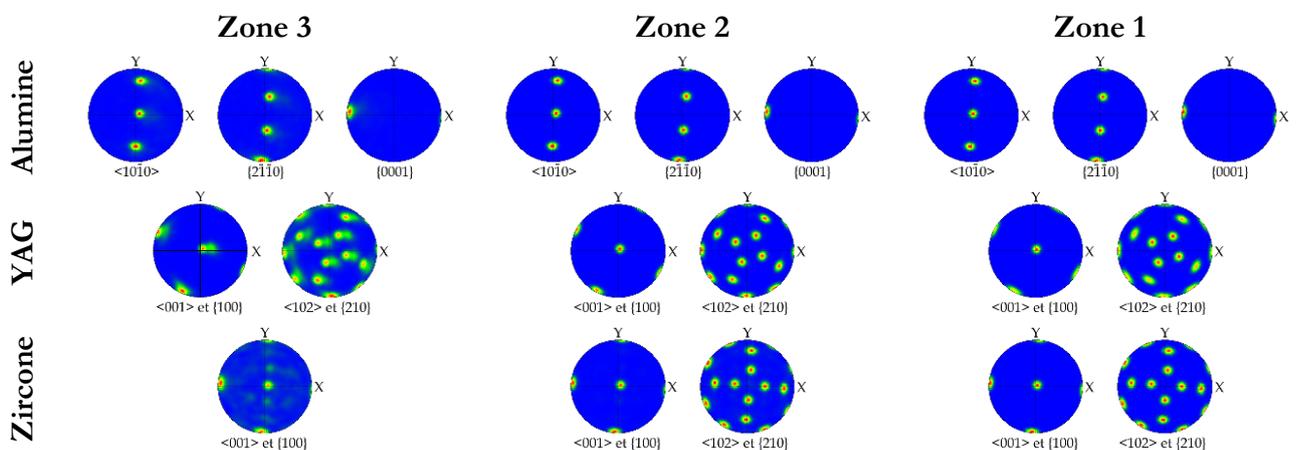


Figure III. 9 – figures de pôle correspondant aux cartographies en figure III.8 de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré au four à image.

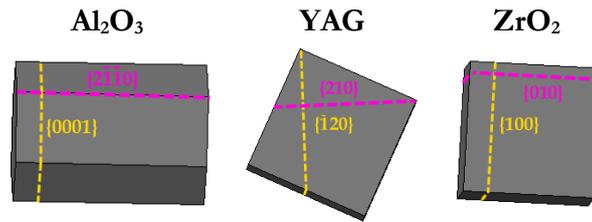


Figure III. 10 – positionnement des mailles cristallographiques des phases de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié à 6 mm/h au four à image.

III.1.2.3.2. Méthode EFG

Plusieurs acquisitions EBSD ont été réalisées en divers points d'une demi-plaque d'eutectique solidifiée en EFG. Cette demi-plaque peut être divisée en deux zones distinctes caractérisées par un changement brusque de direction de solidification de la zirconie schématisé en figure III.11. Cette frontière a une forme très sinueuse comme le montre la figure III.12, la distance entre le bord de la plaque et la frontière pouvant aller jusqu'à 4 mm. Le repérage de la frontière sur la plaque est observable en figure III.13.



Figure III. 11 – domaines d'homogénéité des directions de croissance pour le composite AYZ 65/16/19 élaboré par EFG à 6 mm/h.

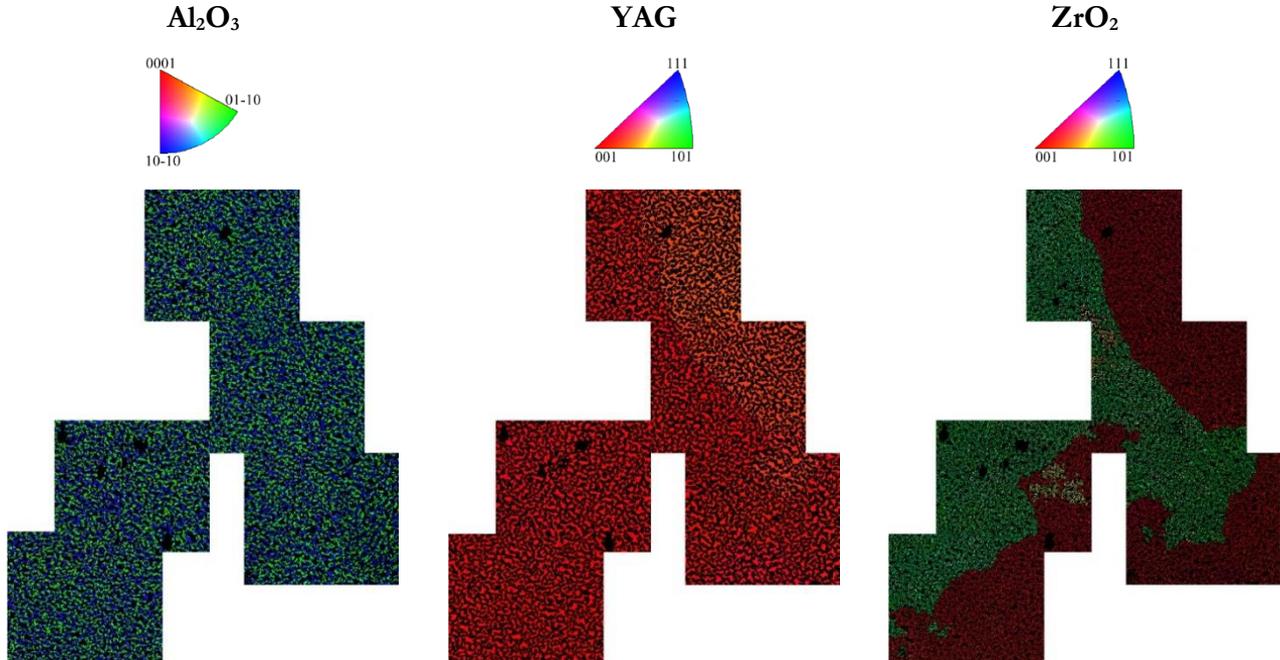


Figure III. 12 – cartographie des directions de croissance au niveau de la frontière entre les zones 1 et 2 de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par EFG.

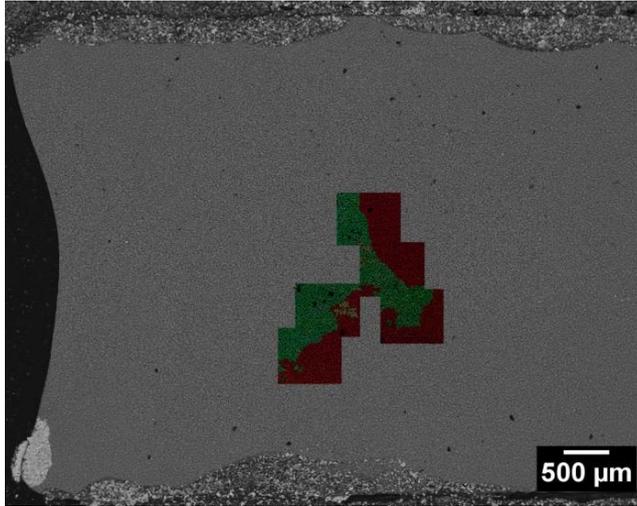


Figure III. 13 – repérage de la frontière de changement de direction de croissance de la zirconie sur la plaque eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par EFG à 6 mm/h.

Les simulations du procédé EFG réalisées dans le cadre du projet CiNATRA ont révélé la présence de boucles de convection dans le liquide au niveau du front de solidification. Ces boucles, provenant de la géométrie du système, sont localisées aux extrémités de la plaque eutectique et ont une incidence sur la concentration en soluté comme le montre la figure III.14. En effet, au niveau des boucles de convection, la concentration C en soluté est beaucoup plus importante qu'à l'intérieur de la plaque. La distance entre l'extrémité de la plaque et la zone de concentration en soluté maximale est d'environ 3 mm, correspondant au même ordre de grandeur que la distance entre l'extrémité de la plaque et la frontière de changement d'orientation en EBSD. Ainsi, le changement d'orientation pourrait être lié à une ségrégation des espèces dans le liquide.

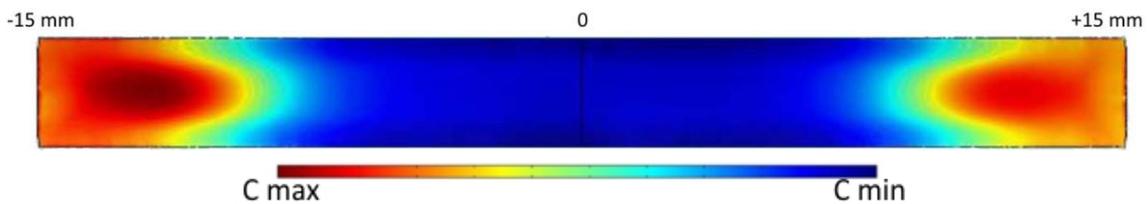
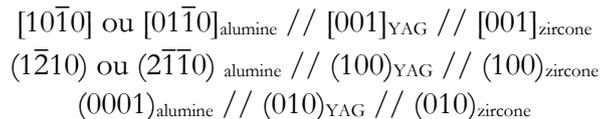


Figure III. 14 – Distribution du soluté dans le liquide au niveau de l'interface de solidification pour coefficient de partage de 0,5 et un coefficient de diffusion dans le liquide de $10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Cberif, 2016).

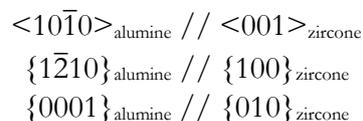
La première zone délimitée par cette frontière correspond à la partie centrale de la plaque (zone 1 de la figure III.11). La figure III.15 présente un exemple de figures de pôles révélant des directions de croissance identiques à celles obtenues au four à image :



La relation d'orientation cristallographique entre les phases établie à partir de ces directions est :



La même relation d'orientation entre l'alumine et la zirconie que dans les cas précédents est observée:



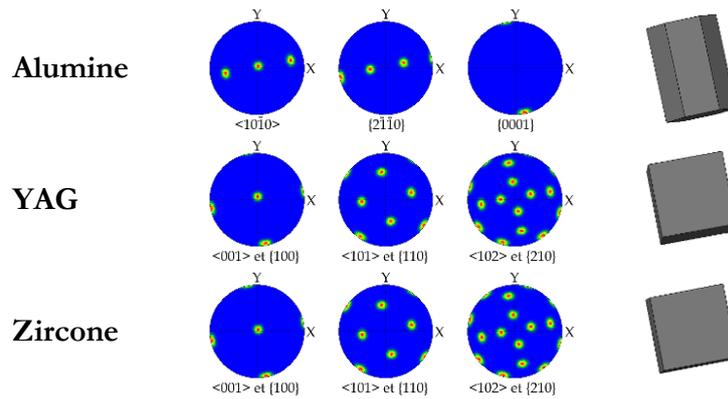


Figure III. 15 – figures de pôle correspondant à la zone centrale (zone 1) de la plaque AYZ 65/16/19 élaboré par EFG à 6 mm/h.

La seconde zone correspond à l'extrémité de la plaque (zone 2 de la figure III.11). Les figures de pôle présentées en figure III.16 montrent qu'en comparaison avec la zone centrale de la plaque, les mailles cristallographiques de l'alumine et du YAG ont tourné autour de leur direction de croissance d'environ 55°. Par ailleurs, la direction de croissance de la zirconium est $\langle 101 \rangle$. Une relation d'orientation cristallographique est la suivante :

$$\begin{aligned}
 & [10\bar{1}0] \text{ ou } [01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [101]_{\text{zirconium}} \\
 & (1\bar{2}10) \text{ ou } (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{YAG}} // (\bar{1}01)_{\text{zirconium}} \\
 & (0001)_{\text{alumine}} // (010)_{\text{YAG}} // (010)_{\text{zirconium}}
 \end{aligned}$$

Dans cette zone, un changement de relation d'orientation cristallographique entre l'alumine et la zirconium apparaît :

$$\begin{aligned}
 & \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 101 \rangle_{\text{zirconium}} \\
 & \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{110\}_{\text{zirconium}} \\
 & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconium}}
 \end{aligned}$$

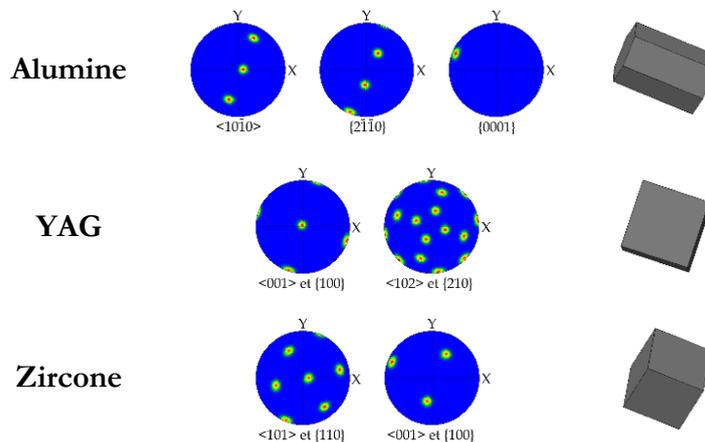


Figure III. 16 - figures de pôle correspondant à l'extrémité (zone 2) de la plaque AYZ 65/16/19 élaboré par EFG.

La présence de ces deux zones distinctes montre que les plaques solidifiées par EFG ne sont globalement pas homogènes du point de vue des orientations cristallographiques des phases. C'est également le cas à l'intérieur même d'une zone. Les figures III.17 et III.18 présentent des cartographies des axes cristallographiques suivant la direction de croissance (direction Z) et suivant une direction orthogonale dans le sens de l'épaisseur de la plaque (direction Y) obtenues en différents points de la zone centrale (zone 1). Dans les deux cas les directions de croissance sont identiques, cependant la différence de couleur des cartographies suivant la direction Y d'un

cas à l'autre montre qu'il y a eu rotation des mailles autour de leur direction de croissance. Les figures de pôle associées à ces cartographies regroupées en figure III.19 mettent également en évidence cette rotation d'environ 60° pour l'alumine et la zirconite et d'environ 25° pour le grenat. Cette rotation d'un angle plus petit de la maille du grenat conduit à la définition d'une autre relation d'orientation cristallographique pour la figure III.18:

$$\begin{aligned}
 & [10\bar{1}0] \text{ ou } [01\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [001]_{\text{zirconite}} \\
 & (1\bar{2}10) \text{ ou } (2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (210)_{\text{YAG}} // (010)_{\text{zirconite}} \\
 & (0001)_{\text{alumine}} // (1\bar{2}0)_{\text{YAG}} // (100)_{\text{zirconite}}
 \end{aligned}$$

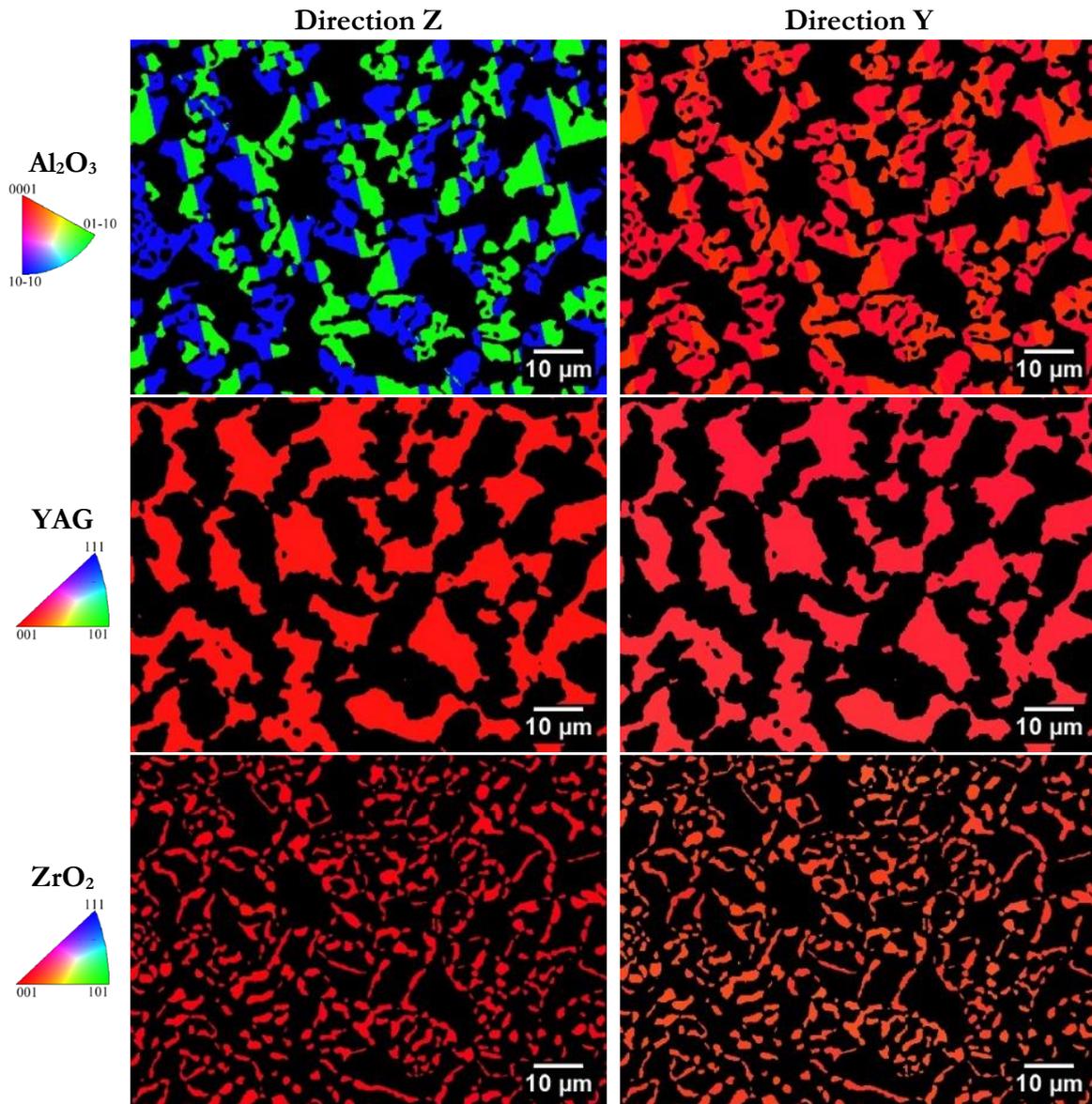


Figure III. 17 – premier cas de cartographie des directions de croissance dans la zone 1 de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par EFG à 6 mm/h.

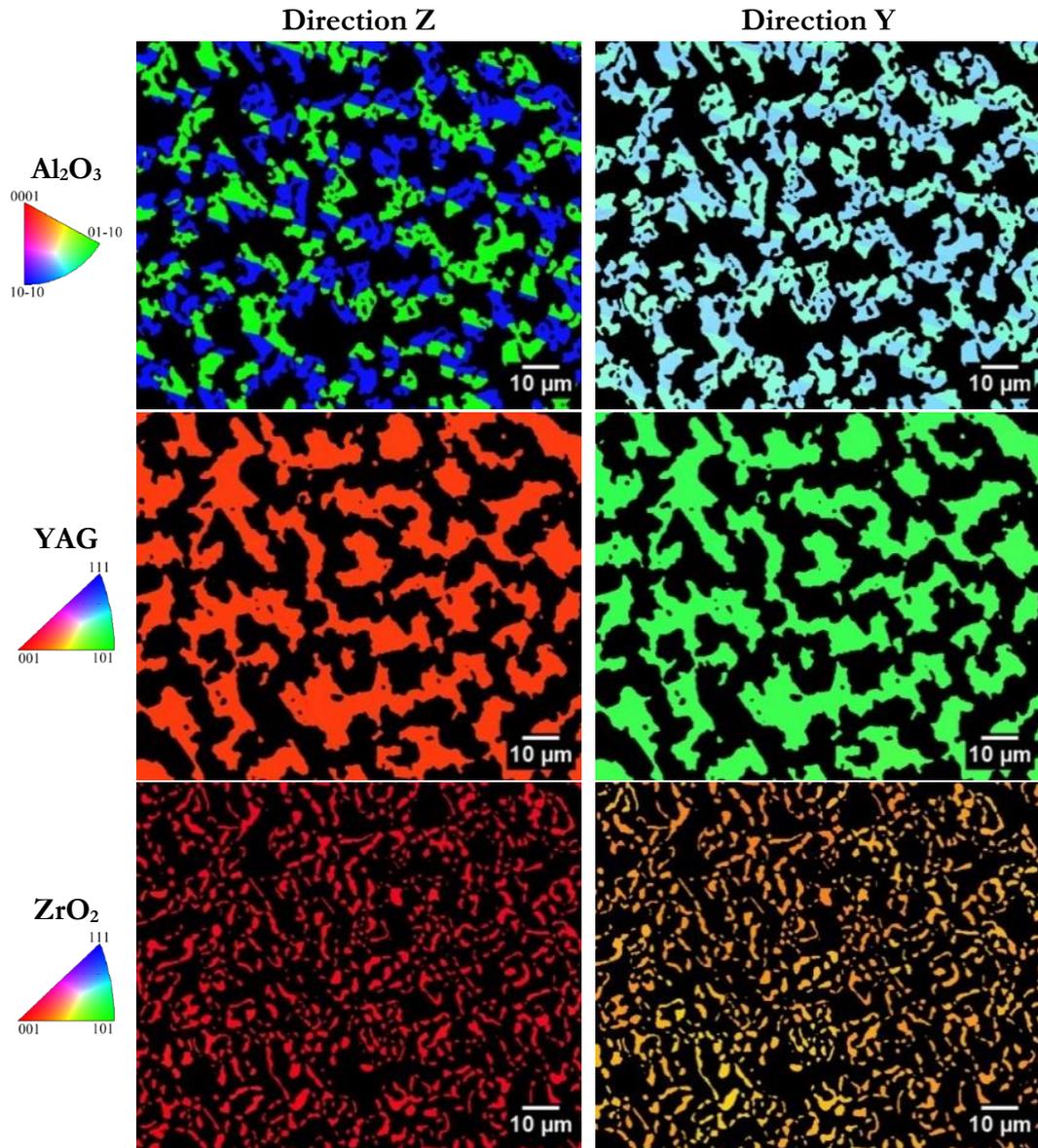


Figure III. 18 – second cas de cartographie des directions de croissance dans la zone 1 de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par EFG à 6 mm/h.

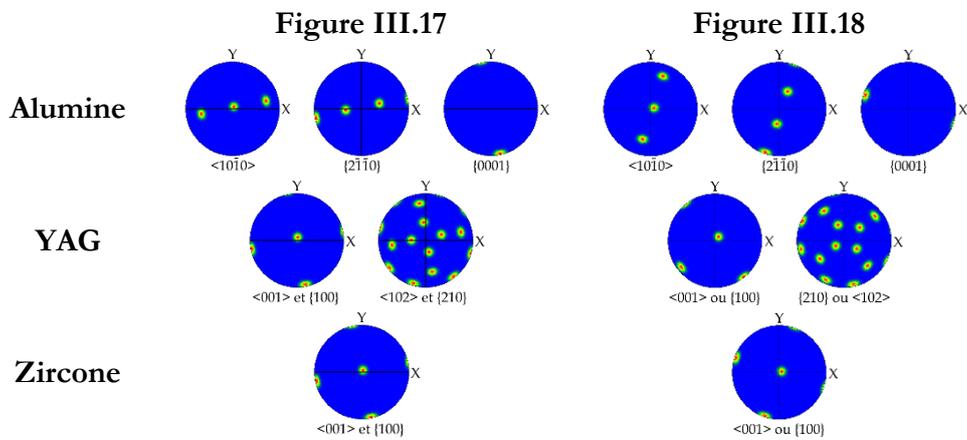


Figure III. 19 - figures de pôle correspondant aux cartographies présentées en figures III.17 et III.18.

Ainsi, il existe des domaines d'orientation cristallographiques distincts caractérisés par des directions de croissance communes mais avec des rotations des mailles autour de celles-ci comme le montre la figure III.20. Ces domaines, pouvant faire plusieurs centaines de micromètres.

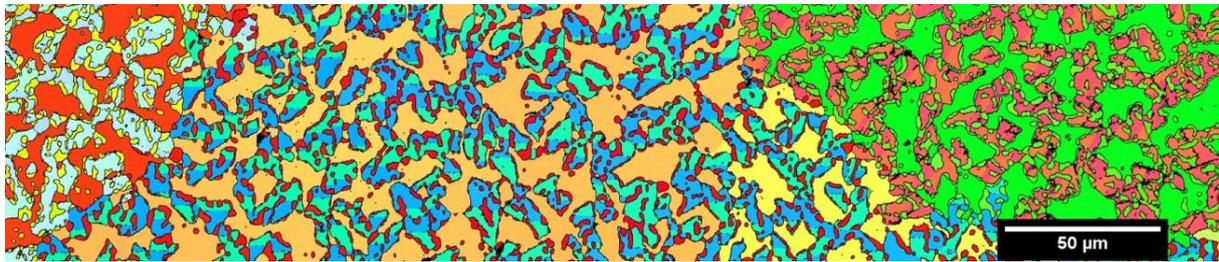


Figure III. 20 – cartographie axes cristallographiques des phases alumine, grenat et zircon suivant l'axe Y montrant des domaines d'orientation cristallographique dans une plaque solidifiée par EFG à 6 mm/h. Les directions de croissance des phases sont $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]$ et $[001]$ pour le grenat et la zircon.

III.1.2.3.3. Micro-Pulling Down

Le composite solidifié par μ PD présente deux relations d'orientation cristallographiques entre phases pour les directions de croissance présentées dans le tableau III.3.

| RO 1 | RO 2 |
|--|--|
| $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]_{\text{alumine}}$ // $[001]_{\text{YAG}}$ // $[012]_{\text{zircon}}$ $(1\bar{2}10)$ ou $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}}$ // $(\bar{2}10)_{\text{YAG}}$ // $(02\bar{1})_{\text{zircon}}$ $(0001)_{\text{alumine}}$ // $(120)_{\text{YAG}}$ // $(100)_{\text{zircon}}$ | $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]_{\text{alumine}}$ // $[001]_{\text{YAG}}$ // $[001]_{\text{zircon}}$ $(1\bar{2}10)$ ou $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}}$ // $(100)_{\text{YAG}}$ // $(010)_{\text{zircon}}$ $(0001)_{\text{alumine}}$ // $(010)_{\text{YAG}}$ // $(100)_{\text{zircon}}$ |

Tableau III. 3 – relations d'orientation cristallographique pour le composite AYZ 65/16/19 solidifié par μ PD à 6 mm/h.

La figure III.21 présente les cartographies des directions de croissance et les figures de pôle associées au cœur du barreau solidifié par μ PD, c'est à dire à l'intérieur de l'anneau central observable sur la figure III.5-c. L'alumine et le grenat présentent des directions de croissance identiques à celles observées pour les deux autres voies d'élaboration : respectivement $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 001 \rangle$. En revanche, la zircon croit selon la direction $\langle 102 \rangle$. Les plans $\{0001\}$ de l'alumine, $\{210\}$ du grenat et $\{100\}$ de la zircon sont parallèles. Les phases présentes dans cette zone analysée s'organisent selon la relation d'orientation cristallographique RO 1.

La figure III.22 présente le cas d'une analyse par EBSD effectuée en périphérie de barreau. La zircon a changée de direction de croissance passant de $\langle 102 \rangle$ à $\langle 001 \rangle$ et les relations d'orientation cristallographique suivent RO 2. Il faut cependant noter qu'il existe également des zones en périphérie de barreau correspondant à la relation d'orientation de type RO 1.

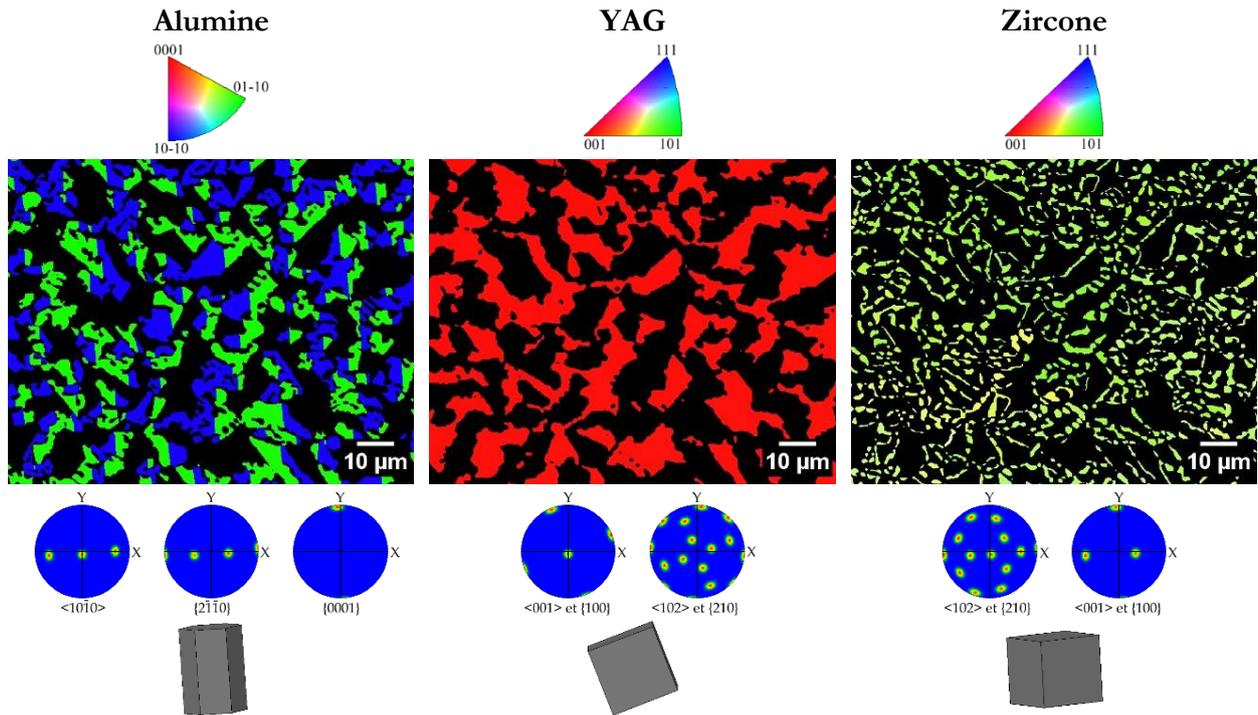


Figure III. 21 – cartographie des directions de croissance au cœur du barreau eutectique AYZ 65/16/19 solidifié à 6 mm/h par μ PD.

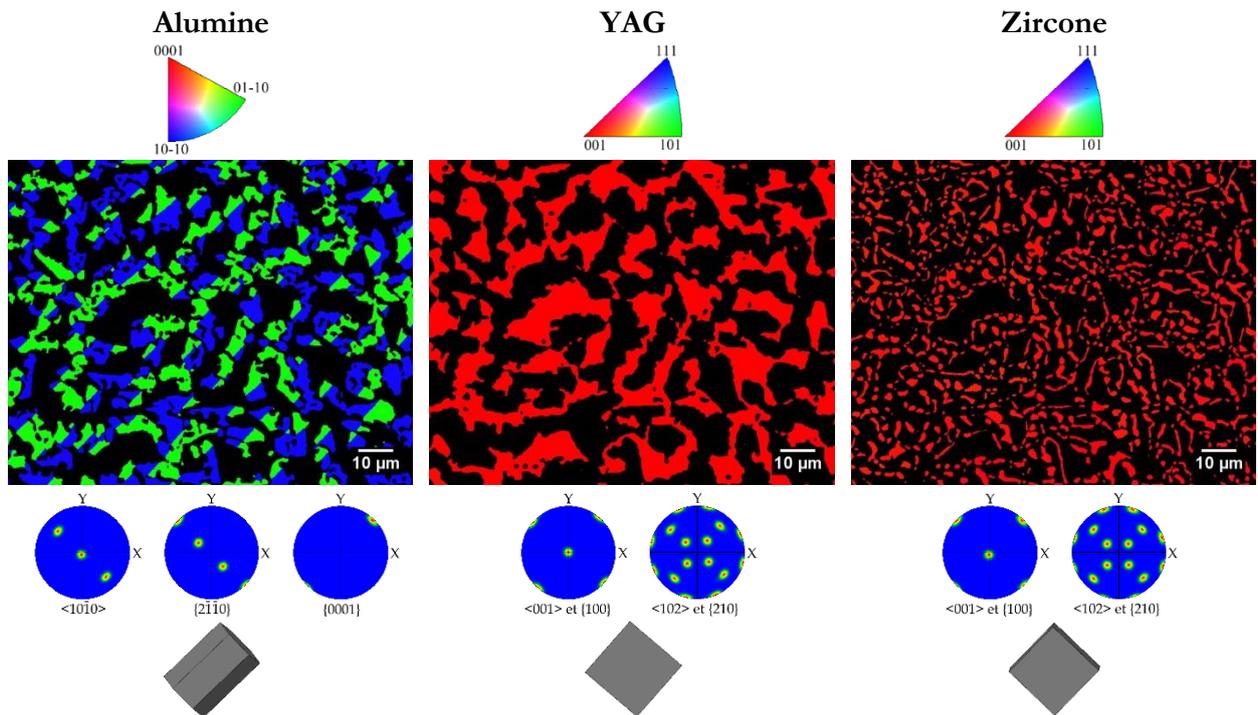


Figure III. 22 – cartographie des directions de croissance en périphérie de barreau eutectique AYZ 65/16/19 solidifié à 6 mm/h par μ PD.

Malgré cette inhomogénéité, la relation d'orientation cristallographique entre l'alumine et la zirconium est celle que soit la zone analysée :

$$\begin{aligned}
 <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{zirconium}} \\
 \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconium}} \\
 \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconium}}
 \end{aligned}$$

III.1.2.4. Résumé

La solidification du composite AYZ 65/16/19 au four à image conduit au matériau présentant les plus petites tailles de phase. Les eutectiques obtenus à partir des procédés EFG et Micro-Pulling Down ont une microstructure plus grossière, les tailles de phase étant très proches avec ces deux méthodes. Ceci est en accord avec les estimations de gradient thermique le long de la direction de solidification. En effet, les procédés de solidification EFG et Micro-Pulling Down présentent des gradients thermiques très proches tandis que celui du four à image est supposé plus important.

La technique du four à image conduit à un matériau présentant la microstructure la plus fine mais avec un phénomène de striation qui déstabilise la microstructure et la rend inhomogène à l'échelle de l'échantillon. Une homogénéité cristallographique est observée sur environ 2 mm de diamètre pour un barreau de 6 – 7 mm de diamètre. Ceci est lié au gradient thermique radial de la méthode qui modifie les conditions de croissance du matériau conduisant à un matériau polycristallin et non interconnecté en périphérie.

La solidification unidirectionnelle par EFG présente l'avantage d'obtenir des échantillons de grandes dimensions et de géométrie variable (selon la filière utilisée), d'où l'intérêt porté à cette méthode pour l'élaboration de céramiques eutectiques à l'échelle industrielle. Les matériaux ainsi préparés présentent une grande homogénéité microstructurale, avec toutefois une hétérogénéité cristallographique aussi bien au niveau des directions de croissance des phases que des relations d'orientation cristallographique. L'obtention d'une microstructure homogène n'apparaît pas liée à l'obtention d'un matériau homogène au niveau cristallographique.

Les observations MEB et les cartographies EBSD, effectuées sur des échantillons préparés par Micro-Pulling Down, n'ont pas permis de révéler des zones homogènes de grande dimensions tant du point de vue microstructural que cristallographique.

III.1.3. Effet de la vitesse de solidification

Un autre paramètre influençant les caractéristiques finales des composites eutectiques solidifiés est la vitesse de solidification des phases. D'un point de vue microstructural, l'augmentation de la vitesse de refroidissement conduit à une diminution de la taille de la microstructure (*cf.* chapitre I). Dans ce paragraphe sera abordé l'influence de la vitesse de solidification sur les caractéristiques cristallographiques des composites eutectiques solidifiés.

III.1.3.1. Etude sur les composites élaborés au four à image

III.1.3.1.1. Eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$

La figure III.23 présente la microstructure du composite eutectique AYZ 65/16/19 élaboré à différentes vitesses : 10 mm/h ; 6 mm/h et 3 mm/h. Dans tous les cas, la microstructure est interconnectée de type « Chinese Script ». La taille des phases augmente légèrement lorsque la vitesse de solidification diminue de 10 mm/h à 6 mm/h. Le gradient thermique associé à la méthode du four à image étant très élevé, il n'y a pas une évolution très marquée de la taille des phases en fonction de la vitesse de refroidissement. Nous constatons toutefois un cas particulier pour une vitesse de solidification de 3 mm/h puisque la microstructure semble plus fine dans le

cas des phases alumine et grenat qu'à vitesse plus élevée. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le phénomène de striation s'intensifie avec des phases alumine et grenat de taille de plus en plus importants à mesure que la vitesse de solidification diminue comme en témoigne la figure III.24. Cette exacerbation du phénomène pourrait donc expliquer la taille de la microstructure qui est plus faible à 3 mm/h alors qu'elle devrait être plus importante.

Les tableaux III.4 indiquent les paramètres de maille des phases alumine, grenat et zirconie pour les différentes vitesses de solidification. Les paramètres de maille de l'alumine sont très proches des valeurs théoriques tandis que les paramètres de maille des phases grenat sont légèrement supérieurs. Une diminution du paramètre de maille de la phase zirconie est observable à mesure que la vitesse de solidification diminue. Cela se traduit directement par une diminution du taux de substitution du zirconium comme le montre le tableau III.5. Dans le cas du composite AYZ 65/16/19, la teneur en oxyde d'yttrium Y_2O_3 passe de 17,1%_{mol} à 16,6%_{mol}.

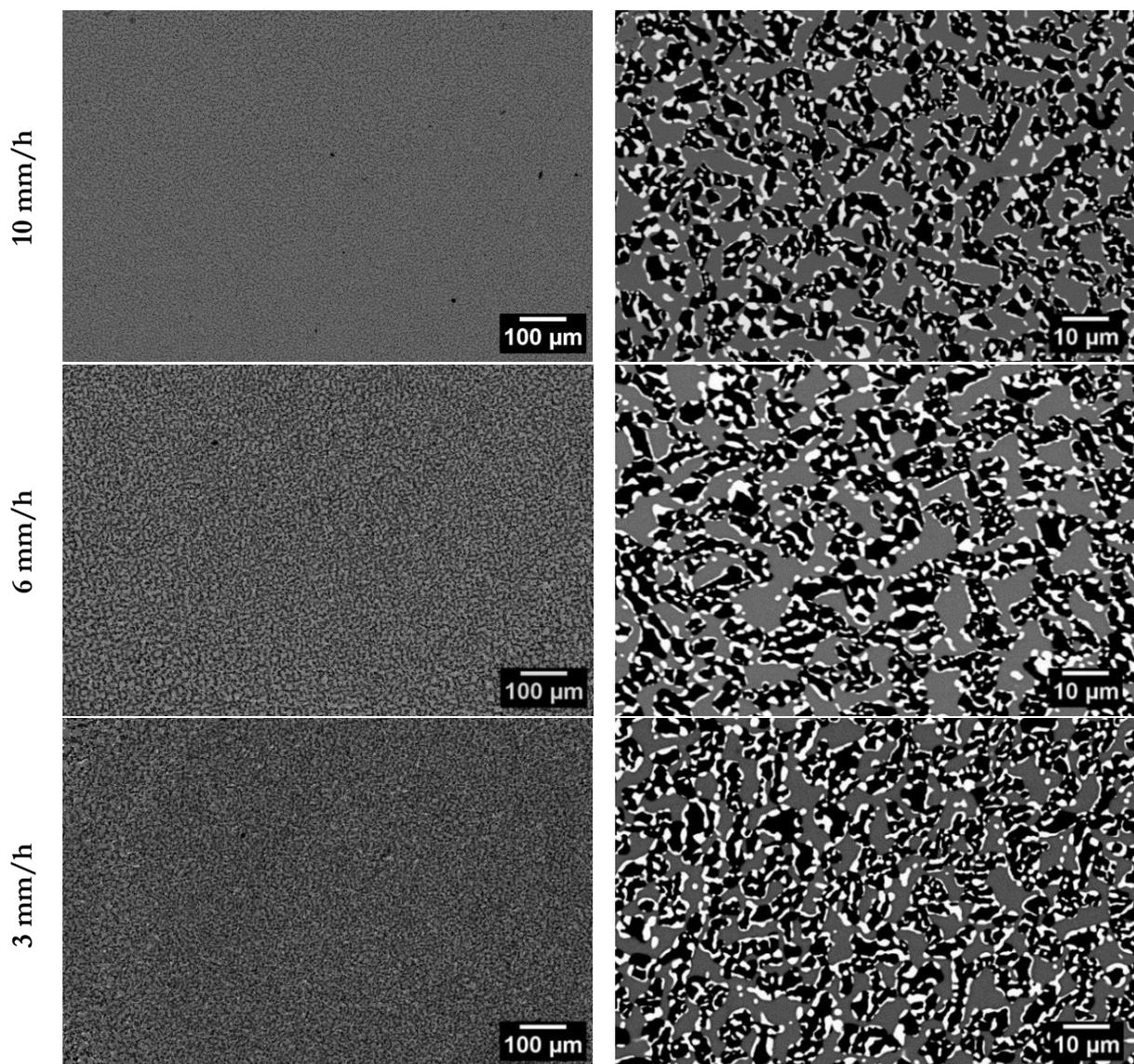


Figure III. 23 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure au centre d'une coupe transversale de l'eutectiques AYZ 65/16/19 solidifié au FIM en fonction de la vitesse de solidification.

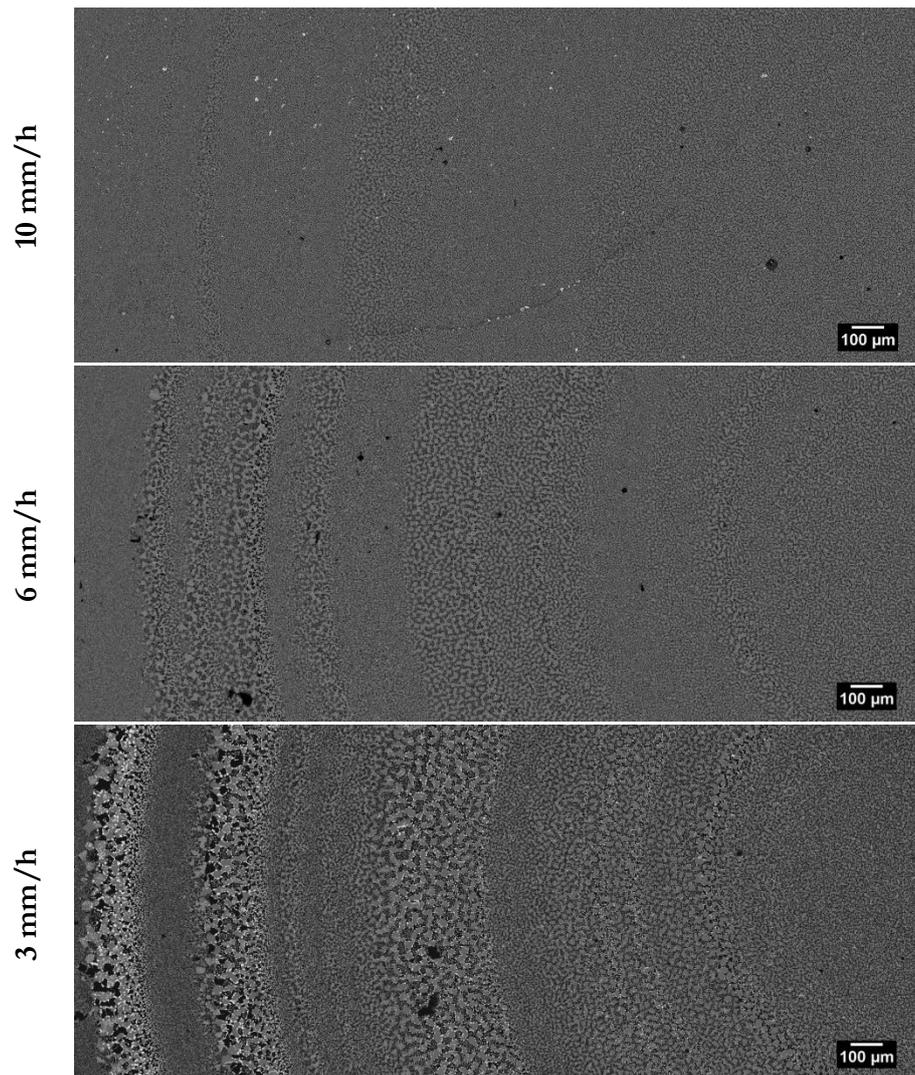


Figure III. 24 – évolution du phénomène de striation en fonction de la vitesse de solidification de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au FIM.

| | Al₂O₃ R-3c | YAG Ia-3d | ZrO₂ Fm-3m |
|------------------------------|--|-----------------------|----------------------------------|
| Paramètres théoriques | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 1,20062 nm | a = 0,5113 nm |
| 10 mm/h | a = 0,47596 (0,00006) c = 1,29967 (0,00014) | a = 1,20097 (0,00015) | a = 0,51655 (0,00006) |
| 6 mm/h | a = 0,47592 c = 1,29998 | a = 1,20087 | a = 0,51651 |
| 3 mm/h | a = 0,47602 c = 1,29987 | a = 1,20103 | a = 0,51645 |

Tableau III. 4 – paramètres de maille sur poudre des phases alumine, grenat et zirconne du composite AYZ 65/16/19 élaboré au four à image en fonction de la vitesse de solidification.

| Vitesse | Pourcentage en Y ₂ O ₃ | Pourcentages atomiques | Formule |
|---------|--|---|---|
| 10 mm/h | 17 % _{mol} | 10,2 % _{at} Y 24,8 % _{at} Zr 65 % _{at} O | Zr _{0,71} Y _{0,29} O _{1,855} |
| 6 mm/h | 16,8 % _{mol} | 10,1 % _{at} Y 24,9 % _{at} Zr 65 % _{at} O | Zr _{0,712} Y _{0,288} O _{1,856} |
| 3 mm/h | 16,6 % _{mol} | 10 % _{at} Y 25 % _{at} Zr 65 % _{at} O | Zr _{0,715} Y _{0,285} O _{1,858} |

Tableau III. 5 – teneur en yttrium de substitution dans la zirconne en fonction de la vitesse de solidification.

La figure III.25 regroupe les cartographies des directions de croissance pour les différentes vitesses de solidification de l'eutectique AYZ 65/16/19. Pour 10 et 6 mm/h, les directions de croissance des phases sont $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour l'alumine et $\langle 001 \rangle$ pour le YAG et la zirconne. Un changement de direction s'opère à 3 mm/h dans le cas des phases alumine et zirconne, devenant respectivement $\langle \bar{2}110 \rangle$ et $\langle 102 \rangle$. Le grenat a toujours une croissance suivant l'axe $\langle 001 \rangle$.

Les figures de pôle pour les matériaux élaborés à 10 mm/h et 6 mm/h (figure III.26) indiquent les relations d'orientation suivantes :

$$\begin{aligned} &\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{YAG}} // \langle 001 \rangle_{\text{zirconne}} \\ &\{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{210\}_{\text{YAG}} // \{010\}_{\text{zirconne}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{120\}_{\text{YAG}} // \{100\}_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

Le changement qui s'opère à 3 mm/h conduit aux relations d'orientation :

$$\begin{aligned} &[2\bar{1}\bar{1}0]_{\text{alumine}} \text{ ou } [11\bar{2}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [102]_{\text{zirconne}} \\ &(0001)_{\text{alumine}} // (2\bar{1}0)_{\text{YAG}} // (010)_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

Quelle que soit la vitesse de solidification, la relation d'orientation entre l'alumine et la zirconne est conservée :

$$\begin{aligned} &\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{zirconne}} \\ &\{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zirconne}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

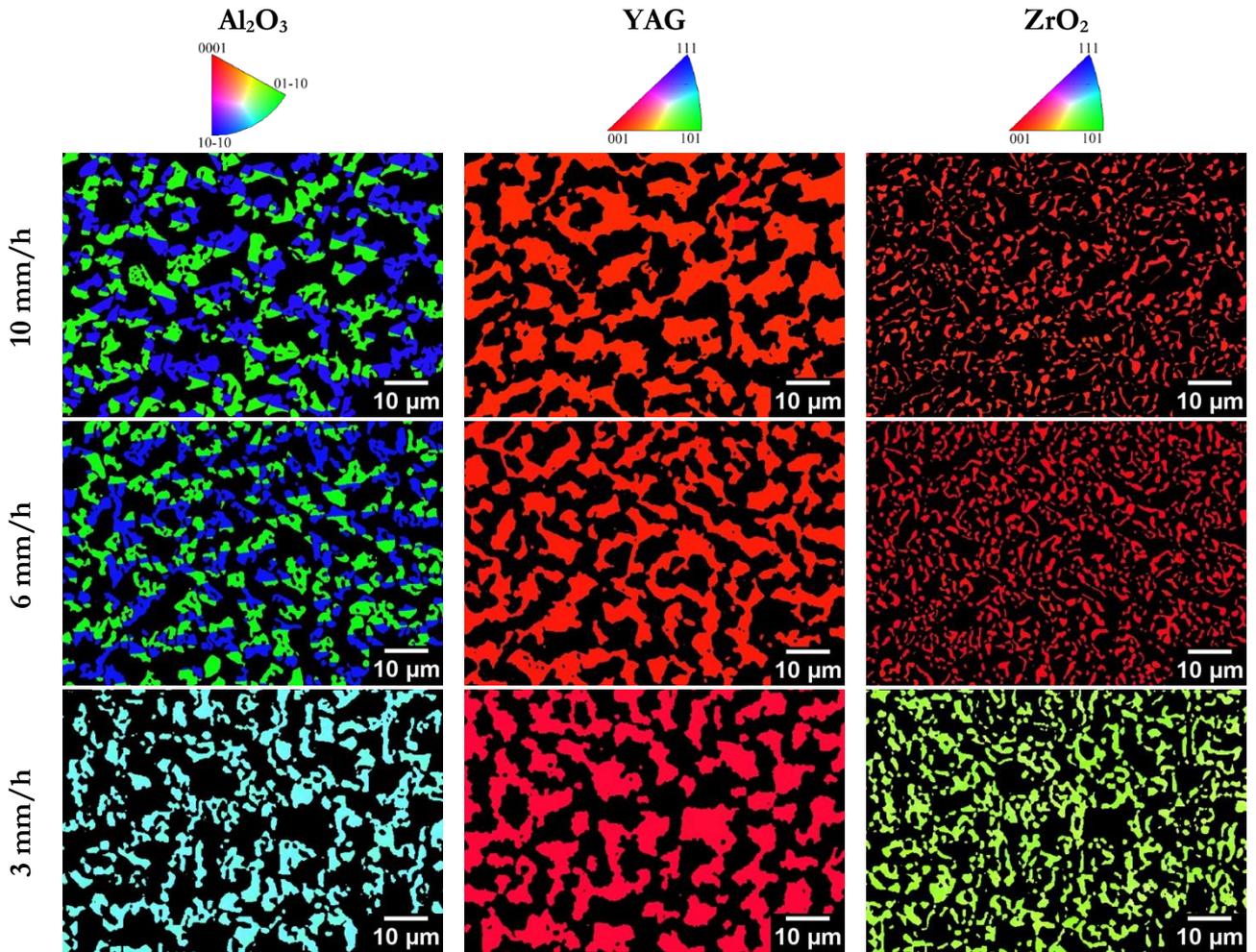


Figure III. 25 – cartographies des directions de croissance de l'eutectique AYZ 65/16/19 en fonction de la vitesse de solidification.

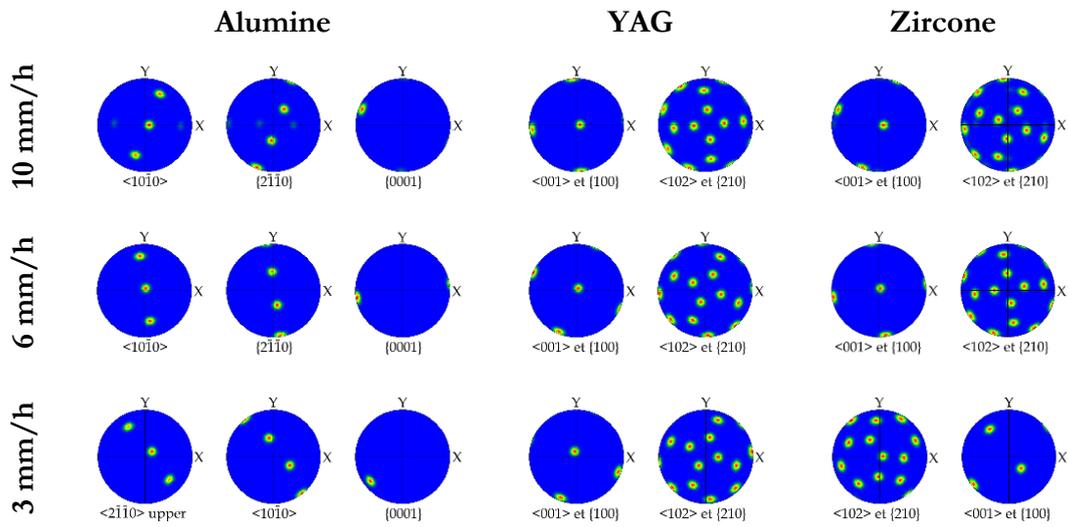


Figure III. 26 – figures de pôle de l'eutectique AYZ 65/16/19 en fonction de la vitesse de solidification.

III.1.3.1.2. Eutectique solidifié $Al_2O_3 - ErAG - ZrO_2$

La figure III.27 montre l'évolution de la microstructure de l'eutectique AEZ 65/16/19 en fonction de la vitesse de solidification. Le matériau présente une microstructure entièrement cellulaire pour une vitesse de solidification de 20 mm/h. A 10 mm/h, seul le cœur de l'échantillon, sur un diamètre de 650 μm , est constitué de colonies. Vers la périphérie, les colonies disparaissent. L'homogénéité microstructurale est constatée pour des vitesses d'élaboration comprises entre 6 mm/h et 3 mm/h. La comparaison des quatre vitesses montre que la taille de la microstructure augmente quand la vitesse de solidification diminue. Dans le cas de l'eutectique solidifié à 10 mm/h et 3 mm/h, la morphologie des phases est plutôt du type « geometrical pattern ». Seul l'eutectique solidifié à 6 mm/h présente une microstructure de type « Chinese Script » homogène se rapprochant de la morphologie de l'eutectique AYZ 65/16/19. Ce comportement pourrait être lié à une composition qui n'est pas tout à fait celle de l'eutectique, et de ce fait seule certaines conditions de solidification permettrait d'obtenir la morphologie habituelle "Chinese Script"

Le composite eutectique AEZ 65/16/19 présente une microstructure moins interconnectée que celle du composite AYZ 65/16/19. Il y a une très faible continuité de la phase grenat quelle que soit la vitesse de solidification. D'un point de vue taille des domaines, la comparaison des deux microstructures de type « Chinese Script » à 6 mm/h montre que les phases alumine et grenat ont des dimensions assez proches tandis que la phase zircon montre des domaines plus gros dans le cas du composite eutectique AYZ 65/16/19.

D'après le tableau III.6, les paramètres de maille de l'alumine et du grenat sont légèrement supérieurs aux valeurs de la littérature et il n'y a pas de variation significative de ces paramètres en fonction de la vitesse de 20 mm/h à 6 mm/h. Il y a dans ce cas une tendance à la diminution du paramètre de maille de la phase zircon avec la diminution de la vitesse de solidification, la teneur en Er_2O_3 dans la zircon évoluant de 14,9%_{mol} à 14,7%_{mol}³ (cf. tableau III.7). Il faudrait cependant confirmer cette tendance en effectuant l'affinement sur d'avantage d'échantillons d'eutectiques solidifiés aux autres vitesses que 10 mm/h.

³ La littérature ne faisant pas état de l'évolution du paramètre de maille de la zircon en fonction de la teneur en Er_2O_3 de substitution, les calculs ont été effectués à partir de la loi de Vegard établie avec Dy_2O_3 . Le dysprosium présente le couple rayon covalent / rayon ionique le plus proche de l'erbium.

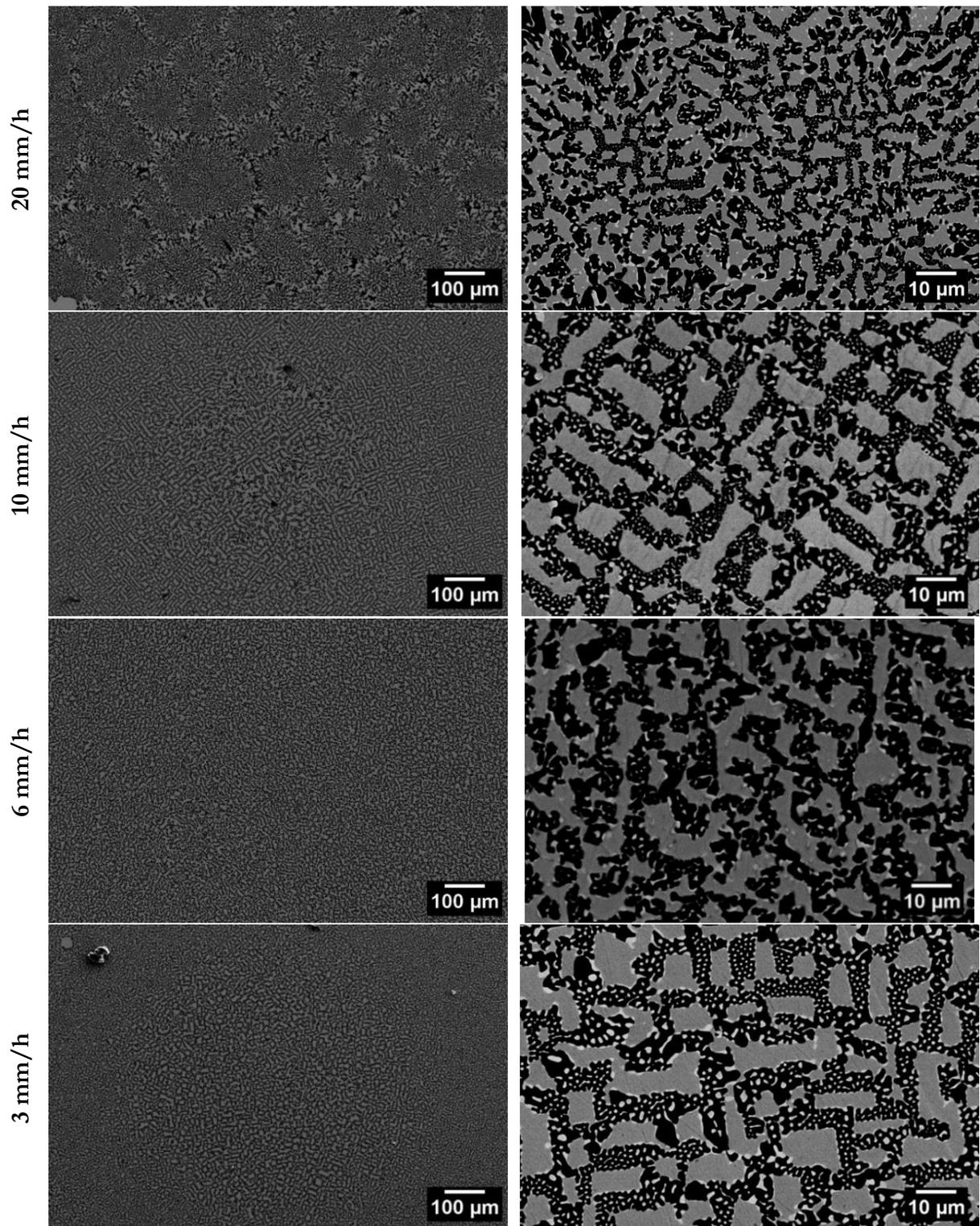


Figure III. 27 – image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'eutectique AEZ 65/16/19 en fonction de la vitesse de solidification.

| | Al₂O₃ | ErAG | ZrO₂ |
|------------------------------|--|-----------------------|------------------------|
| Paramètres théoriques | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 1,1962 nm | a = 0,5113 nm |
| 20 mm/h | a = 0,47623 c = 1,30066 | a = 1,19925 | a = 0,51624 |
| 10 mm/h | a = 0,47624 (0,00003) c = 1,30060 (0,00009) | a = 1,19921 (0,00005) | a = 0,51623 (0,00003) |
| 6 mm/h | a = 0,47624 (0,00002) c = 1,30048 (0,00003) | a = 1,19925 (0,00003) | a = 0,51620 (0,00003) |
| 3 mm/h | a = 0,47617 c = 1,30109 | a = 1,19932 | a = 0,51614 |

Tableau III. 6 – paramètres de maille sur poudre des phases alumine, grenat et zircon du composite AEZ 65/16/19 élaboré au four à image en fonction de la vitesse de solidification.

| Vitesse | Pourcentage en Y ₂ O ₃ | Pourcentages atomiques | Formule |
|----------------|--|---|--|
| 20 mm/h | 15 % _{mol} | 9,1 % _{at} Er 25,8 % _{at} Zr 65,2 % _{at} O | Zr _{0,74} Er _{0,26} O _{1,87} |
| 10 mm/h | 14,9 % _{mol} | 9 % _{at} Er 25,8 % _{at} Zr 65,2 % _{at} O | Zr _{0,74} Er _{0,26} O _{1,87} |
| 6 mm/h | 14,8 % _{mol} | 9 % _{at} Er 25,8 % _{at} Zr 65,2 % _{at} O | Zr _{0,741} Er _{0,259} O _{1,87} |
| 3 mm/h | 14,7 % _{mol} | 8,9 % _{at} Er 25,9 % _{at} Zr 65,2 % _{at} O | Zr _{0,744} Er _{0,256} O _{1,872} |

Tableau III. 7 – teneur en élément de substitution dans la zircon en fonction de la vitesse de solidification.

La figure III.28 représente les cartographies des directions de croissance des eutectique élaborés de 10 mm/h à 3 mm/h. Dans les trois cas, la direction de croissance du grenat est <001>. La phase alumine croît suivant la direction <0001> à 10 mm/h et 3 mm/h tandis qu'elle suit l'axe <10 $\bar{1}$ 0> à 6 mm/h. Dans le cas de la zircon, l'axe de croissance est <001> jusqu'à 6 mm/h. Pour une vitesse de 3 mm/h, il y a un changement de direction qui est alors proche de <101>. Les directions de croissance à 10 mm/h sont en bon accord avec celles rapportées pour des composites eutectiques élaborés respectivement par LHFZ à 25 mm/h (Mesa, Serrano-Zabaleta, *et al.*, 2014) et en four Bridgman à 30 mm/h (Y. Waku *et al.*, 2005).

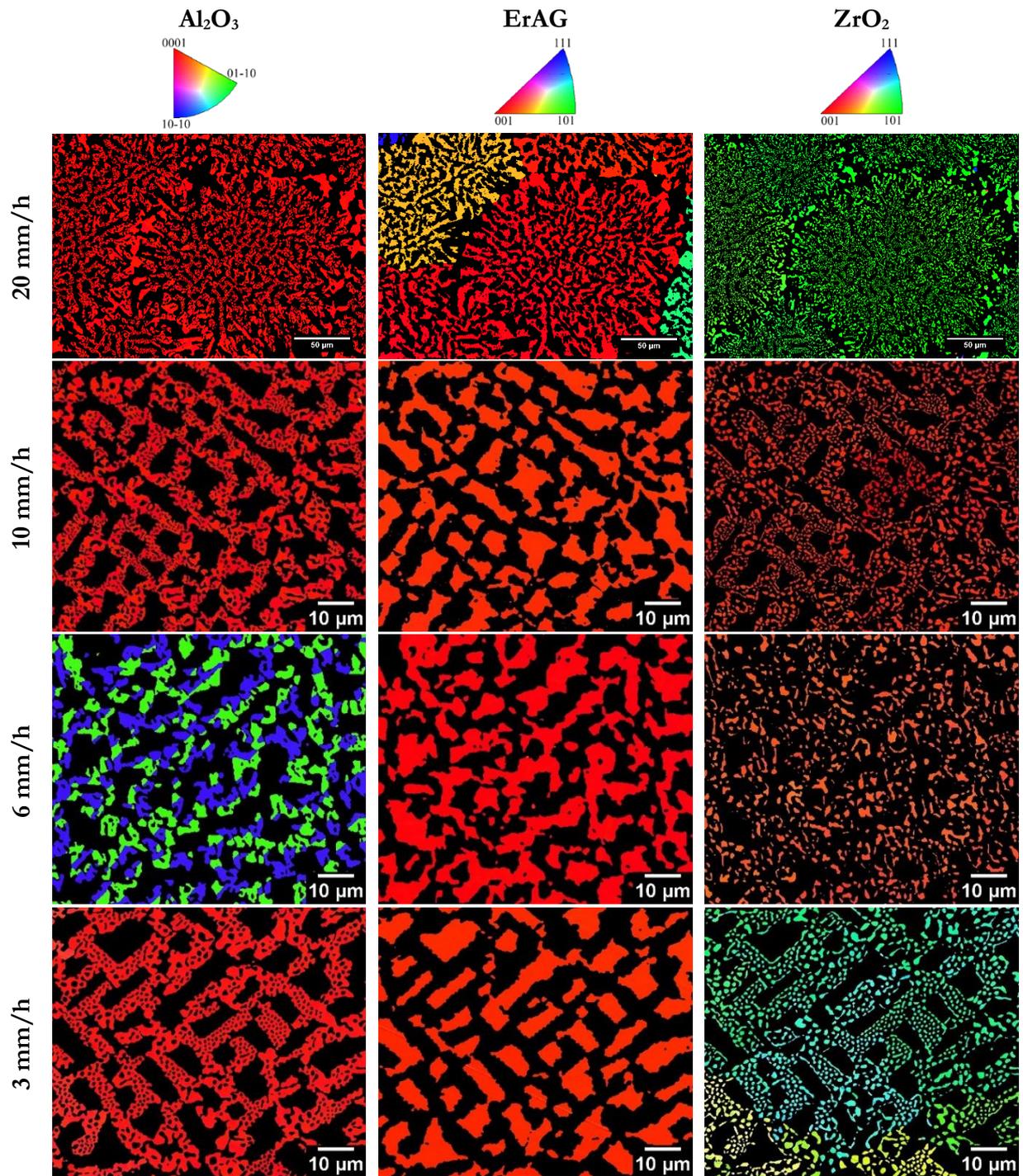


Figure III. 28 – cartographies de directions de croissance de l'eutectique AEZ 65/16/19 élaboré au four à image à 10 mm/h, 6 mm/h et 3 mm/h.

Une relation d'orientation différente tenant compte des directions de croissance peut être écrite pour chaque vitesse de solidification en se basant sur les figures de pôle en figure III.29. Ces relations d'orientation sont regroupées dans le tableau III.8.

| | |
|----------------|--|
| 10 mm/h | $[000\bar{1}]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{ErAG}} // [001]_{\text{zircone}}$ $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (110)_{\text{ErAG}} // (0\bar{1}0)_{\text{zircone}}$ |
| 6 mm/h | $[10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{ErAG}} // [001]_{\text{zircone}}$ $(0001)_{\text{alumine}} // (10\bar{1})_{\text{ErAG}} // (100)_{\text{zircone}}$ |
| 3 mm/h | $[0001]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{ErAG}} // [011]_{\text{zircone}}$ $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (101)_{\text{ErAG}} // (100)_{\text{zircone}}$ |

Tableau III. 8 – relations d'orientation cristallographiques de l'eutectique AEZ 65/16/19 élaboré au four à image à 10 mm/h, 6 mm/h et 3 mm/h.

Comme pour les directions de croissance des phases, la relation d'orientation cristallographique observée à 10 mm/h confirme celle obtenue sur un échantillon solidifié à 25 mm/h par LHFZ (Mesa, Serrano-Zabaleta, *et al.*, 2014).

Bien que la diminution de la vitesse conduise à un changement de direction de croissance de la phase alumine ou de la zircone, les relations d'orientation entre ces phases sont conservées jusqu'à 6 mm/h et sont identiques à celles de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$:

$$\begin{aligned} &<10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{zircone}} \\ &\{2\bar{1}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zircone}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircone}} \end{aligned}$$

A 3 mm/h, cette relation d'orientation devient :

$$\begin{aligned} &(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{zircone}} \\ &(0\bar{1}10)_{\text{alumine}} // (0\bar{1}1)_{\text{zircone}} \\ &(0001)_{\text{alumine}} // (011)_{\text{zircone}} \end{aligned}$$

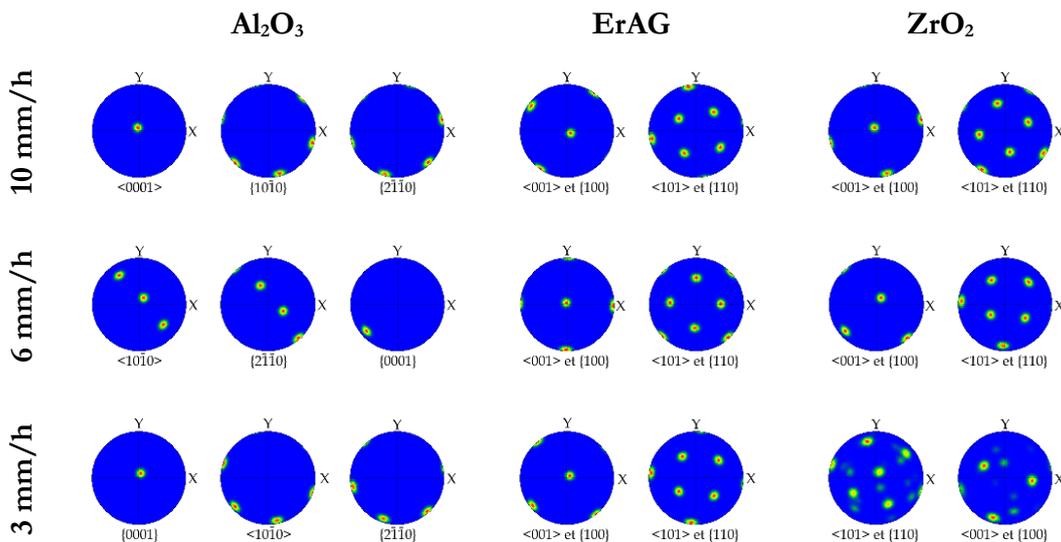


Figure III. 29 – figures de pôle des phases de l'eutectique AEZ 65/16/19 élaboré au four à image à 10 mm/h, 6 mm/h et 3 mm/h.

A une vitesse de solidification de 20 mm/h, nous observons des colonies caractérisées par un changement de direction de croissance de la phase grenat. La figure III.30 présente les figures de pôle pour trois colonies voisines. Pour chacune d'entre elles, les phases alumine et zircon ont la même relation d'orientation qu'à 3 mm/h :

$$\begin{aligned} \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{110\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

En revanche nous constatons que la phase grenat s'écarte de sa direction de croissance préférentielle $\langle 001 \rangle$ dans les colonies 2 et 3.

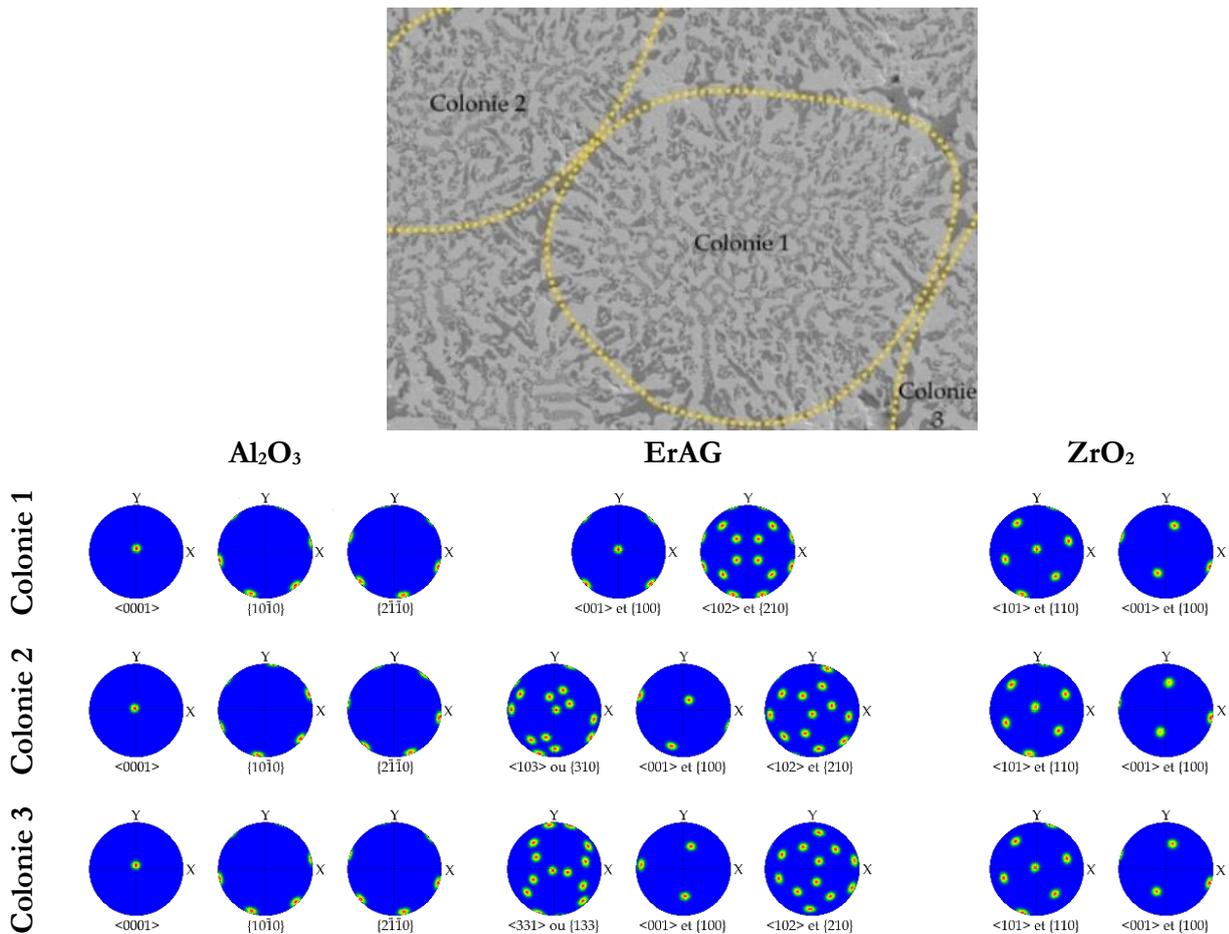


Figure III. 30 – figures de pôle pour différentes colonies du composite eutectique AEZ 65/16/19 solidifié à 20 mm/h.

La figure III.27 a montré que l'eutectique solidifié à 10 mm/h présente également des colonies au cœur du barreau. Dans cette zone, il y a une variation des directions de croissance dans les trois phases comme le montre les cartographies des directions de croissance en figure III.31. Les figures de pôles en figure III.32 montrent que seule la relation d'orientation cristallographique entre l'alumine et la zircon est conservée d'une colonie à l'autre :

$$\begin{aligned} \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircon}} \\ \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

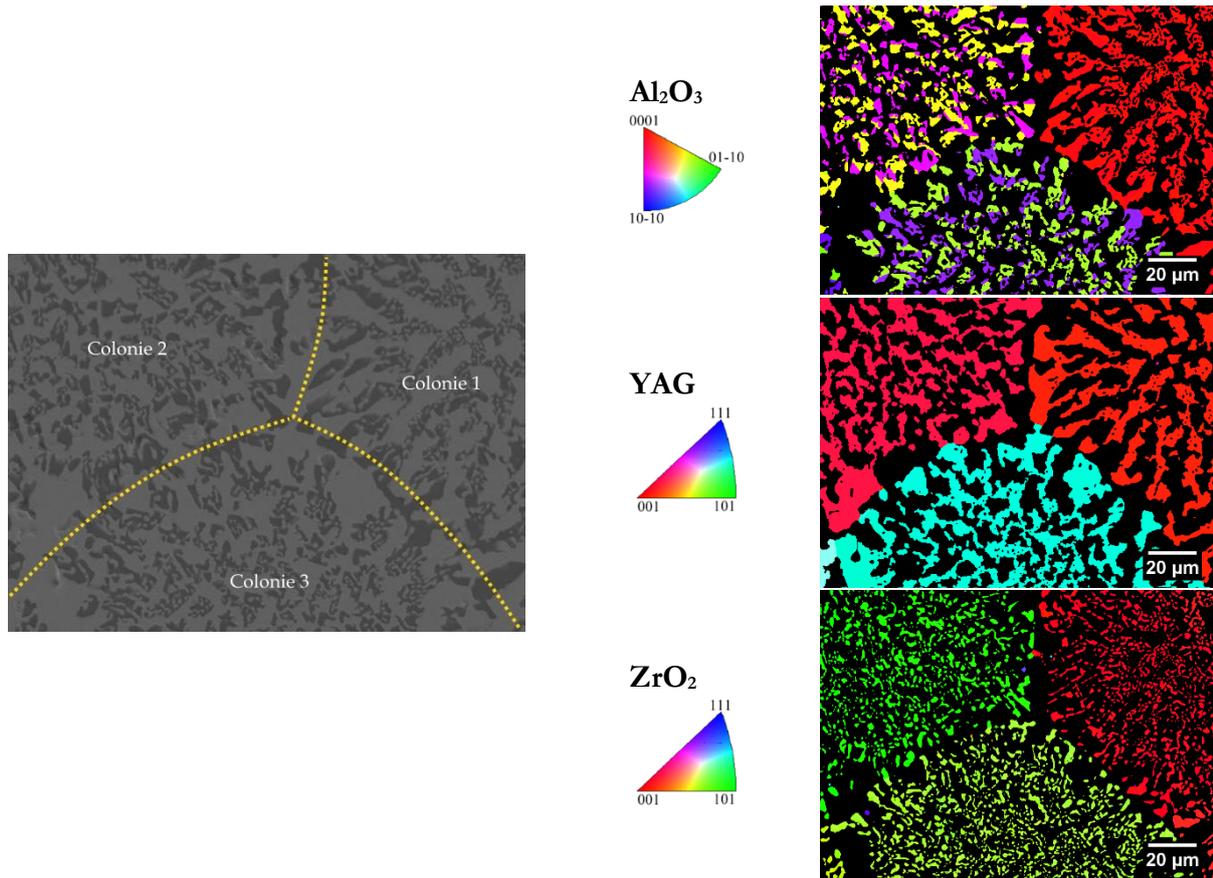


Figure III. 31 – cartographie des directions de croissance du composite eutectique AEZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h au four à image.

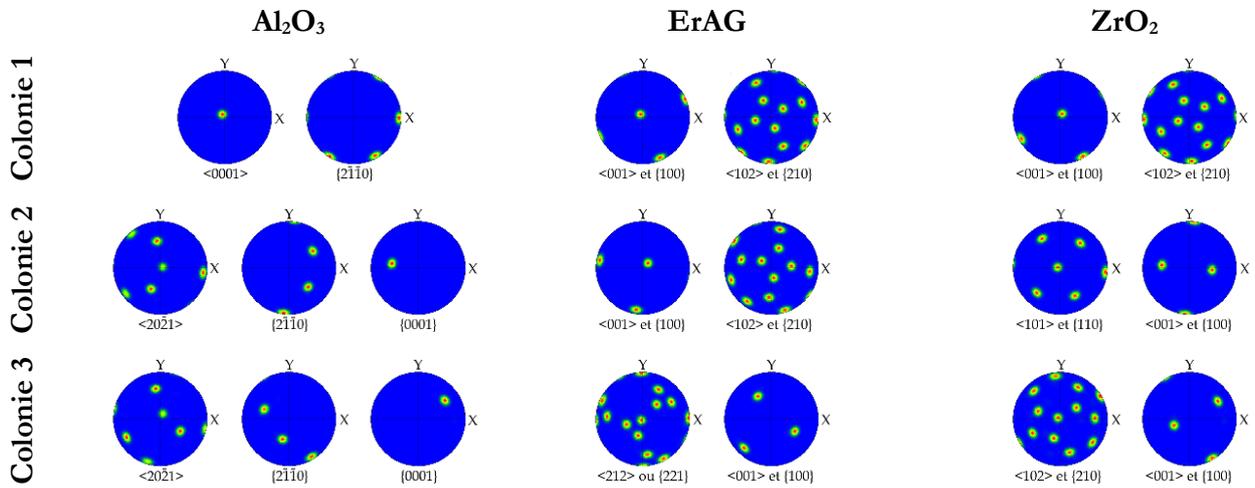


Figure III. 32 – figures de pôle pour différentes colonies du composite eutectique AEZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h.

III.1.3.2. Etude sur les composites élaborés en Micro-Pulling Down

III.1.3.2.1. Etude de la microstructure

La figure III.33 présente la microstructure du composite AYZ 65/16/19 solidifié par Micro-Pulling Down à 5 vitesses différentes : 6 mm/h, 15 mm/h, 30 mm/h, 45 mm/h et 60 mm/h. L'augmentation de la vitesse conduit à une diminution de la taille des domaines des phases avec apparition d'une microstructure cellulaire sur toute la surface de l'échantillon à partir de 15 mm/h.

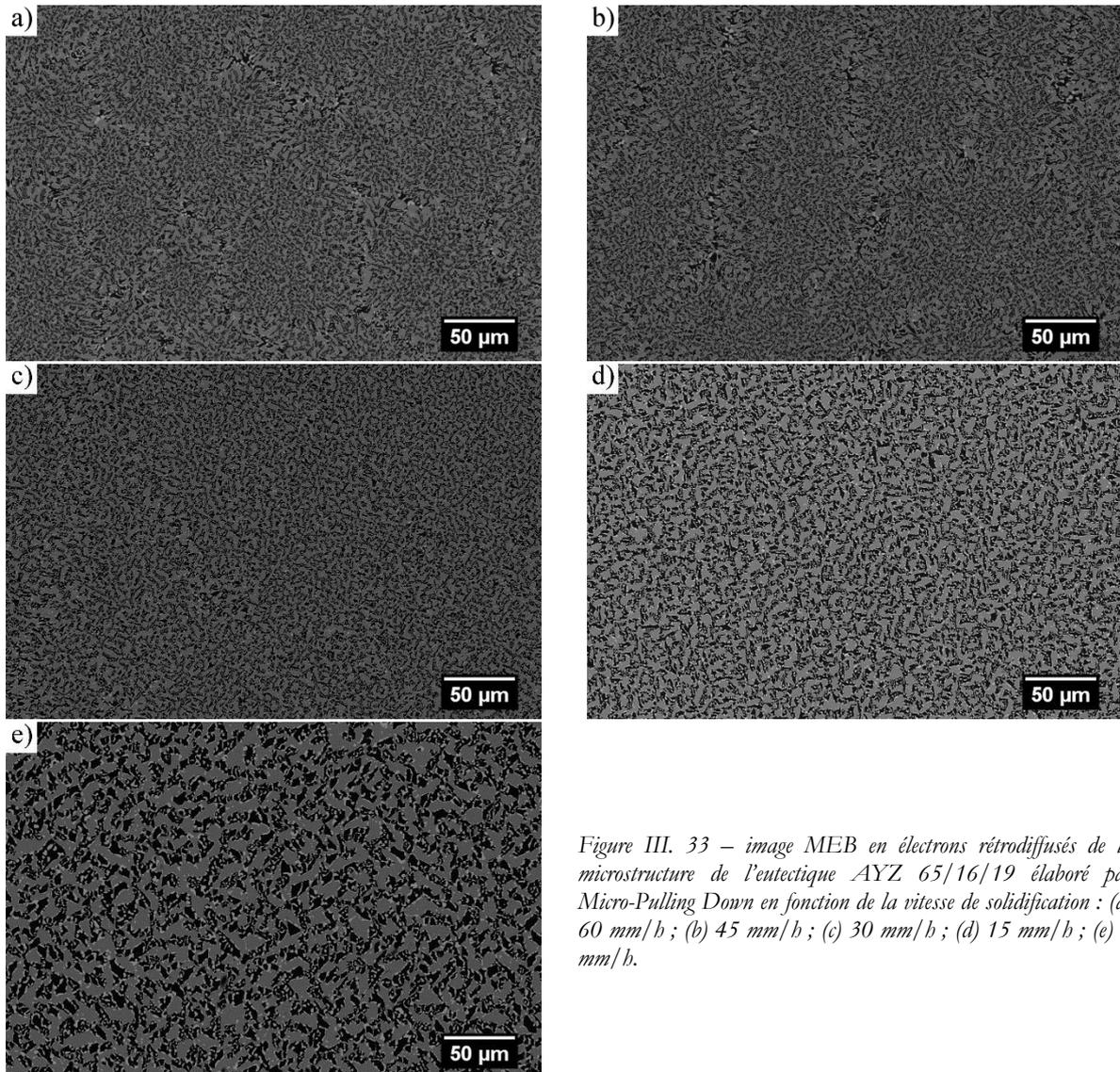


Figure III. 33 – image MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par Micro-Pulling Down en fonction de la vitesse de solidification : (a) 60 mm/h ; (b) 45 mm/h ; (c) 30 mm/h ; (d) 15 mm/h ; (e) 6 mm/h.

III.1.3.2.2. Etude cristallographique

La figure III.34 regroupe les cartographies des directions de croissance correspondant matériau solidifié de 15 à 60 mm/h. L'ensemble de ces eutectiques peut être regroupé en 3 catégories :

- à 6 mm/h, les directions de croissance sont $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]$ pour l'alumine, $[001]$ pour le YAG et $[001]$ ou $[012]$ pour la zirconne (cf. paragraphe III.1.2.3.3) ;
- de 15 mm/h à 45 mm/h, les directions de croissance sont $[10\bar{1}0]$ ou $[01\bar{1}0]$ pour l'alumine et $[001]$ pour le YAG et la zirconne ;
- à 60 mm/h, les directions de croissance sont $[20\bar{2}1]$ ou $[02\bar{2}1]$ pour l'alumine, $[001]$ pour le YAG et $[011]$ pour la zirconne.

A partir des figures de pôle en figure III.35, jusqu'à 45 mm/h, les relations d'orientation peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{YAG}} // <001>_{\text{zirconne}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{YAG}} // \{100\}_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

A 60 mm/h, le changement de directions de croissance de l'alumine et de la zirconne conduit à une nouvelle relation d'orientation tenant compte des directions de croissance des phases:

$$\begin{aligned} [20\bar{2}1]_{\text{alumine}} \text{ ou } [02\bar{2}1]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} // [011]_{\text{zirconne}} \\ (0001)_{\text{alumine}} // \sim(\bar{2}01)_{\text{YAG}} // (010)_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

Nous observons, dans les quatre cas de figures, qu'il y a conservation des relations d'orientation cristallographiques suivantes :

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{zirconne}} \\ \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zirconne}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconne}} \end{aligned}$$

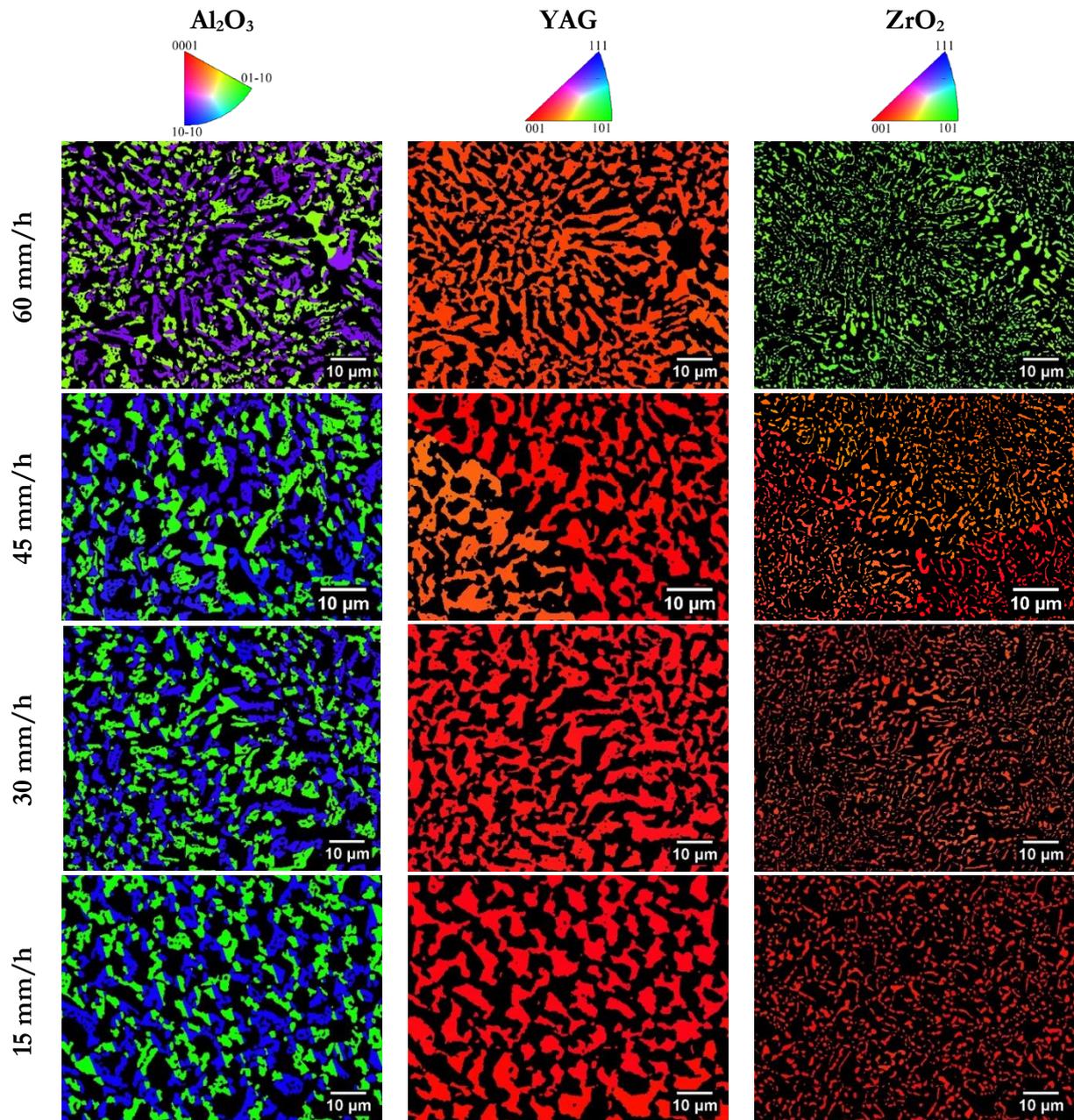


Figure III. 34 – cartographies des directions de croissance des phases de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par Micro-Pulling Down en fonction de la vitesse de solidification.

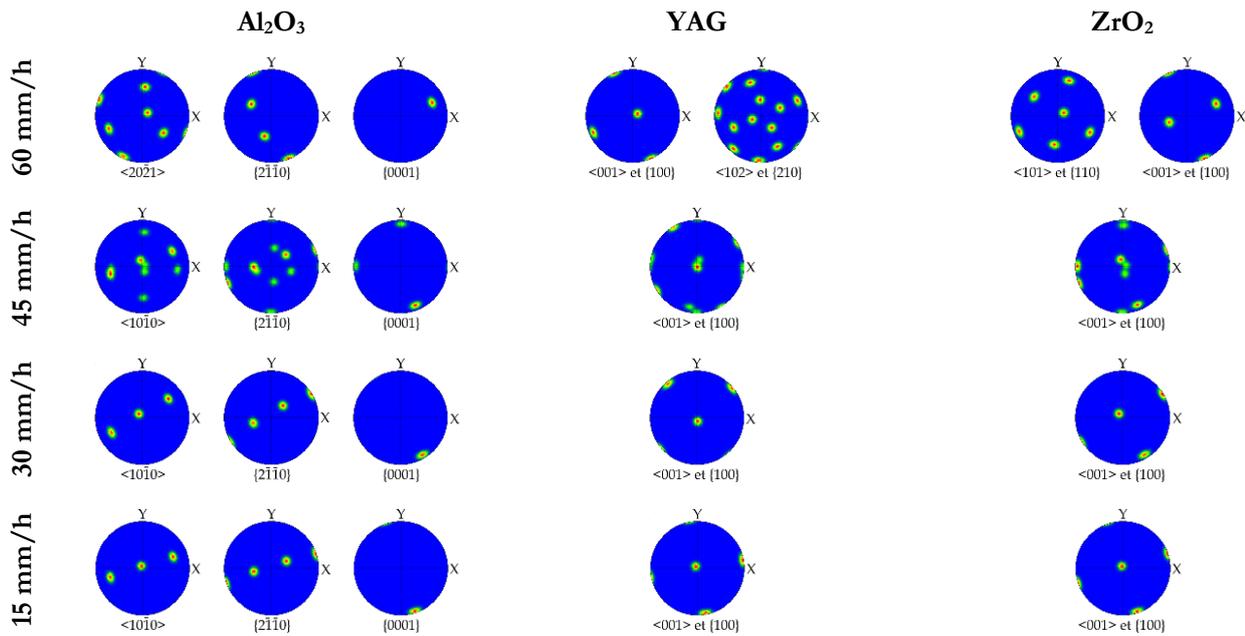


Figure III. 35 – figures de pôle associées aux cartographies de la figure III.32.

La multitude de taches observées sur les figures de pôle du composite solidifié à 45 mm/h indiquent des changements d'orientation des phases dans la zone étudiée liés à la présence de plusieurs colonies d'orientations différentes. La figure III.35 présente un exemple au niveau d'un point triple. Les colonies se distinguent les unes des autres d'un point de vue cristallographique par une rotation des mailles autour de leur axe de croissance et par un changement d'inclinaison des axes de croissance mis en évidence par les figures de pôle.

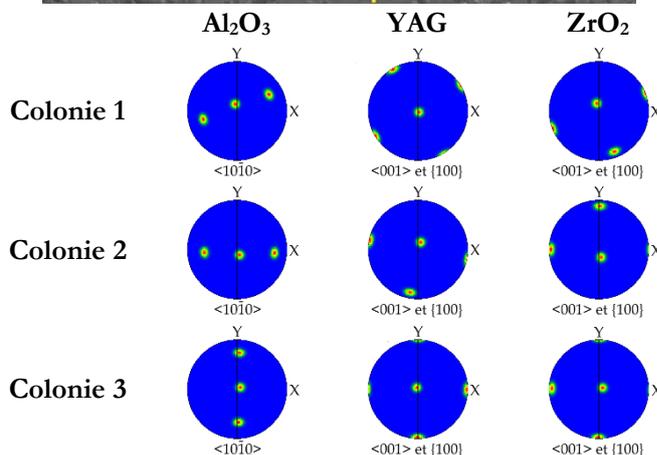
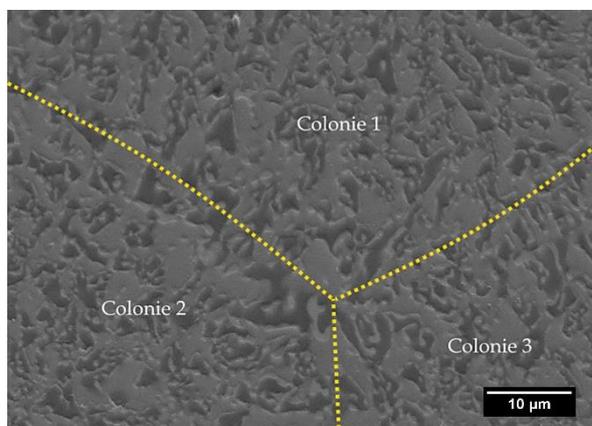


Figure III. 36 – figures de pôle pour différentes colonies du composite eutectique AYZ 65/16/19 solidifié à 45 mm/h par μ PD.

III.1.3.3. Etude de la désorientation relative des phases

Nous avons montré dans les paragraphes précédents que les directions de croissance des phases eutectiques correspondent à des directions cristallographiques définies, souvent identiques quelles que soient les conditions de solidification, mais pouvant s'écarter parfois très légèrement de leur axe cristallographique de quelques degrés. Or, pour l'étude à l'échelle atomique de la structure des interfaces hétérophases réalisée par Microscopie Electronique en Transmission sur des coupes transverses, et présentée au Chapitre IV, le parallélisme des directions de croissance est un point essentiel.

L'évolution de la désorientation des phases deux à deux avec la vitesse de solidification a été étudiée sur les eutectiques AYZ 65/16/19 élaborés au four à image et par μ PD présentant les directions de croissance suivantes :

$$\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{YAG}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircone}}$$

La figure III.37 présente les distributions d'angle entre les directions de croissance des phases alumine et YAG (bleu), alumine et zircone (rouge) ainsi que les phases YAG et zircone (vert) obtenus par analyses EBSD. Pour une solidification à 6 mm/h, dans 67% des cas l'angle entre les directions de croissance de l'alumine et de la zircone est inférieur ou égal à $0,5^\circ$. La distribution d'angle de croissance entre les phases alumine et YAG ainsi qu'entre les phases YAG et zircone est plus étalée avec un angle inférieur à $0,5^\circ$ dans près de la moitié des cas et entre $0,5^\circ$ et $1,5^\circ$ dans l'autre moitié. A la vitesse de 10 mm/h, la désorientation entre l'alumine et la zircone est peu modifiée avec une désorientation inférieure ou égale à $0,5^\circ$ dans près de 70% des cas. Par contre, l'angle de désorientation a augmenté entre les phases alumine-grenat et grenat-zircone allant jusqu'à $5,5^\circ$, le maximum correspondant à un angle entre $1,5^\circ$ et $2,5^\circ$. L'angle de désorientation est inférieur à $0,5^\circ$ dans moins de 10 % des cas. Aucune relation entre l'évolution de l'angle de désorientation et la microstructure ne peut être faite.

Cette étude montre que pour ces deux vitesses, la majeure partie des interfaces alumine – zircone satisfait la condition de parallélisme des directions de croissance nécessaire aux observations en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution. En revanche, pour les deux autres types d'interfaces (alumine – YAG et YAG – zircone), le composite solidifié à 6 mm/h apparaît comme le meilleur candidat pour cette étude METHR.

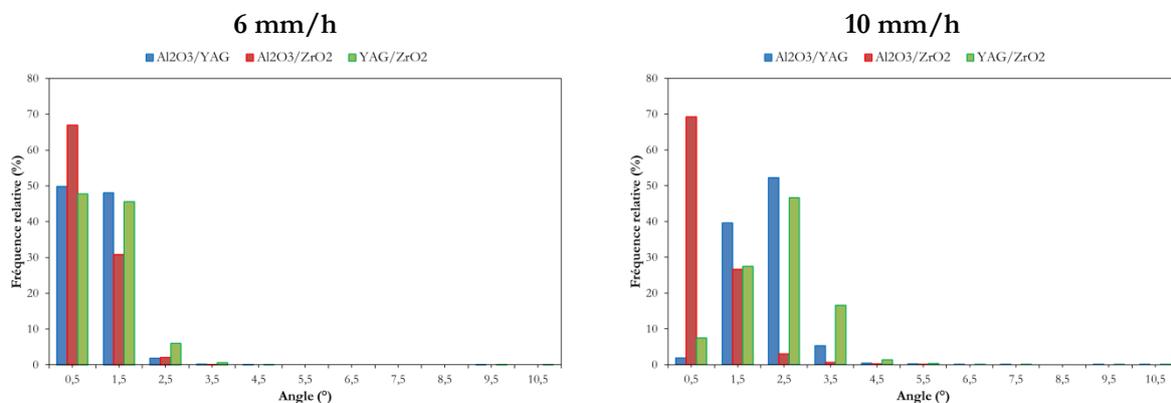


Figure III. 37 – distribution d'angle entre les phases Al_2O_3 – YAG (bleu), Al_2O_3 – ZrO_2 (rouge) et YAG – ZrO_2 (vert) en fonction de la vitesse de solidification pour le composite eutectique AYZ 65/16/19 élaboré au four à image.

La figure III.38 représente les distributions d'angle entre les directions de croissance des phases dans le cas du composite eutectique élaboré par Micro-Pulling Down. Un comportement très similaire est observé pour les eutectiques solidifiés à 15 mm/h et 30 mm/h. La désorientation entre les phases alumine et zircon reste inchangée avec un angle majoritairement de 0,5° tandis qu'elle augmente légèrement entre les phases alumine et YAG ainsi qu'entre les phases YAG et zircon. A 45 mm/h, les distributions d'angle sont multimodales du fait des différences cristallographiques entre les colonies présentées dans le paragraphe précédent. Le composite solidifié à 15 mm/h présente des désorientations majoritairement inférieures à 1,5° pour l'ensemble des phases, ce qui constitue un facteur favorable pour l'étude ultérieure de la structure des interfaces à l'échelle atomique.

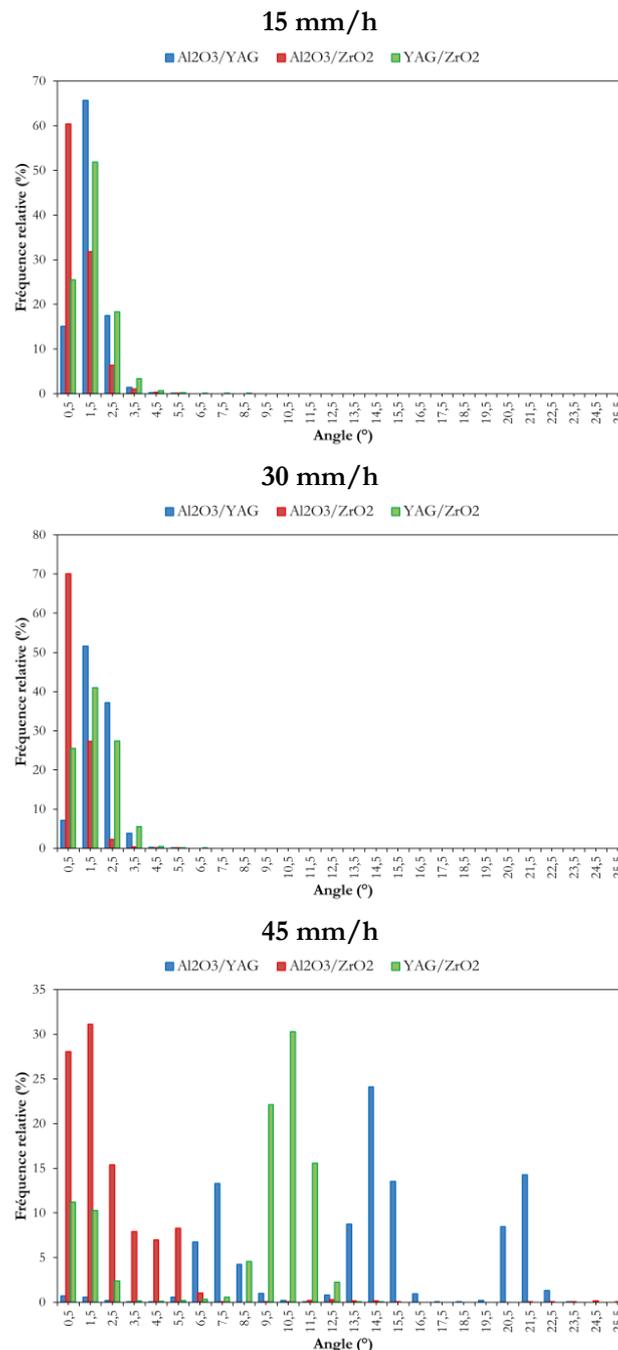


Figure III. 38 – distribution d'angle entre les phases $Al_2O_3 - YAG$ (bleu), $Al_2O_3 - ZrO_2$ (rouge) et $YAG - ZrO_2$ (vert) en fonction de la vitesse de solidification pour le composite eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD.

III.1.4. Discussion

Le composite eutectique AYZ 65/16/19 solidifié par μ PD à 6 mm/h présente une microstructure atypique composée d'un anneau central de 1 mm de diamètre entouré de colonies. Ce type de microstructure provient probablement d'un front de solidification perturbé : les conditions de solidification à l'intérieur de l'anneau diffèrent des conditions à l'extérieur conduisant à une microstructure inhomogène. Cette anomalie de microstructure est également associée à une hétérogénéité cristallographique avec, en particulier, un changement de direction de croissance de la zircone suivant $\langle 102 \rangle$ au centre de l'anneau et pour une croissance $\langle 102 \rangle$ ou $\langle 001 \rangle$ à l'extérieur selon la colonie considéré. Une observation en coupe longitudinale de l'interface germe-eutectique pourrait permettre de mieux comprendre l'origine du phénomène. Dans le cas où cette microstructure est associée à une perturbation d'origine instrumentale, celle-ci pourrait être corrigée. Le cas échéant, le front de solidification serait macroscopiquement plan et donc la microstructure serait homogène à cette vitesse. Dans ces conditions, au vu de l'ensemble des résultats présentés ici et des données disponibles dans la littérature sur les directions de croissance, il est très probable que la croissance de la zircone se ferait suivant la direction $\langle 001 \rangle$ uniquement.

Les observations faites sur le composite AEZ 65/16/19 solidifié à 20 mm/h ont montré que chaque colonie possède des orientations cristallographiques des phases qui lui sont propres. Ces colonies résultent d'une déstabilisation du front de solidification du fait d'une vitesse de solidification trop importante. En effet, pour obtenir un front de solidification plan, le rapport du gradient thermique de la méthode sur la vitesse de solidification doit être supérieur à une valeur critique (*cf.* équation I.17) estimée à 5 ± 3.10^9 K.s.m⁻² pour l'eutectique AYZ 65/16/19 (Cherif, 2016). Pour une méthode d'élaboration ayant un gradient thermique de 200 K.cm⁻¹, les colonies apparaissent pour une vitesse de solidification supérieure à 14 mm/h. Le front de solidification déstabilisé crée des lieux aux conditions de solidification différentes dans le matériau conduisant à une hétérogénéité cristallographique. Cependant, un front de solidification plan et stable n'est pas forcément associé à une homogénéité cristallographique à l'échelle du matériau. Dans le cas du composite AYZ 65/16/19 solidifié par EFG à 6 mm/h pour lequel la microstructure est homogène, il existe de larges zones de plusieurs centaines de micromètres caractérisés par des changements d'orientations des phases. L'origine de ce type d'inhomogénéité cristallographique reste à déterminer.

Les orientations des phases sont déterminées dans les premiers stades de la croissance eutectique, elles dépendent de la vitesse de solidification et peuvent impacter la morphologie des phases. Dans le cas du composite Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂, une morphologie de type « Geometrical Pattern » a été observée pour les solidifications à 10 mm/h et 3 mm/h (*cf.* figure III.27). Pour ces deux vitesses, la croissance de l'alumine s'opère suivant l'axe \vec{z} . A 6 mm/h, la morphologie est d'avantage de type « Chinese Script » et la croissance de l'alumine s'est faite suivant la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$. Ce même comportement a été observé pour le composite Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ avec une microstructure de type « Geometrical Pattern » pour une direction préférentielle de croissance [0001] de l'alumine (Murayama *et al.*, 2004). Dans les conditions de croissance eutectique couplée à 10 m/h et 3 mm/h pour le composite Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂, les parallélismes de plan sont les suivants :

$$\begin{aligned} & \{10\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{001\}_{\text{ErAG}} \\ & \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{ErAG}} \\ & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{ErAG}} \end{aligned}$$

La phase grenat a une forme cuboïde avec de grandes faces relativement droites et des angles à 90° qui semblent suivre les plans {100} de grenat et les plans {10 $\bar{1}$ 0} et {2 $\bar{1}$ 10} de l'alumine perpendiculaires comme le montre la figure III.39. La zircone quant à elle a toujours une forme de nodules aux interfaces courbes. Deux hypothèses peuvent expliquer la morphologie du grenat. La première hypothèse est que les conditions thermodynamiques favorisent la formation des plans de type {100} du grenat. La seconde hypothèse est que c'est l'axe de croissance de l'alumine qui contrôle la morphologie du grenat.

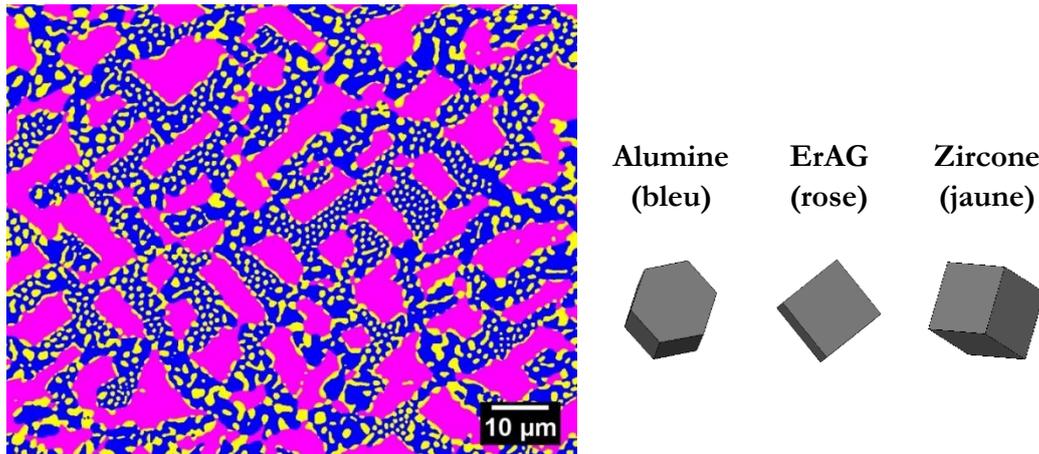


Figure III. 39 – cartographie des phases et positionnement des mailles cristallographiques de l'eutectique AEZ 65/16/19 élaboré au four à image à 3 mm/h.

Dans la majeure partie des cas, la relation d'orientation cristallographique suivante entre l'alumine et la zircone est conservée :

$$\begin{aligned} & \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircone}} \\ & \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zircone}} \\ & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircone}} \end{aligned}$$

Cette constatation a également été faite pour l'eutectique Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂ élaboré par LHFZ avec plusieurs vitesses de solidification (Mesa, Serrano-Zabaleta, *et al.*, 2014).

Les relations d'orientation cristallographiques entre les phases alumine et grenat, elles sont majoritairement de deux types :

$$\begin{aligned} & \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{grenat}} & \text{ou} & \langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{grenat}} \\ & \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{grenat}} & & \{1\bar{2}10\}_{\text{alumine}} // \{210\}_{\text{grenat}} \\ & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{grenat}} & & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{120\}_{\text{grenat}} \end{aligned}$$

Par conséquent, il existe une relation d'orientation très privilégiée entre l'alumine et la zircone tandis qu'entre l'alumine et le grenat, la contrainte de parallélisme est moins forte, d'autant plus qu'il existe un écart entre les directions de croissance de l'alumine et le grenat pouvant atteindre 3,5°.

Il a été proposé dans le cadre du projet ANR CiNATRA que la croissance du composite eutectique Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ n'est pas ternaire, la zircone étant supposée discontinue dans le matériau (Cherif, 2016). Le mécanisme de croissance consisterait en une croissance couplée de l'alumine et du grenat avec un rejet d'atomes de zirconium dans le liquide. La concentration en zirconium dans le liquide en front de solidification augmenterait alors jusqu'à atteindre une limite

au-delà de laquelle il y a précipitation et croissance rapide de la zirconie. Ainsi, la composition dans le liquide en avant du front de solidification varierait entre une composition pauvre en zirconium qui se rapproche de la composition eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et une composition riche en zirconium proche de la composition eutectique ternaire. Puisque la relation d'orientation entre l'alumine et la zirconie est presque toujours vérifiée, dans l'hypothèse où la solidification de la zirconie est retardée par rapport à l'alumine, la croissance de celle-ci se ferait sur les plans de l'alumine de telle sorte de respecter cette relation d'orientation qui correspond à une minimisation d'énergie. L'hypothèse de croissance non ternaire serait confirmée par le fait que les phases alumine et grenat ont le même domaine d'homogénéité de direction de croissance au four à image à 6 mm/h tandis qu'il est plus restreint pour la zirconie (*cf.* figure III.8). Néanmoins, il est nécessaire de faire des études complémentaires pour valider cette hypothèse notamment en déterminant avec certitude si la phase zirconie est discontinue. Si tel est le cas, il pourra être conclu que pour les eutectiques à microstructure interconnectée, la croissance des phases n'est pas ternaire, en d'autres termes, la phase zirconie ne croît pas simultanément aux deux autres phases.

III.2. Elaboration de nouvelles compositions

Des travaux précédemment menés dans le laboratoire ont été consacrés à l'élaboration de diverses compositions eutectiques binaires associant les phases alumine et grenat (TR = Y, Er, Dy, Yb) ou alumine et pérovskite (TR = Gd, Eu) ainsi que l'élaboration d'eutectiques ternaires avec ajout de zirconie (Perriere, 2008; Piquet, 2006). Ils ont également porté sur l'élaboration de composites eutectiques interconnectés à base de grenat et de pérovskite sans alumine. Un des objectifs de l'ANR CiNATRA est de définir de nouvelles compositions eutectiques aux performances améliorées.

III.2.1. Compositions eutectiques à partir du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

III.2.1.1. Elaboration du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3$

Des travaux récents (Y. Waku and Fujiwara, 2014), ont montré que l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3$ présentait une résistance à la flexion à 1600°C de l'ordre de 700 MPa, valeur bien supérieure à celles obtenues pour les autres eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GAP}$ et se rapprochant de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ (*cf.* figure III.40-a). Par ailleurs, tout comme les autres eutectiques, ce binaire montre une excellente stabilité de la microstructure en température (*cf.* figure III.40-b).

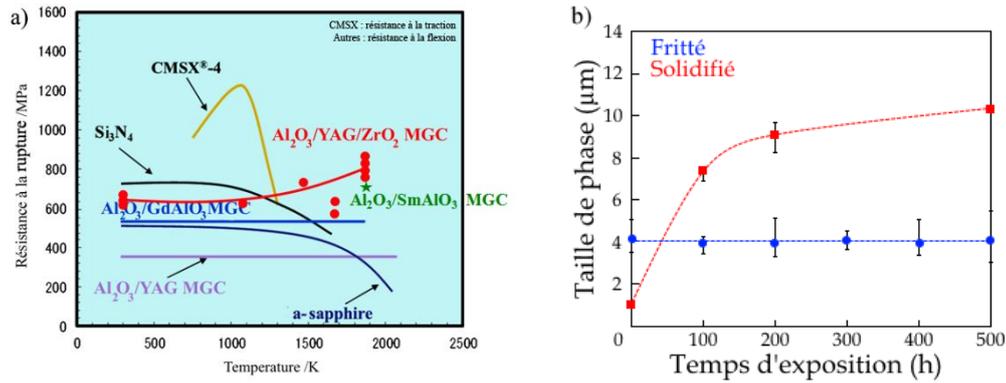


Figure III. 40 – caractéristiques de l'eutectique $Al_2O_3 - SmAP$ (Y. Waku and Fujiwara, 2014) ; (a) résistance à la rupture ; (b) évolution de la taille des phases en fonction de la durée de traitement thermique à 1600°C sous air.

La littérature indique diverses compositions, selon la méthode d'élaboration utilisée ou la méthode de construction des diagrammes de phase choisie, pouvant mener à une microstructure interconnectée constituée des phases Al_2O_3 et $SmAlO_3$. L'ensemble de ces compositions proposées sont résumées dans le tableau III.9.

| % _{mol} Al_2O_3 | % _{mol} Sm_2O_3 | Source | Désignation |
|----------------------------|----------------------------|--|-------------|
| 74 | 26 | (Yoshikawa <i>et al.</i> , 2000) | AS 74/26 |
| 76 | 24 | (Mizuno, Yamada and Noguchi, 1977) | AS 76/24 |
| 77 | 23 | (O. Fabrichnaya and Seifert, 2009) | AS 77/23 |
| 78 | 22 | (Olga Fabrichnaya <i>et al.</i> , 2012) cf. annexe 5 figure A5-3 | AS 78/22 |

Tableau III. 9 – compositions reportées dans la littérature pour l'eutectique $Al_2O_3 - SmAlO_3$.

Les composites AS 74/26 ; AS 76/24 et AS 78/22 ont été préparés à une vitesse de solidification de 10 mm/h au four à image afin de définir la composition eutectique. Dans le cas des compositions AS 74/26 et AS 76/24, les clichés MEB en électrons rétrodiffusés montrent que le matériau est constitué de deux phases (figure III.41). Les analyses EDS permettent de montrer que la phase sombre correspond à l'alumine et la phase claire à la pérovskite $SmAlO_3$ « SmAP » (figure III.42). Ces deux compositions sont remarquables par la présence de dendrites de pérovskite. La présence de ces dendrites est caractéristique d'un excès de Sm_2O_3 dans le mélange primaire. La zone interdendritique est constituée d'une microstructure eutectique avec les phases Al_2O_3 et SmAP interconnectées.

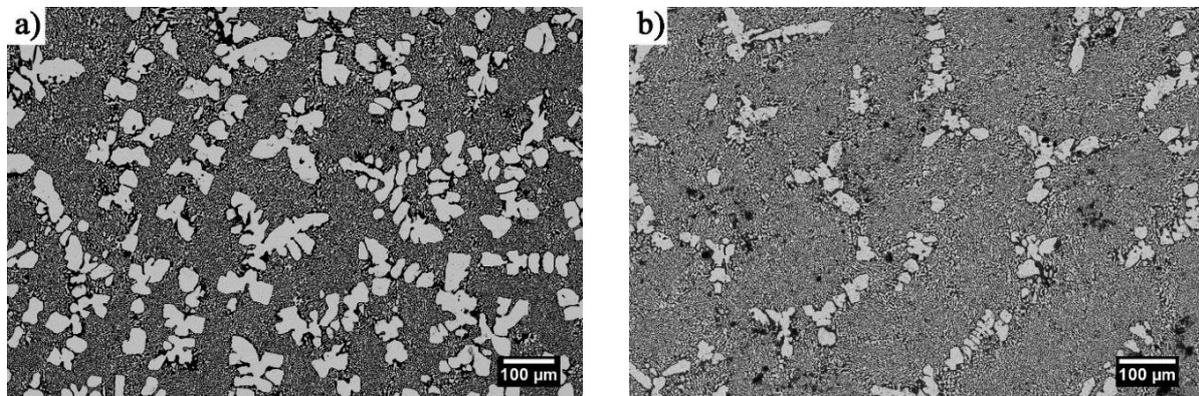
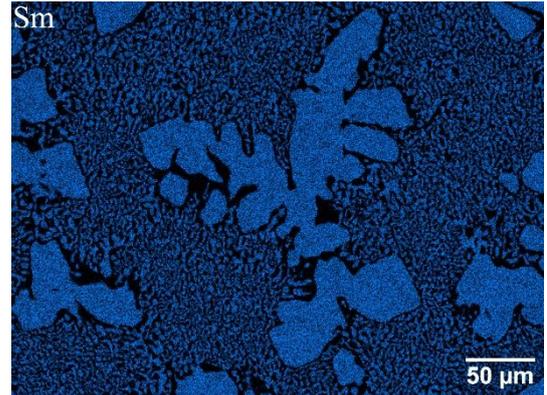
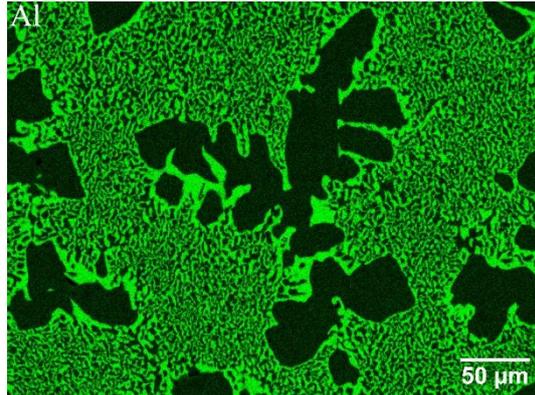
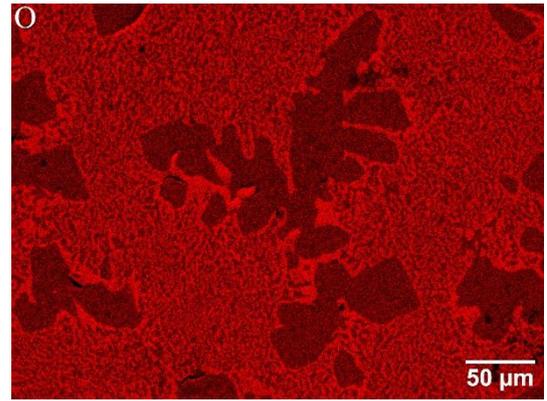
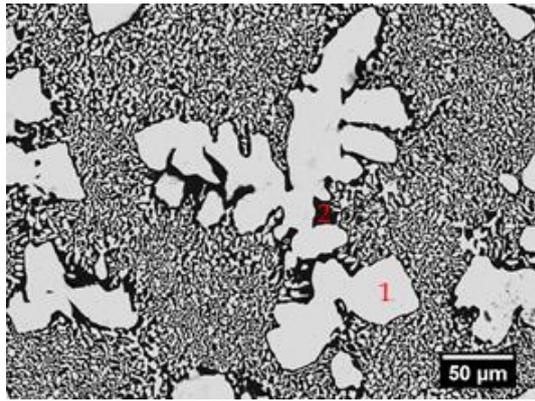


Figure III. 41 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du composite $Al_2O_3 - SmAlO_3$ en coupe transversale pour les compositions hors-eutectiques AS 74/26 (a) et AS 76/24 (b).



Spectre 1

Spectre 2

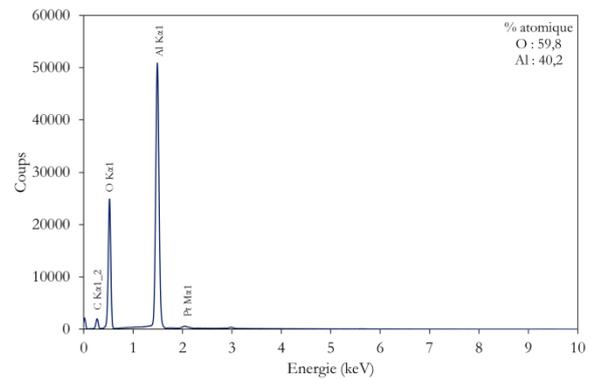
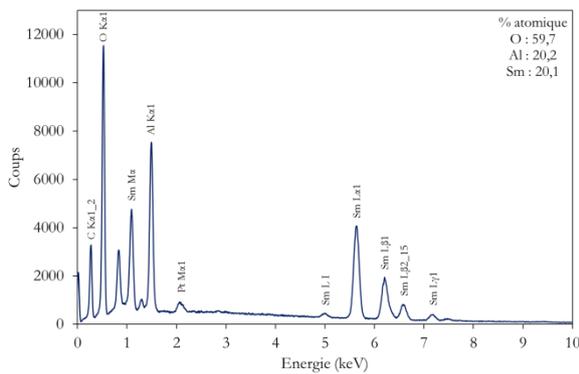


Figure III. 42 - Cartographie et analyse quantitative EDS de l'eutectique AS 74/26.

La composition AS 78/22 mène à une microstructure interconnectée à deux phases homogène, sans dendrite (figure III.43-a et III.43-b). L'observation de la microstructure en coupe longitudinale montre un léger allongement de la microstructure parallèlement à la direction de solidification du barreau (figure III.43-c). La microstructure de cet eutectique est plus fine et avec des interfaces plus courbes que celle d'un composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ solidifié à la même vitesse.

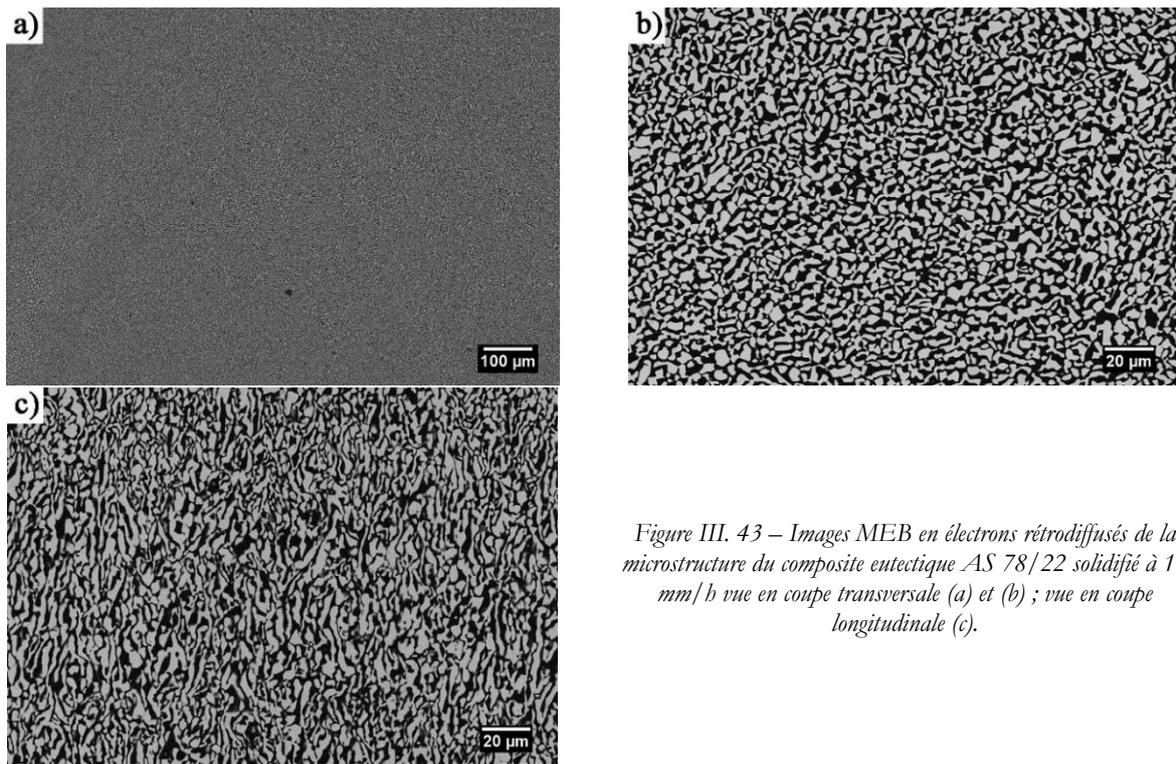


Figure III. 43 – Images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure du composite eutectique AS 78/22 solidifié à 10 mm/h vue en coupe transversale (a) et (b) ; vue en coupe longitudinale (c).

A 10 mm/h (figure III.44), la phase alumine présente deux directions de croissance possibles d'après les diffractogrammes de rayons X obtenus sur plusieurs barreaux : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ou $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$. Dans le cas de la pérovskite, les directions de croissance privilégiées sont multiples. La diffraction des rayons X ne permet pas de déterminer de manière certaine les familles de plans les plus représentées dans la pérovskite du fait de la structure orthorhombique quasiment quadratique de la maille. En pratique à un angle 2θ (ou une distance inter-réticulaire d) donné peuvent correspondre plusieurs familles de plans.

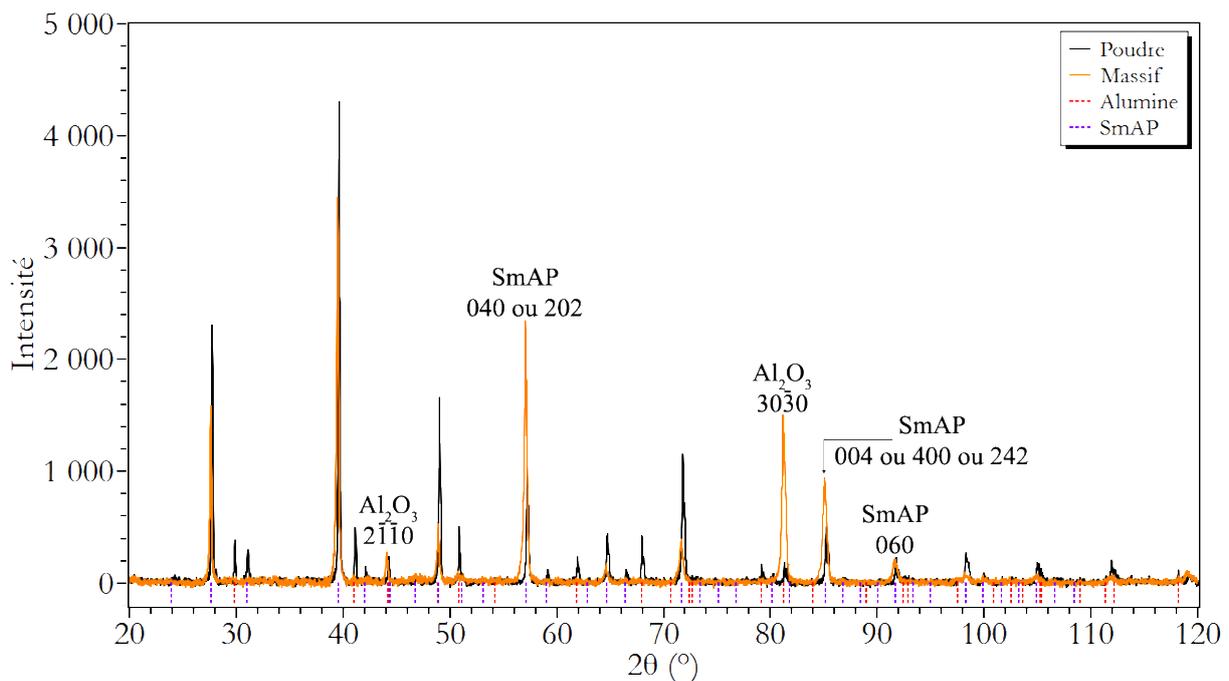


Figure III. 44 – diffractogramme des rayons X sur échantillon massif (orange) puis poudre (noir) du composite AS 78/22 solidifié à 10 mm/h au four à image.

Les différentes directions de croissance mises en évidence en diffraction des rayons X s'expliquent par deux phénomènes : l'existence de plusieurs régions d'orientation différente et l'existence de plusieurs domaines d'orientation au sein de chaque domaine cristallin de pérovskite générés par la transition cubique-orthorhombique à haute température (*cf.* annexe 2). La figure III.45 montre une micrographie en MET d'un grain de pérovskite présentant plusieurs domaines d'orientation. Les paramètres de mailles de l'alumine et de la pérovskite, calculés par affinement Rietveld à partir des diffractogrammes de rayons X sur échantillon de poudre, sont très proches des paramètres théoriques comme le montre le tableau III.10.

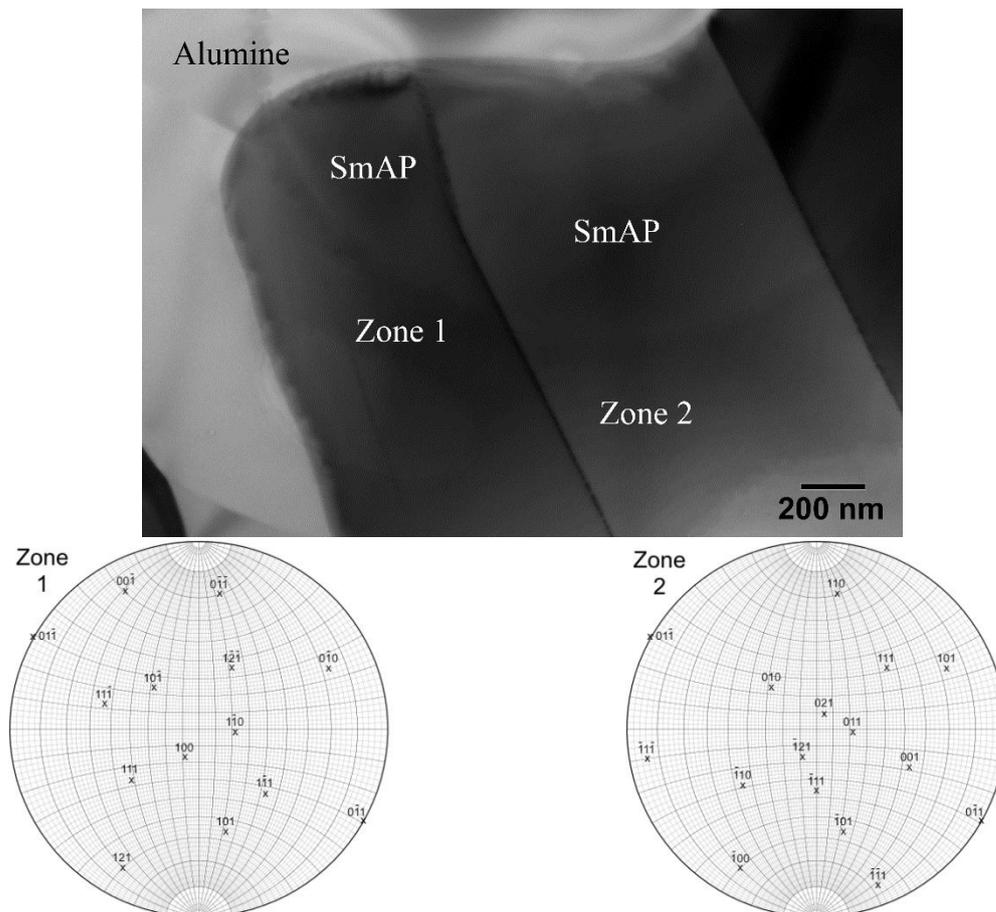


Figure III. 45 – micrographie en champs clair montrant les domaines d'orientation dans la phase pérovskite du composite entectique AS 78/22 solidifié au four à image à 10 mm/h.

| | Al_2O_3 | SmAlO_3 Pnma |
|-------------------------------|---|--|
| Théorique ⁴ | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 0,52904 nm b = 0,7474 nm c = 0,52912 nm |
| AS 78/22 | a = 0,47581 (0,00007) c = 1,299872 (0,00026) | a = 0,52899 (0,0009) b = 0,74794 (0,00009) c = 0,52887 (0,00004) |

Tableau III. 10 – paramètres de maille des phases Al_2O_3 et SmAlO_3 du composite solidifié au four à image AS 78/22 obtenus par diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur des échantillons de poudre.

⁴ Fiches PDF 00-010-0173 (alumine) et 04-007-5170 (SAP)

L'évolution de la microstructure en fonction de la vitesse de solidification (figure III.46) montre que le caractère interconnecté et homogène disparaît à partir d'une vitesse de solidification de 20 mm/h laissant place à une microstructure de type cellulaire.

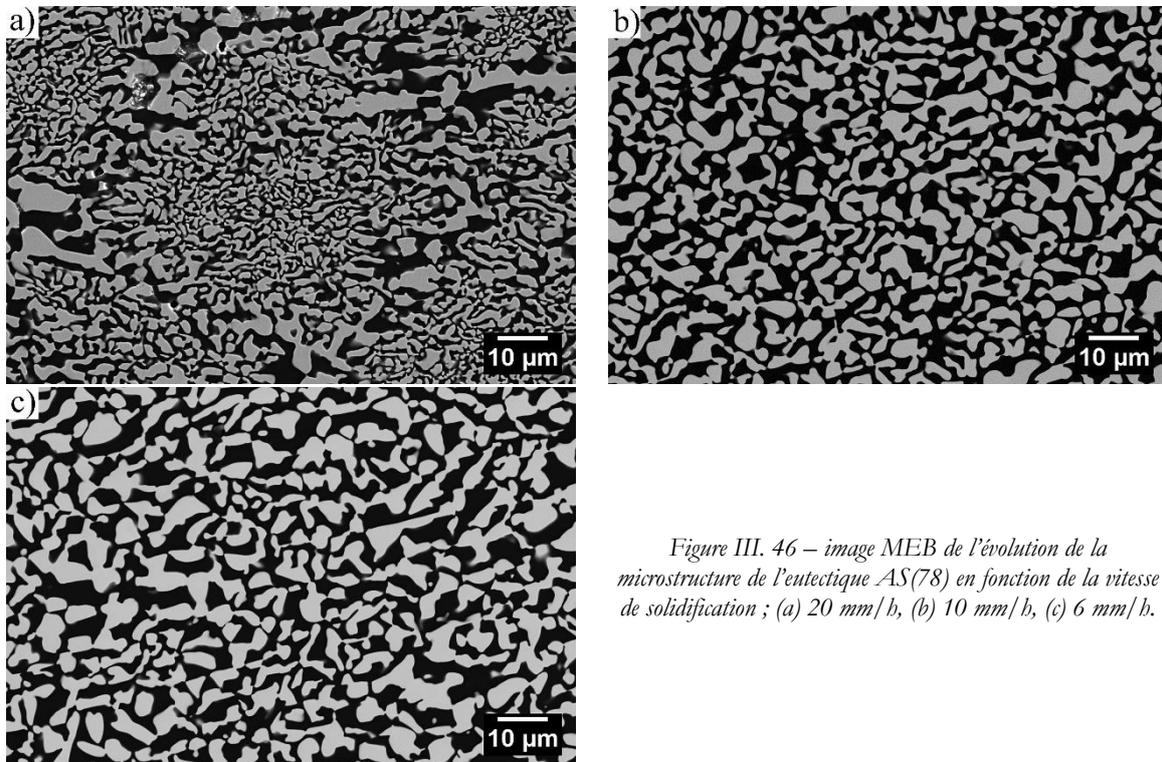


Figure III. 46 – image MEB de l'évolution de la microstructure de l'eutectique AS(78) en fonction de la vitesse de solidification ; (a) 20 mm/h, (b) 10 mm/h, (c) 6 mm/h.

Les figures III.47 à III.49 présentent différents extraits d'une même cartographie EBSD de $315 \times 280 \mu\text{m}^2$ réalisée sur un échantillon solidifié au four à image à 10 mm/h. Ces différentes figures montrent qu'au sein du même échantillon, il existe plusieurs régions d'orientations différentes. Elles révèlent une direction de croissance de l'alumine (A) variant entre $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ suivant la région. Comme dans le cas des eutectiques à base de grenat, il y a un maillage basal de l'alumine. La phase pérovskite (P) présente, pour sa part, une direction de croissance privilégiée pour chaque zone d'intérêt : $[100]$; $[2\bar{1}0]$; $[0\bar{1}1]$. Dans le cas de la figure III.48, il existe une légère désorientation d'environ 5° entre les directions de croissance $[10\bar{1}0]$ de l'alumine et $[2\bar{1}0]$ de la pérovskite. La symétrie de la pérovskite a rendu l'indexation des clichés de diffraction plus complexe. Ceci conduit à des problèmes de pseudo-symétrie, c'est-à-dire à des clichés de diffraction pratiquement identiques pour deux orientations données. Cette difficulté génère de la part du logiciel EBSD des erreurs d'indexation pour plusieurs pixels. De ce fait, un nettoyage des cartographies est nécessaire consistant à appliquer une opération de symétrie qui va changer l'orientation des pixels mal indexés. Les différents domaines d'orientation montrés en figure III.45 sont assez peu visibles en EBSD, la taille de pixel des cartographies EBSD n'étant pas assez faible (le pas des cartographies présenté est de $0,35 \mu\text{m}$ alors que les tailles de domaine sont généralement de l'ordre du micromètre). Par ailleurs, les erreurs d'indexation et le nettoyage peuvent être à l'origine de la disparition de pixels associés à ces variant. Les différentes orientations de la pérovskite obtenues par EBSD correspondent à des rotations de 90° autour d'axes de type $\langle 101 \rangle$ ou $\langle 010 \rangle$. Les figures de pôle en densité présentées ci-après mettent en avant les orientations majoritaires de la pérovskite dans chacune des cartographies.

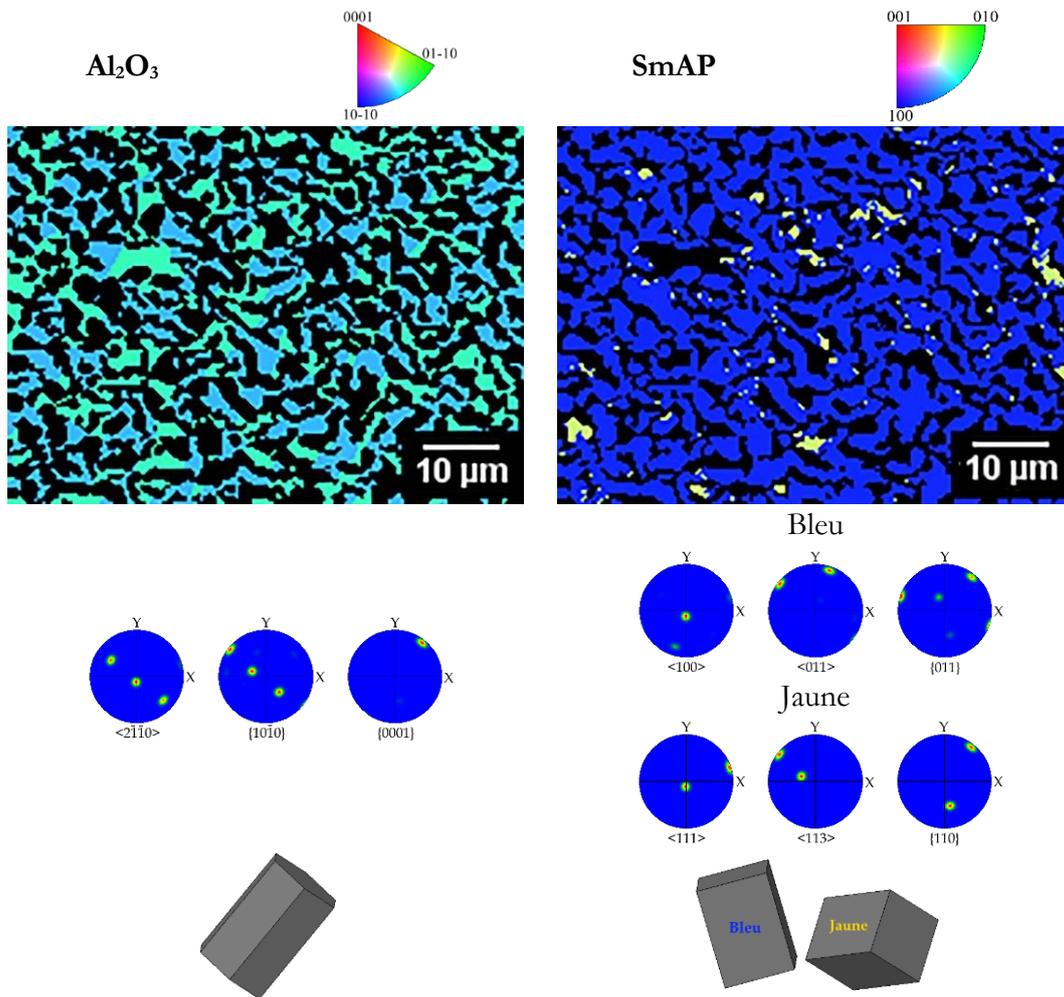


Figure III. 47 – analyse EBSD 1 du composite eutectique AS 78/22 solidifié à 10 mm/h au four à image.

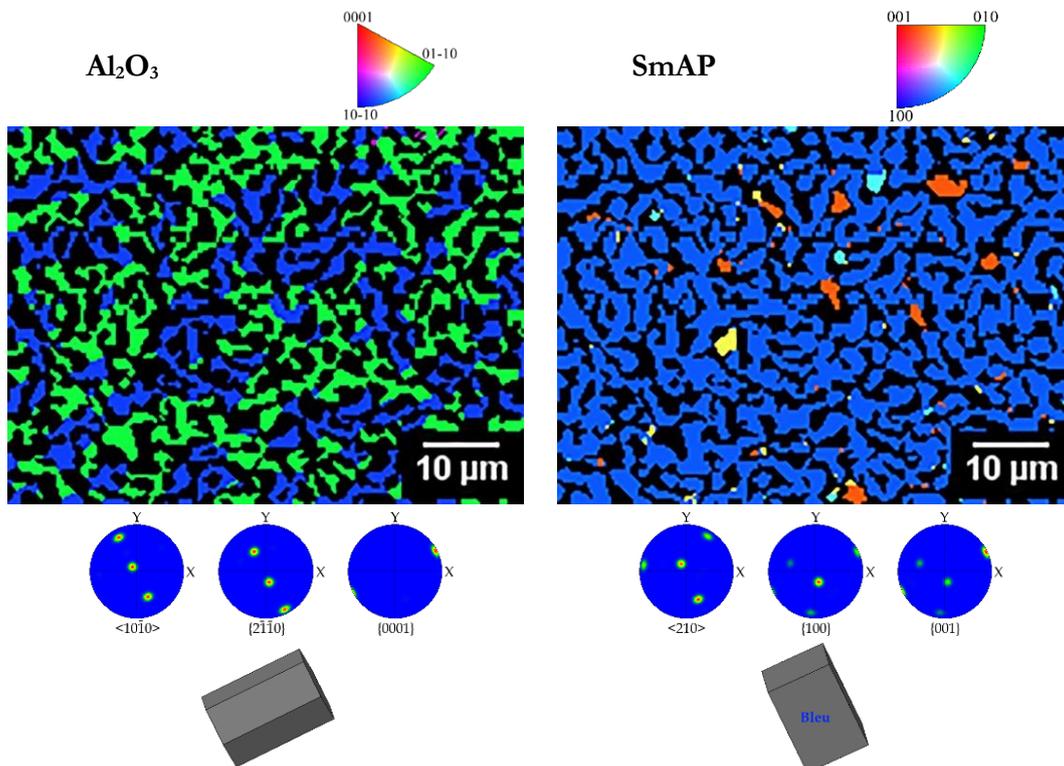


Figure III. 48 – analyse EBSD 2 du composite eutectique AS 78/22 solidifié à 10 mm/h au four à image.

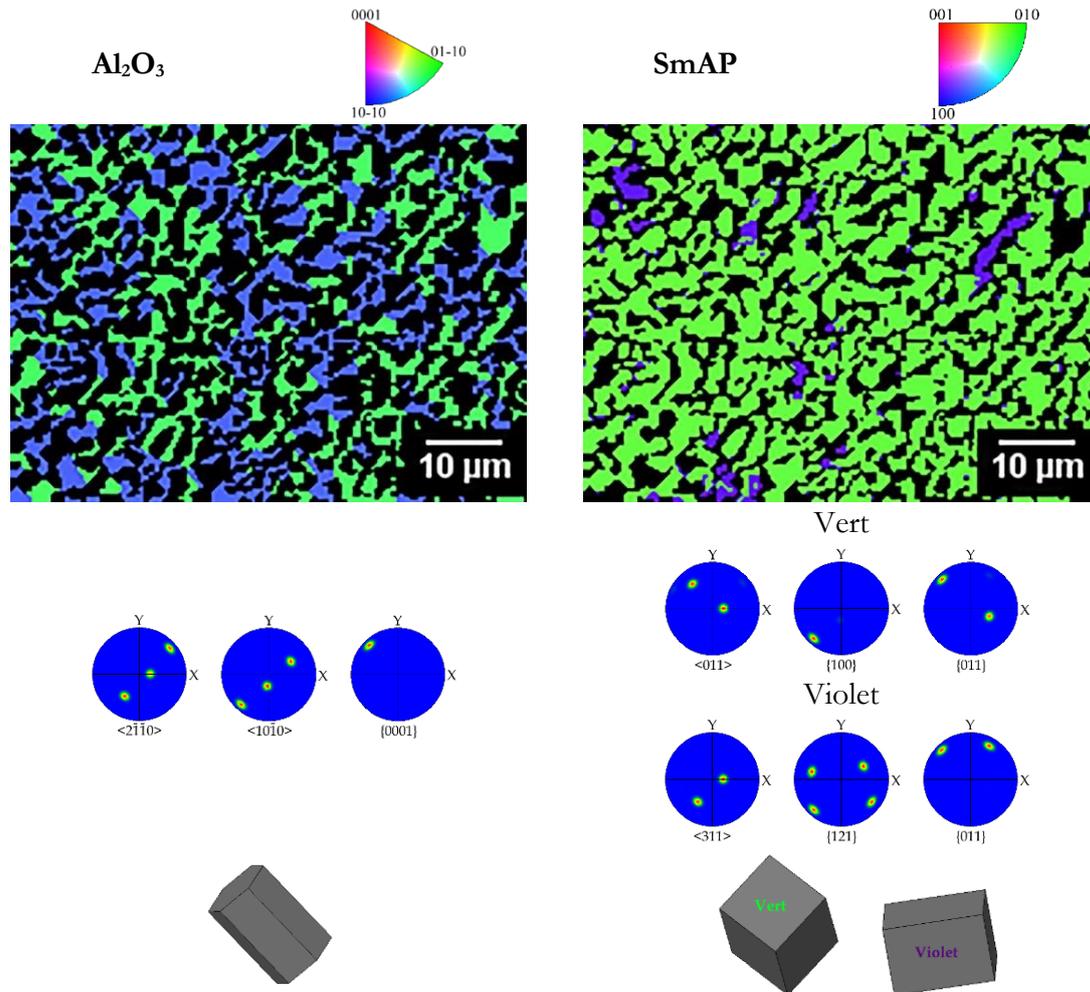


Figure III. 49 – analyse EBSD 3 du composite eutectique AS 78/22 solidifié à 10 mm/h au four à image.

Les figures de pôle conduisent aux relations de parallélisme indiquées en tableau III.12. Aucune relation d'orientation cristallographique commune n'a été observée entre les différentes zones analysées.

| | Figure III.47 | Figure III.48 | Figure III.49 |
|---------------------------|--|--|--|
| Directions de croissance | $[2\bar{1}\bar{1}0]_A // [100]_P \text{ bleu} // [1\bar{1}\bar{1}]_{\text{SmAP}} \text{ jaune}$ | $[10\bar{1}0]_A // \sim [2\bar{1}0]_P \text{ bleu} (5^\circ)$ | $[2\bar{1}\bar{1}0]_A // [0\bar{1}1]_P \text{ vert} // [311]_P \text{ violet}$ |
| Relations de parallélisme | $[0\bar{1}\bar{1}0]_A // [0\bar{1}\bar{1}]_P \text{ bleu} // [1\bar{1}\bar{3}]_{\text{SmAP}} \text{ jaune}$ $(0001)_A // (0\bar{1}\bar{1})_P \text{ bleu} // (\bar{1}\bar{1}0)_{\text{SmAP}} \text{ jaune}$ | $(11\bar{2}0)_A // (100)_P \text{ bleu}$ $(0001)_A // (001)_P \text{ bleu}$ | $(01\bar{1}0)_A // (100)_P \text{ vert} // (121)_P \text{ violet}$ $(0001)_A // (0\bar{1}\bar{1})_P \text{ vert} // (0\bar{1}\bar{1})_P \text{ violet}$ |

Tableau III. 11 – relations d'orientation cristallographique dans le composite eutectique AS 78/22 solidifié à 10 mm/h au FIM.

III.2.1.2. Elaboration du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$

Plusieurs travaux mettent en évidence l'augmentation de la ténacité des eutectiques par l'ajout d'une phase zircon. Le tableau III.12 regroupe les résultats de différentes études menées sur des eutectiques binaires et ternaires montrant une augmentation de la ténacité d'au moins 70%. Pour ces raisons, nous nous sommes également intéressés à la composition $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$. Dans ce paragraphe sera exposée l'influence de cet ajout sur la microstructure, les orientations cristallines des phases en présence et la ténacité.

| Composite | Méthode | Ténacité (MPa.m ^{1/2}) | Référence |
|--|---------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|
| Al ₂ O ₃ – YAG | Flexion 3 points | 3 | (Y. Waku <i>et al.</i> , 2002) |
| Al ₂ O ₃ – YAG – ZrO ₂ | Flexion 3 points | 5,2 | |
| Al ₂ O ₃ – ErAG | Micro-indentation Vickers | 2 | (Mesa, Oliete, <i>et al.</i> , 2014) |
| Al ₂ O ₃ – ErAG – ZrO ₂ | Micro-indentation Vickers | 4,1 | |

Tableau III. 12 – évaluation de la ténacité de quelques composites eutectiques solidifiés.

La composition eutectique étudiées, dont le diagramme de phase correspondant est donné dans l'annexe 5 figure A5-4, correspond à celle proposée par Lakiza (Sergij Lakiza and Lopato, 2006) :



Les études MEB sur cet eutectique ternaire solidifié à 10 mm/h montrent, par rapport à son homologue binaire, la conservation d'une microstructure interconnectée très homogène constituée de trois phases avec une texturation à peine visible le long de l'axe de solidification (figure III.50). La phase en noir correspond à l'alumine, la phase en gris clair à la pérovskite et la phase en gris foncé à la zircone (figure III.51). La zircone est stabilisée sous forme cubique par substitution partielle du zirconium par le samarium. L'analyse quantitative de cette phase en EDS conduit à un pourcentage atomique d'environ 10,6%_{at} de samarium correspondant à la formule Zr_{0,698}Sm_{0,302}O_{1,849} soit 17,8%_{mol} de Sm₂O₃ d'introduit dans la zircone. La taille des phases est similaire à celle mesurée pour le composite AYZ 65/16/19.

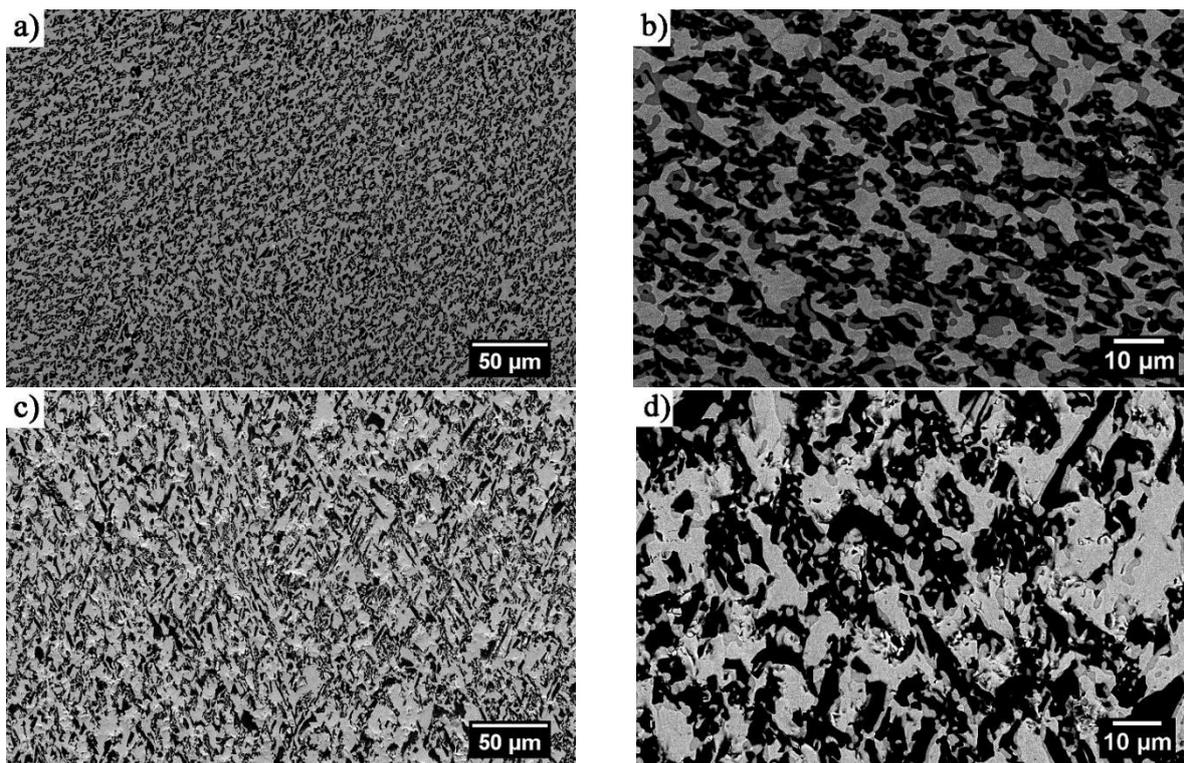


Figure III. 50 – images MEB en électrons rétrodiffusés du composite eutectique ASZ 55/20/25 élaboré à 10 mm/h : vue en coupe transversale (a et b) ; vue en coupe longitudinale (c et d).

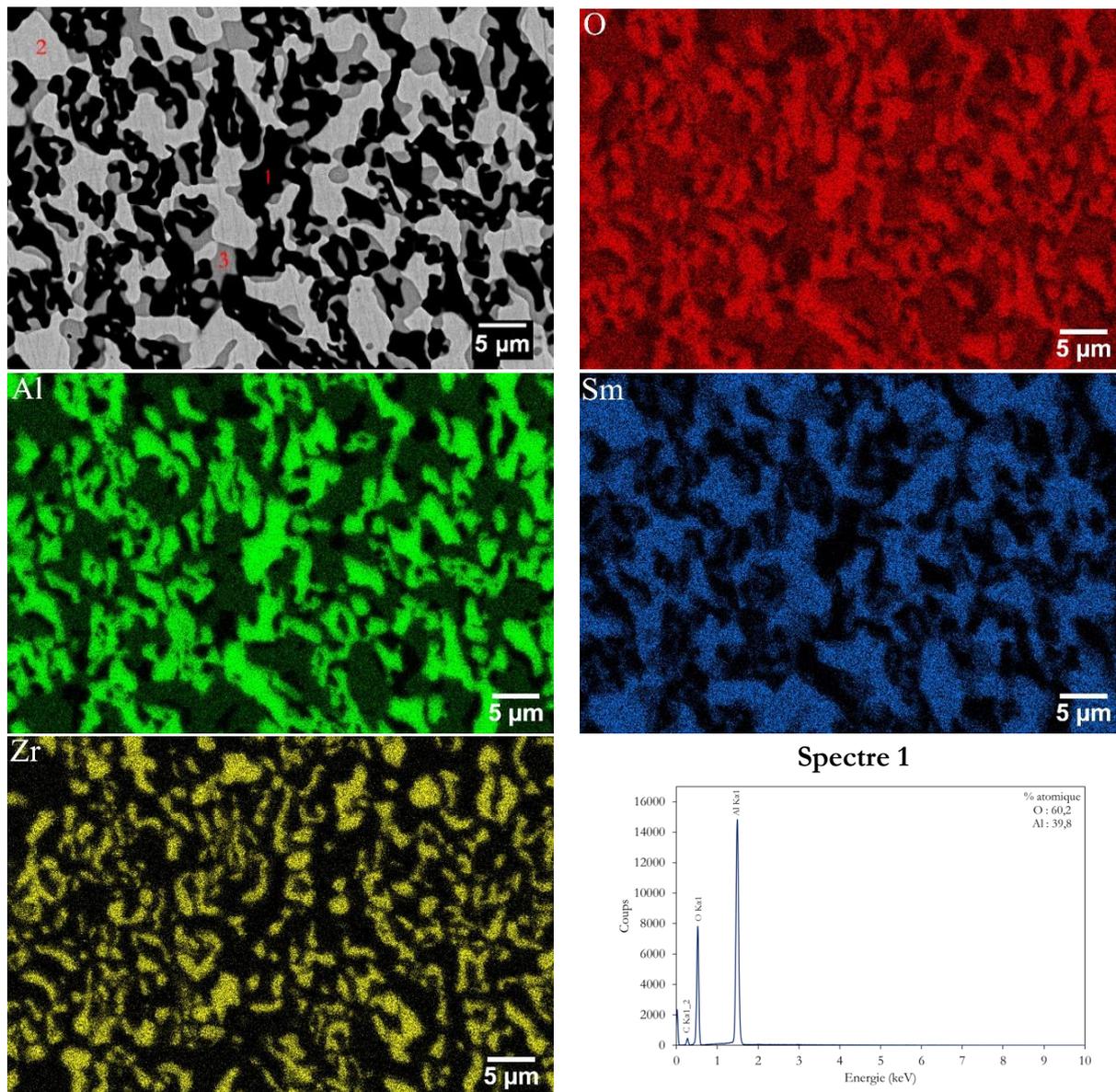


Figure III. 51 – Analyse EDS de l'eutectique ASZ 55/20/25 solidifié à 6 mm/b au four à image.

Les diagrammes de diffraction X sur poudre sont complètement indexés à partir de ces trois phases Al_2O_3 , SmAlO_3 et ZrO_2 (figure III.52). Comme dans le cas du composite binaire, deux directions de croissance sont privilégiées pour la phase alumine : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 2\bar{1}10 \rangle$. Plusieurs directions sont également observées pour les phases pérovskite et zirconne.

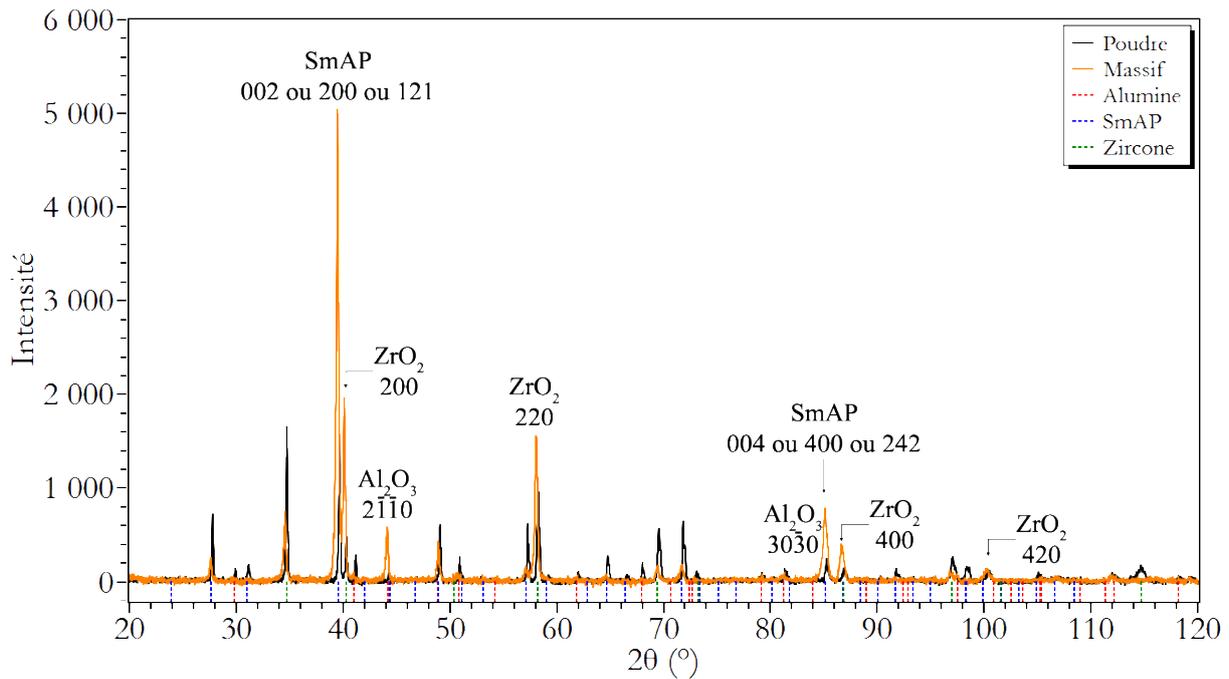


Figure III. 52 – diffractogramme des rayons X sur échantillon massif (rouge) puis poudre (bleu) du composite ASZ 55/20/25 solidifié à 10 mm/h au four à image.

Les paramètres de maille des phases sont présentés dans le tableau III.13. Ils sont légèrement inférieurs aux valeurs théoriques pour l'alumine et la phase pérovskite. Le paramètre de la zircon, indique via une loi de Vegard, un taux d'oxyde de samarium dans la zircon de 18%_{mol}. La formule de la solution solide serait alors $Zr_{0,695}Sm_{0,305}O_{1,8475}$.

| | Al_2O_3 | $SmAlO_3$ | ZrO_2 |
|-------------------------|--|---|-----------------------|
| Théorique | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 0,52904 nm b = 0,7474 nm c = 0,52912 nm | a = 0,5113 nm |
| ASZ 55/20/25 | a = 0,47536 (0,00004) c = 1,29768 (0,00042) | a = 0,52824 (0,00011) b = 0,74696 (0,00008) c = 0,52850 (0,00003) | a = 0,52030 (0,00004) |

Tableau III. 13 – paramètres de maille des phases Al_2O_3 , $SmAlO_3$ et ZrO_2 du composite solidifié au four à image ASZ 55/20/25 obtenus par diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur des échantillons de poudre.

La figure III.53 montre l'évolution de la microstructure en fonction de la vitesse de solidification. La microstructure reste homogène et il est remarquable de constater que pour ce système d'oxydes, la vitesse affecte peu la taille des phases ni l'homogénéité de la microstructure. A 20 mm/h, il n'y a aucune colonie visible contrairement au composite eutectique binaire.

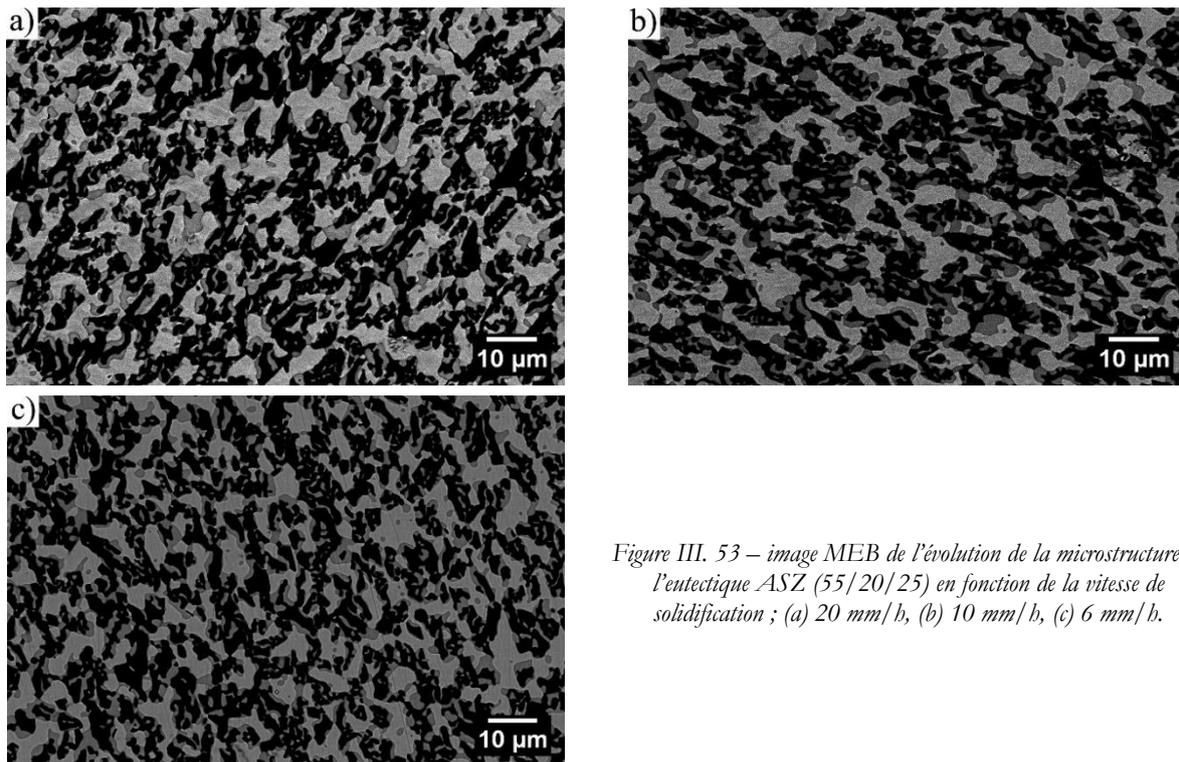


Figure III. 53 – image MEB de l'évolution de la microstructure de l'eutectique ASZ (55/20/25) en fonction de la vitesse de solidification ; (a) 20 mm/h, (b) 10 mm/h, (c) 6 mm/h.

Les cartographies EBSD (figure III.54 à III.56) permettent de montrer que la direction de croissance dans le cas de l'alumine varie entre $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ et $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ comme pour le binaire. Ceci est en accord avec le diffractogramme en figure III.52 qui montre à l'échelle globale de l'échantillon l'exaltation des pics associées aux plans $(10\bar{1}0)$ et $(2\bar{1}\bar{1}0)$. Les phases pérovskite et zirconne présentent également plusieurs orientations. Le tableau III.14 regroupe les directions de croissance et les relations d'orientation cristallographique trouvées. Dans les trois cas de figure, des désorientations de plusieurs degrés peuvent exister entre les directions de croissance qui ont été notées et les relations d'orientation cristallographique entre l'alumine et la zirconne sont du même type. Le parallélisme entre les plans $\{0001\}$ de l'alumine et $\{100\}$ de la zirconne est un point commun avec les composites à base de grenat. Mais à la différence, les plans $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ de l'alumine sont parallèles aux plans $\{110\}$ de la zirconne et non $\{100\}$. Il existe également un parallélisme parfait systématique des plans $\{121\}$ de la pérovskite et $\{110\}$ de la zirconne.

| | Directions de croissance approximantes | Relations de parallélisme |
|----------------------|--|--|
| Figure III.54 | $[10\bar{1}0]$ alumine $[001]$ SmAP $[012]$ zirconne | $[1\bar{1}\bar{0}0]$ alumine // $[1\bar{1}\bar{0}]$ SmAP $[10\bar{1}0]$ alumine // $[011]$ zirconne $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$ alumine // (121) SmAP // $(0\bar{1}1)$ zirconne (0001) alumine // $(\bar{1}\bar{1}0)$ SmAP // (100) zirconne |
| Figure III.55 | $[2\bar{1}\bar{1}0]$ alumine $[1\bar{1}\bar{2}]$ SmAP $[012]$ zirconne | $[1\bar{2}\bar{1}0]$ alumine // $[1\bar{1}\bar{0}]$ SmAP $(1\bar{1}00)$ alumine // $(1\bar{2}\bar{1})$ SmAP // (011) zirconne (0001) alumine // (110) SmAP // (100) zirconne |
| Figure III.56 | $[2\bar{1}\bar{1}0]$ alumine $[112]$ SmAP $[112]$ zirconne | $[10\bar{1}0]$ alumine // $[011]$ SmAP // $[101]$ zirconne $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$ alumine // (100) SmAP // $(\bar{1}01)$ zirconne (0001) alumine // $(0\bar{1}\bar{1})$ SmAP // (010) zirconne |

Tableau III. 14 – directions de croissance et relations d'orientation cristallographique dans le composite eutectique ASZ 55/20/25 solidifié à 10 mm/h au four à image.

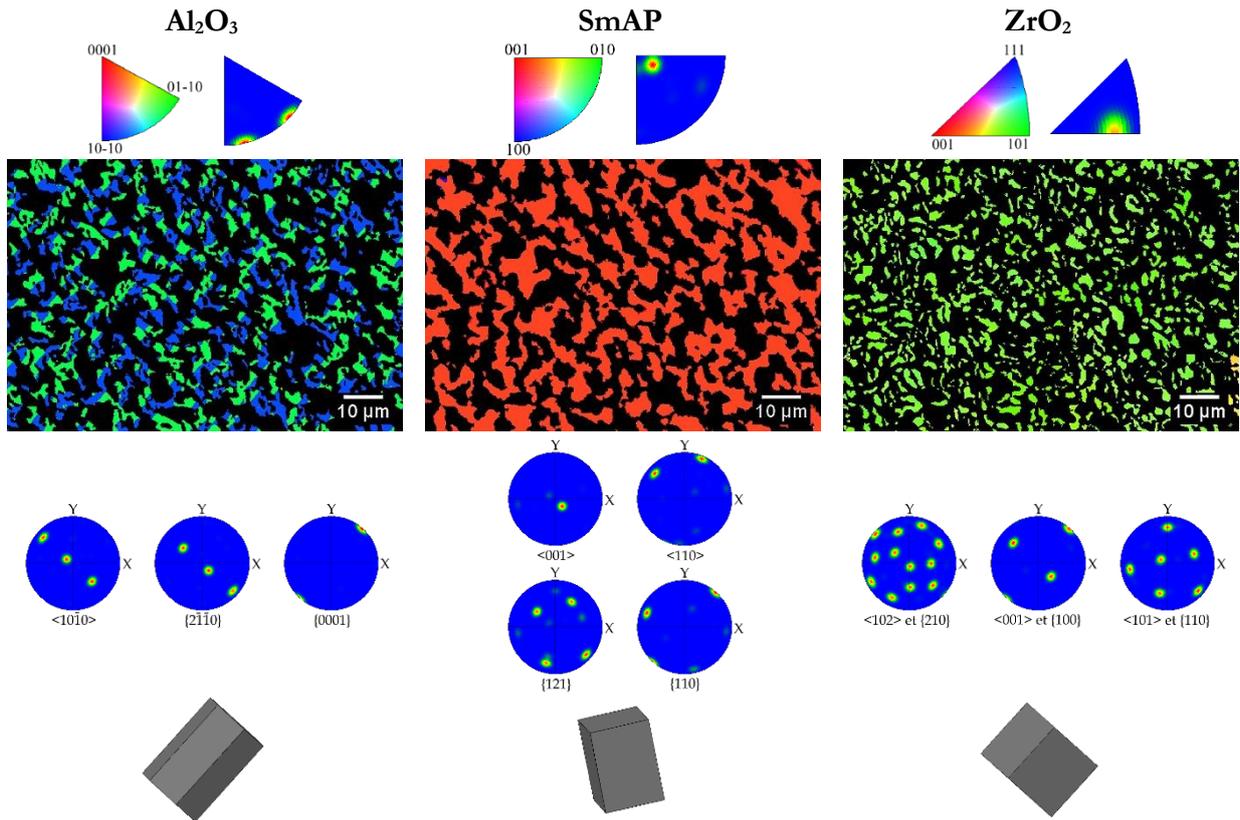


Figure III. 54 – cartographie 1 des directions de croissance et figures de pôle du composite entectique ASZ 55/20/25 solidifié au four à image à 10 mm/b.

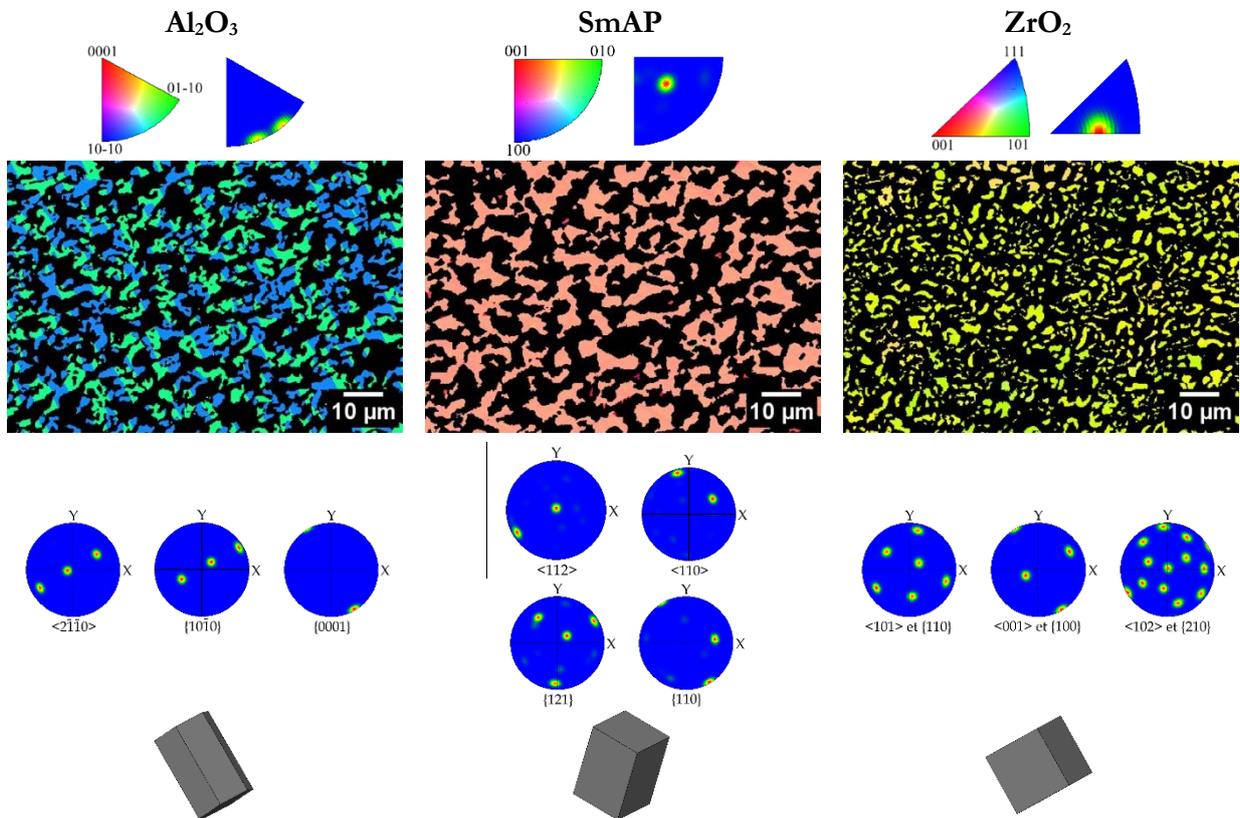


Figure III. 55 – cartographie 2 des directions de croissance et figures de pôle du composite entectique ASZ 55/20/25 solidifié au four à image à 10 mm/b.

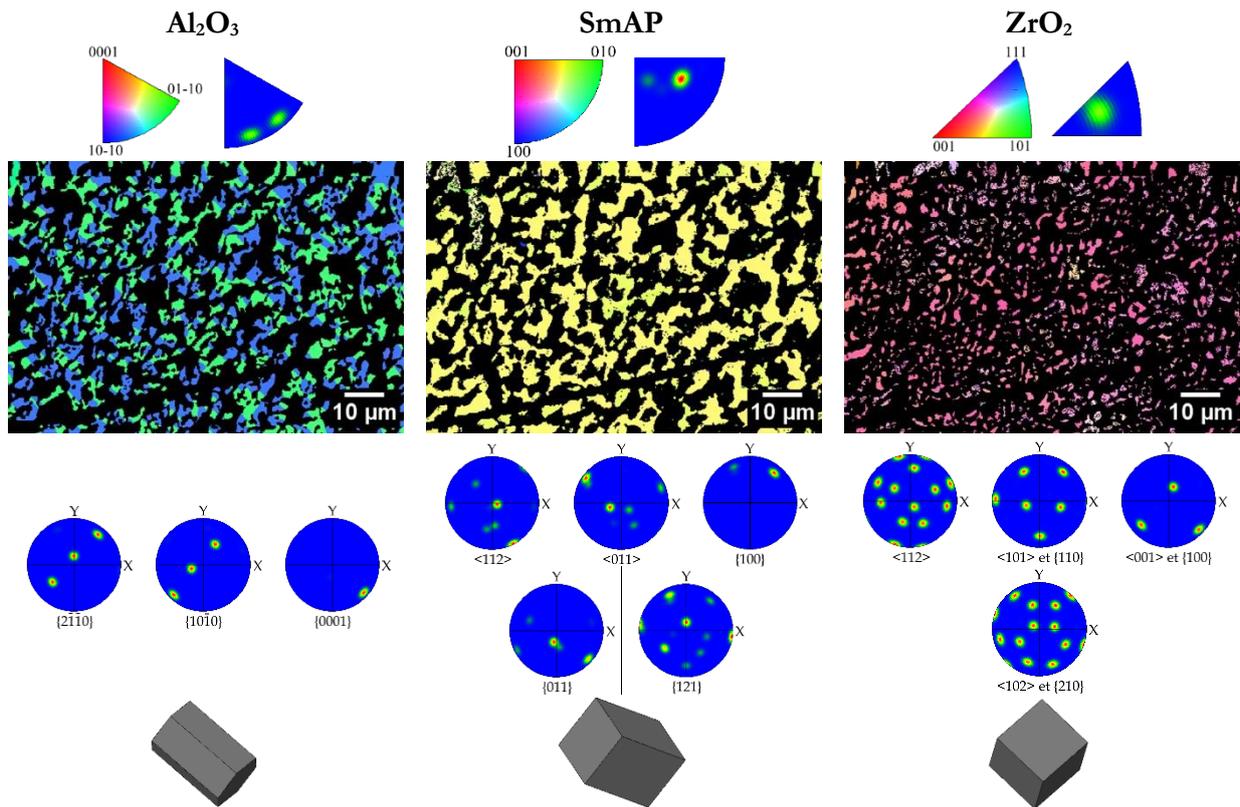


Figure III. 56 – cartographie 3 des directions de croissance et figures de pôle du composite eutectique ASZ 55/20/25 solidifié au four à image à 10 mm/h.

III.2.2. Compositions à partir du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$

L'ensemble des composites eutectiques oxydes étudiés en vue d'applications structurales à haute température est principalement préparé à partir de systèmes binaires ou ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TR}_2\text{O}_3$ ($-\text{ZrO}_2$) en vue d'obtenir une microstructure interconnectée de deux phases (alumine et grenat ou pérovskite) pouvant être renforcée par la dispersion d'une troisième phase de fraction volumique plus faible. L'objectif de cette partie du mémoire est d'étudier la possibilité d'obtenir de nouveaux composites associant au moins trois phases (alumine, grenat et pérovskite) en proportions comparables et conservant une microstructure interconnectée. L'examen de la littérature a révélé l'étude du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ sur lequel nous nous sommes basés et que nous avons étendu au système quaternaire par l'addition d'une phase renforçante ZrO_2 . Peu d'informations étant disponibles dans la littérature plusieurs essais pour différentes compositions ont souvent été nécessaires pour obtenir les microstructures désirées.

III.2.2.1. Elaboration du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{SmAlO}_3$

Dans le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3$, la seule composition eutectique proposée entre les phases Al_2O_3 , YAG et SmAP est théorique (Olga Fabrichnaya *et al.*, 2012) et correspond à : 80%_{mol} $\text{Al}_2\text{O}_3 - 5\%$ _{mol} $\text{Y}_2\text{O}_3 - 15\%$ _{mol} Sm_2O_3 . Nous avons élaboré une céramique de cette composition au four à image à 10 mm/h. Les observations MEB (figure III.57) couplées à des analyses EDS (figure III.58) montrent que cette composition conduit, dans notre cas, à un excès d'alumine (en noir) marqué par la formation de gros cristaux primaires. La phase pérovskite (gris clair) est aussi légèrement en excès par rapport à la phase grenat (gris foncé) du fait de la présence de zones à microstructure fibreuse constituées uniquement d'alumine et de pérovskite.

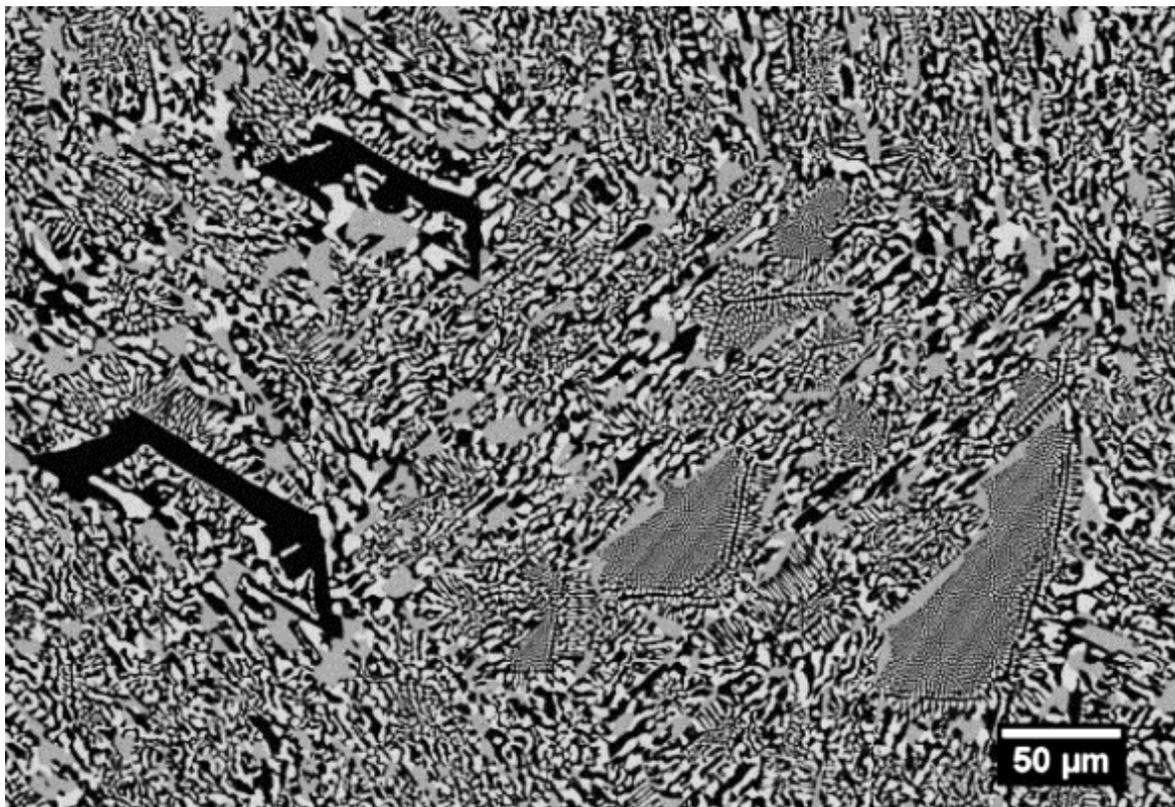


Figure III. 57 – image MEB en électrons rétrodiffusés du composite eutectique AYS 80/5/15 solidifié à 10 mm/h au FIM.

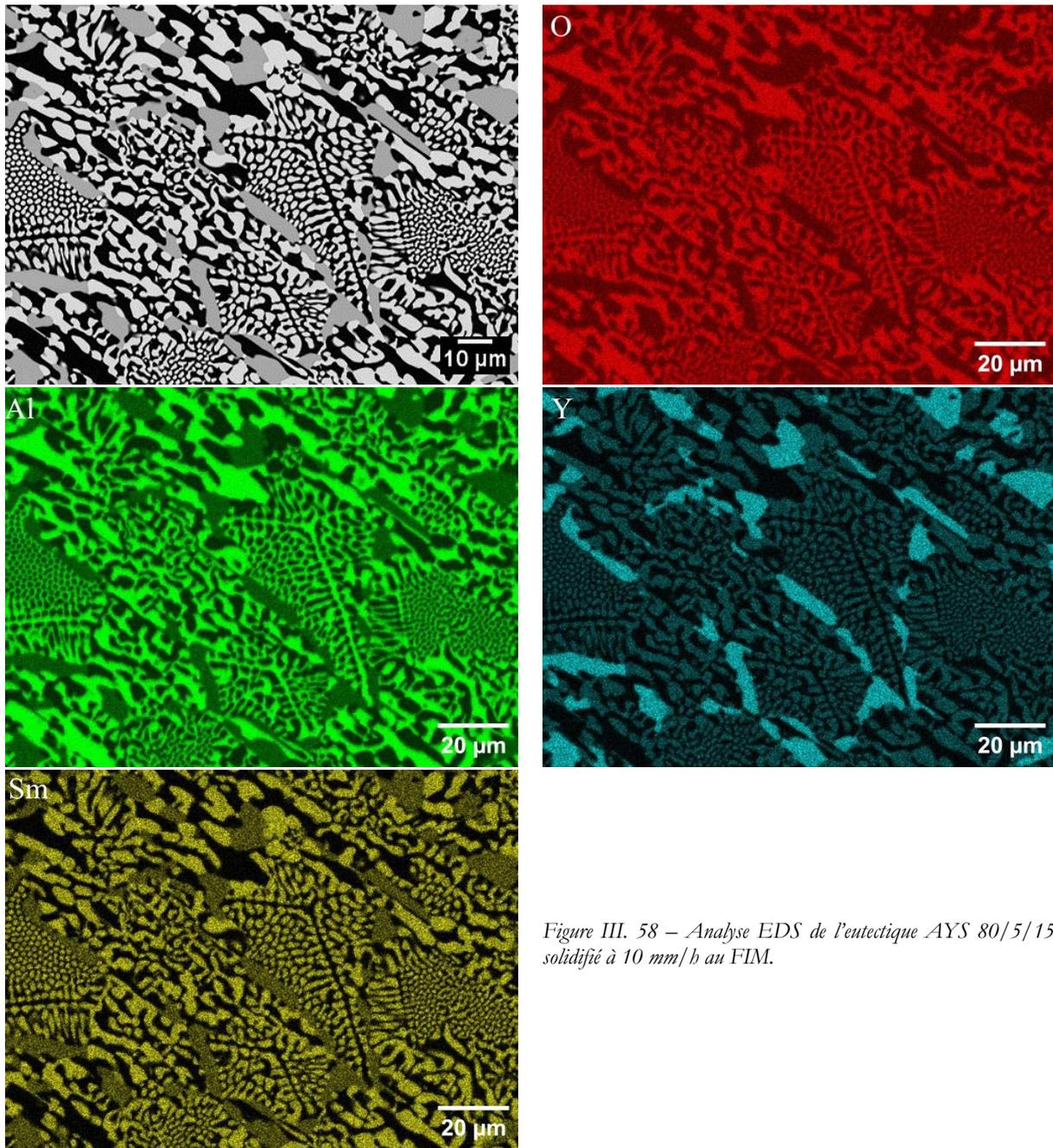


Figure III. 58 – Analyse EDS de l'eutectique AYS 80/5/15 solidifié à 10 mm/h au FIM.

Des ajustements ont alors été réalisés afin de diminuer la proportion d'alumine ainsi que le rapport $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$. La nouvelle composition qui a été testée est : $77\%_{\text{mol}} \text{Al}_2\text{O}_3 - 7\%_{\text{mol}} \text{Y}_2\text{O}_3 - 16\%_{\text{mol}} \text{Sm}_2\text{O}_3$. Cette composition a permis d'obtenir une microstructure eutectique homogène et peu allongée dans la direction de solidification du barreau de morphologie proche du binaire AS 78/22 (figure III.59) mais avec une taille de phases plus importante. Les analyses EDS montrent la formation d'oxydes mixtes pour les phases pérovskite et grenat incorporant du samarium et de l'yttrium avec l'aluminium (figure III.60). D'après les analyses quantitatives, pour la phase grenat 33% de l'yttrium serait substitué par du samarium et pour la phase pérovskite 25% du samarium est substitué par de l'yttrium. Les compositions des phases grenat et pérovskite seraient respectivement proches de $\text{Y}_2\text{SmAl}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Sm}_{0,75}\text{Y}_{0,25}\text{AlO}_3$. En se basant sur ces formules, l'élément de substitution représenterait dans les deux cas 5% des atomes constituant le grenat et la pérovskite.

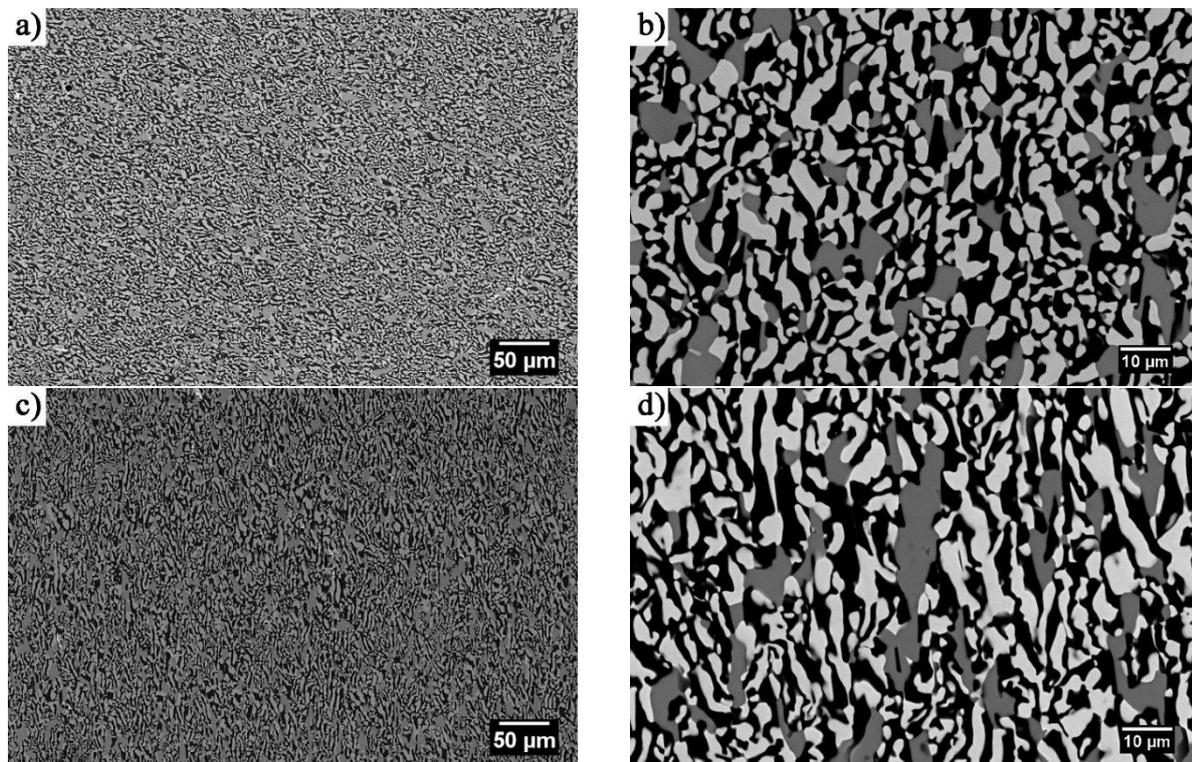
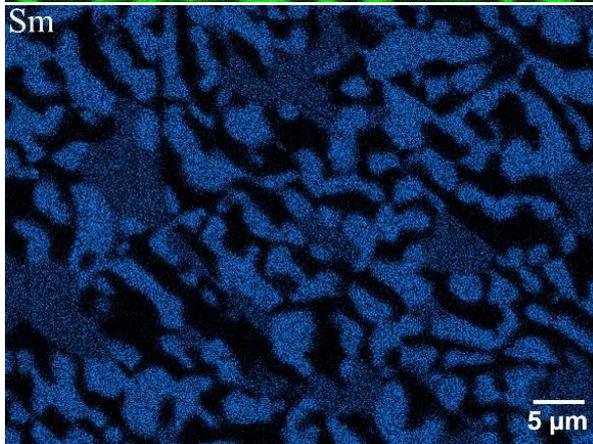
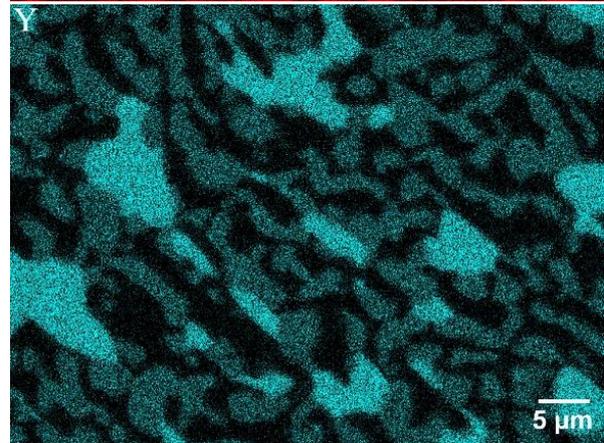
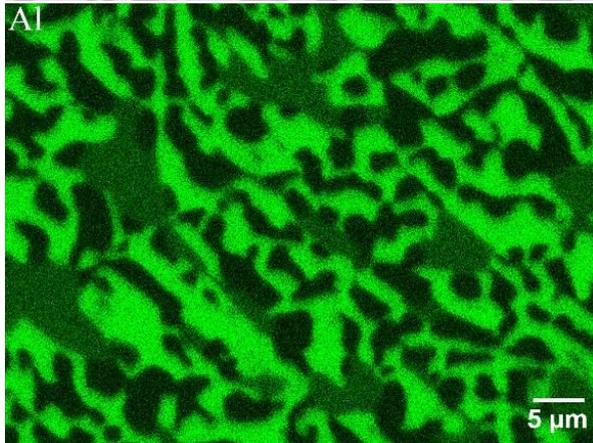
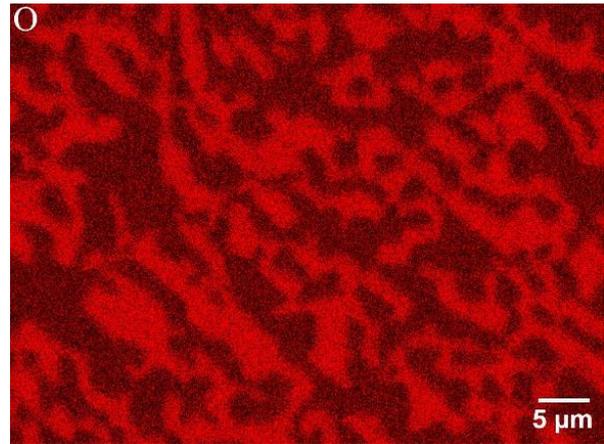
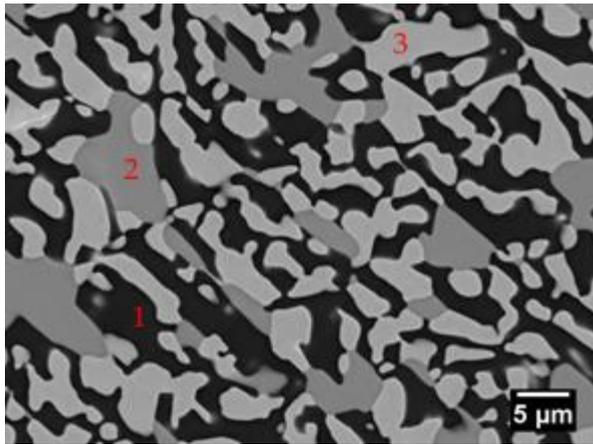
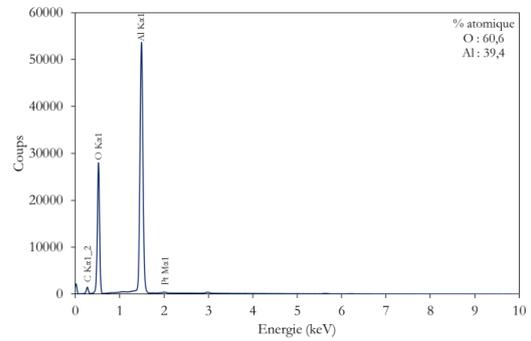


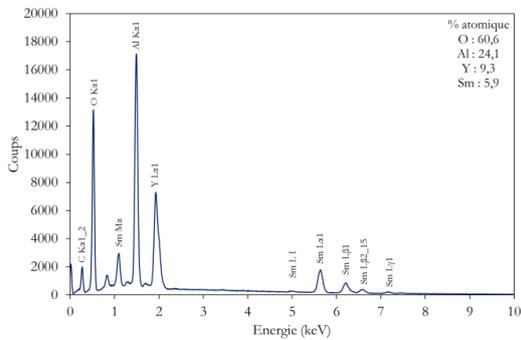
Figure III. 59 – image MEB en électrons rétrodiffusés du composite eutectique AYS 77/7/16 solidifié à 10 mm/h au four à image : vue en coupe transversale (a et b) ; vue en coupe longitudinale (c et d).



Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3

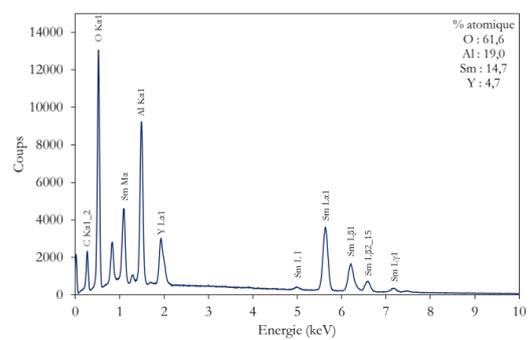


Figure III. 60 – Analyse EDS de l'eutectique *AYS 77/7/16* solidifié à 10 mm/h au four à image.

La présence de trois phases est confirmée en diffraction des rayons X avec une phase alumine, une phase grenat et une phase pérovskite (*cf.* figure III.61). La phase grenat présente une seule direction privilégiée de croissance, l'axe $\langle 001 \rangle$. En revanche, plusieurs directions sont observables pour les phases alumine et pérovskite.

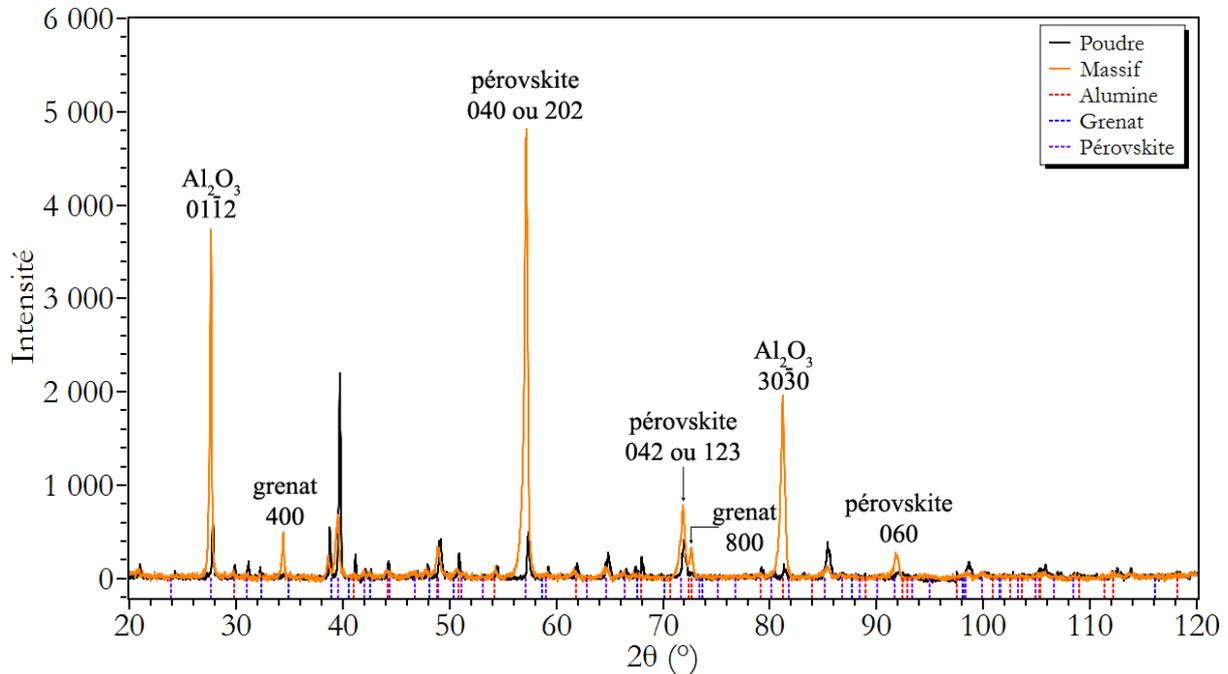


Figure III. 61 - diffractogramme des rayons X sur échantillon massif (orange) puis poudre (noir) du composite AYS 77/7/16 solidifié à 10 mm/h au four à image.

Le tableau III.15 présente les paramètres de maille des phases obtenus par affinement Rietveld. Les paramètres de maille de l'alumine et de la pérovskite sont proches des valeurs théoriques. Le paramètre de maille du grenat est plus grand qu'en théorie du fait de la présence d'atomes de samarium au rayon ionique plus important ($r_{Y^{3+}} = 0,93 \text{ \AA}$; $r_{Sm^{3+}} = 1,04 \text{ \AA}$).

| | Al_2O_3 | Grenat | Pérovskite |
|--------------------|--|-----------------------|---|
| Théorique | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 1,20062 nm | a = 0,52904 nm b = 0,7474 nm c = 0,52912 nm |
| AYS 77/7/16 | a = 0,47627 (0,00005) c = 1,30033 (0,00011) | a = 1,20910 (0,00017) | a = 0,52795 (0,00007) b = 0,74701 (0,00032) c = 0,53004 (0,00009) |

Tableau III. 15 – paramètres de maille des phases Al_2O_3 , YAG et $SmAP$ du composite solidifié au four à image AYS 77/7/16 obtenus par diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur des échantillons de poudre.

Les figures III.62 et III.63 présentent les cartographies des directions de croissance ainsi que des figures de pôle des phases alumine, grenat et pérovskite obtenues par EBSD. Le tableau III.16 regroupe les directions de croissance et les relations de parallélisme. Les domaines dans la pérovskite correspondent à une rotation de 90° autour des directions du type $\{101\}$. Dans ce cas-là, les figures de pôle en densité correspondant aux deux orientations de la pérovskite sur les cartographies sont représentées. Pour la cartographie de la figure III.62, un parallélisme parfait a pu être constaté entre les trois phases. Ce n'est pas le cas de la cartographie de la figure III.63 où il y a un parallélisme parfait entre l'alumine et la pérovskite tandis que le grenat est désorienté

d'une dizaine de degrés. Pour les deux cartographies, des désorientations de plusieurs degrés existent entre les directions de croissance qui ont été notées.

| | Directions de croissance approximantes | Relation de parallélisme |
|----------------------|--|--|
| Figure III.62 | $[2\bar{1}\bar{1}0]$ alumine $[102]$ grenat $[3\bar{1}\bar{1}]$ pérovskite (violet) $[1\bar{1}0]$ pérovskite (vert) | $(10\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (101)_{\text{grenat}} // (10\bar{1})_{\text{pérovskite violet}} // (0\bar{1}0)_{\text{pérovskite vert}}$ $(\bar{1}\bar{2}10)_{\text{alumine}} // (\bar{1}11)_{\text{grenat}} // (\bar{1}\bar{2}1)_{\text{pérovskite violet}} // (100)_{\text{pérovskite vert}}$ $(0001)_{\text{alumine}} // (121)_{\text{grenat}} // (\bar{1}\bar{2}1)_{\text{pérovskite violet}} // (001)_{\text{pérovskite vert}}$ |
| Figure III.63 | $[2\bar{1}\bar{1}0]$ alumine $[001]$ grenat $[21\bar{3}]$ pérovskite (rose) $[011]$ pérovskite (vert) | $(0\bar{1}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (1\bar{1}0)_{\text{pérovskite rose}} // (01\bar{1})_{\text{pérovskite vert}}$ $(11\bar{2}0)_{\text{alumine}} // (\bar{1}\bar{2}\bar{1})_{\text{pérovskite rose}} // (001)_{\text{pérovskite vert}}$ $(0001)_{\text{alumine}} // (12\bar{1})_{\text{pérovskite rose}} // (100)_{\text{pérovskite vert}}$ |

Tableau III. 16 – directions de croissance et relations d'orientation cristallographique dans le composite eutectique AYS 77/7/16 solidifié à 10 mm/h au four à image.

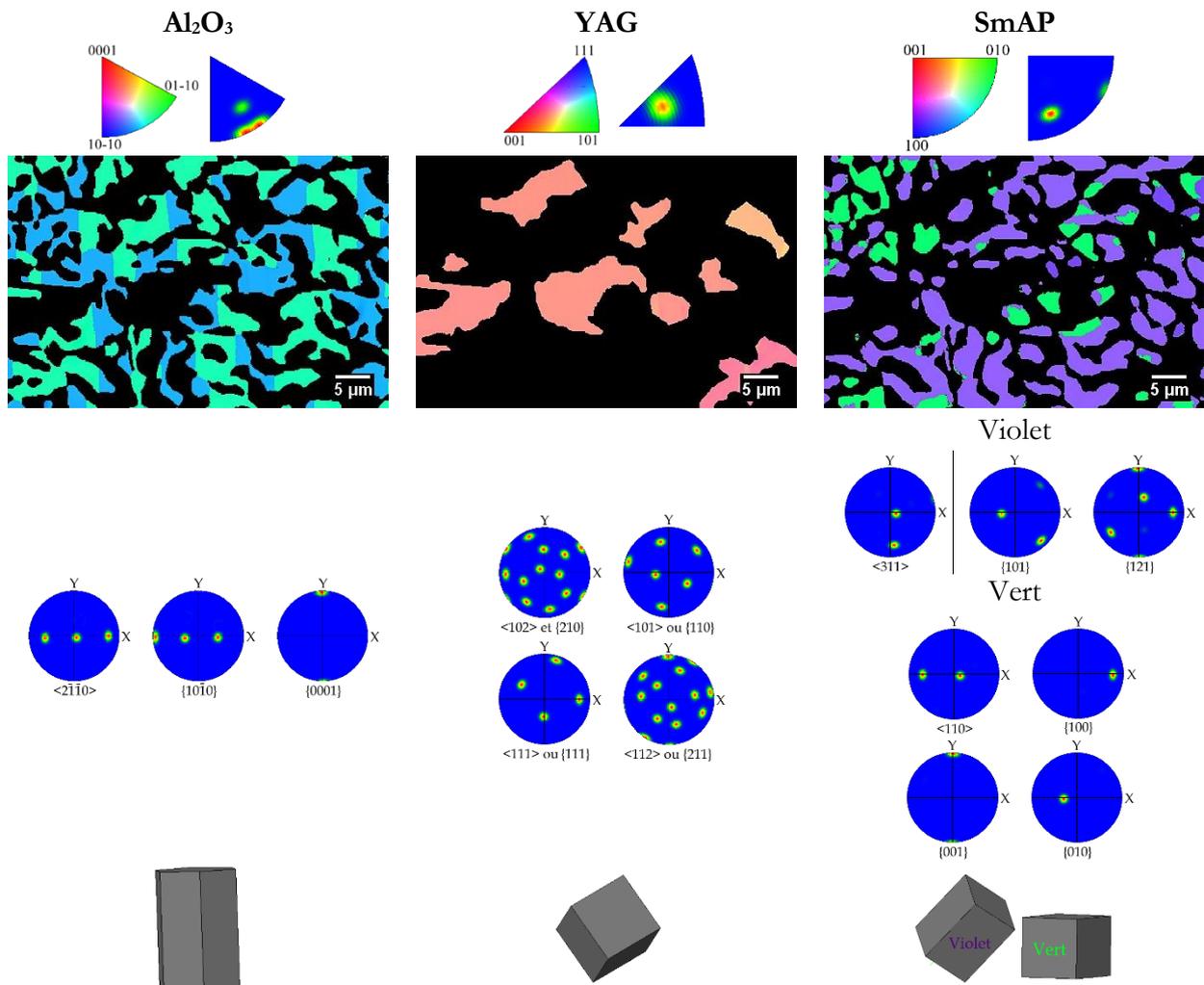


Figure III. 62 – analyses EBSD du composite eutectique AYS 77/7/16 solidifié à 10 mm/h au four à image.

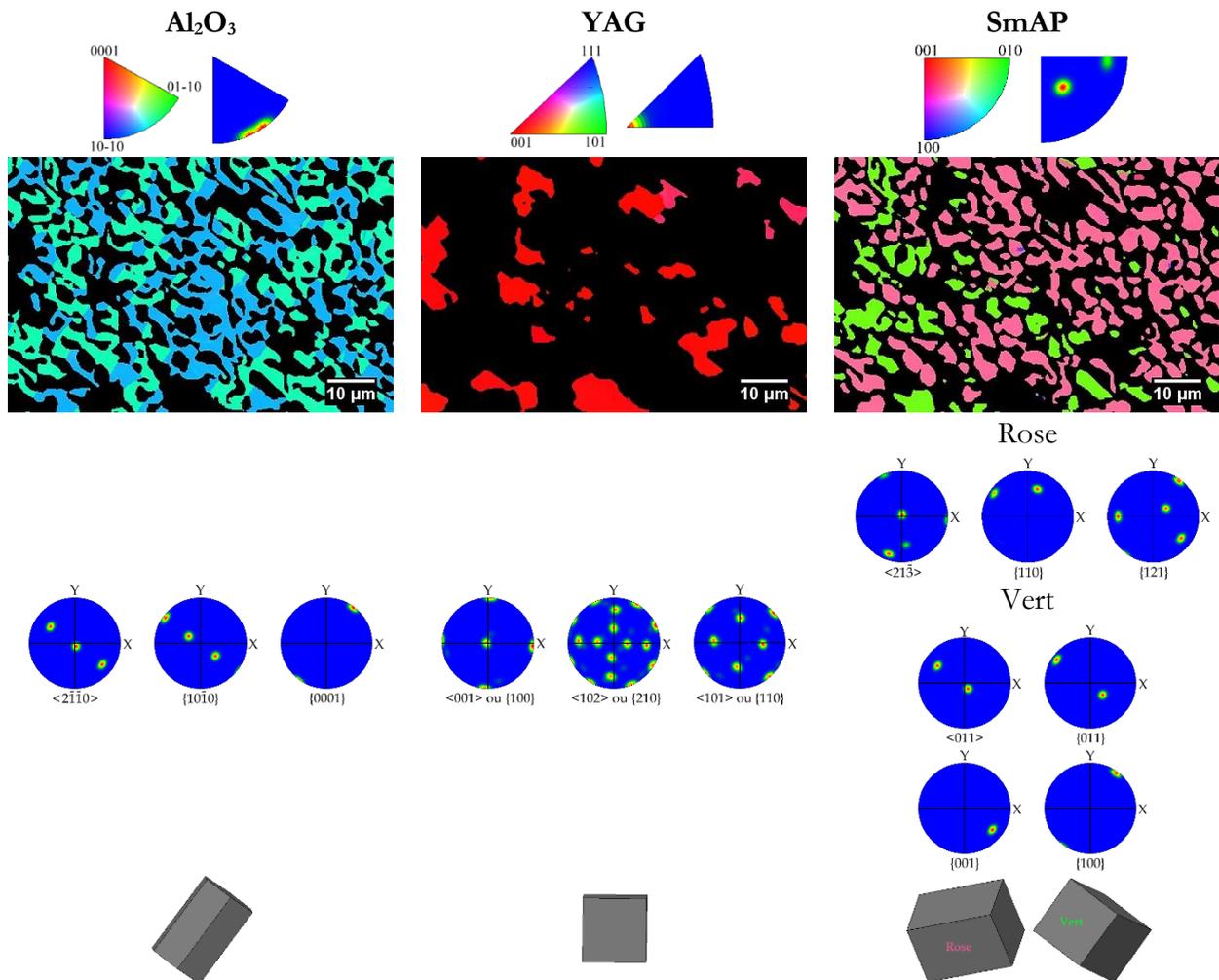


Figure III. 63 – analyses EBSD du composite eutectique AYS 77/7/16 solidifié à 10 mm/h au four à image.

III.2.2.2. Elaboration du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$

La littérature ne fait état d'aucune composition conduisant à un eutectique associant les phases Al_2O_3 , YAG, SmAP et ZrO_2 . Une recherche empirique d'une telle association de phases a été entreprise à partir de la composition eutectique AYS 77/7/16 où une partie de l'alumine, de l'oxyde d'yttrium et de l'oxyde de samarium a été remplacée par de la zircone.

Le premier mélange réalisé contient 57%_{mol} d'alumine, 5%_{mol} d'oxyde d'yttrium, 14%_{mol} d'oxyde de samarium et 24%_{mol} de zircone (AYSZ 57/5/14/24). Le matériau obtenu est constitué de trois phases (figure III.64) identifiées en DRX comme étant de l'alumine, une phase de structure pérovskite et une phase zircone de structure fluorine (figure III.65). Les cartographies chimiques par EDS montrent que la phase alumine est en noir, la phase pérovskite en gris clair et la phase zircone en gris foncé (figure III.66). Par ailleurs, l'analyse EDS a permis de constater que l'intégralité de l'oxyde d'yttrium introduit est soit mis en solution solide dans la zircone soit incorporé dans la phase pérovskite. Un excès de zircone dans le mélange primaire est mis en évidence par la présence de dendrites de zircone dans le matériau solidifié (*cf.* figure III.64-b). Dans les zones interdendritiques, la microstructure est comparable à celle de l'eutectique solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAP} - \text{ZrO}_2$ (*cf.* figure III.64-c).

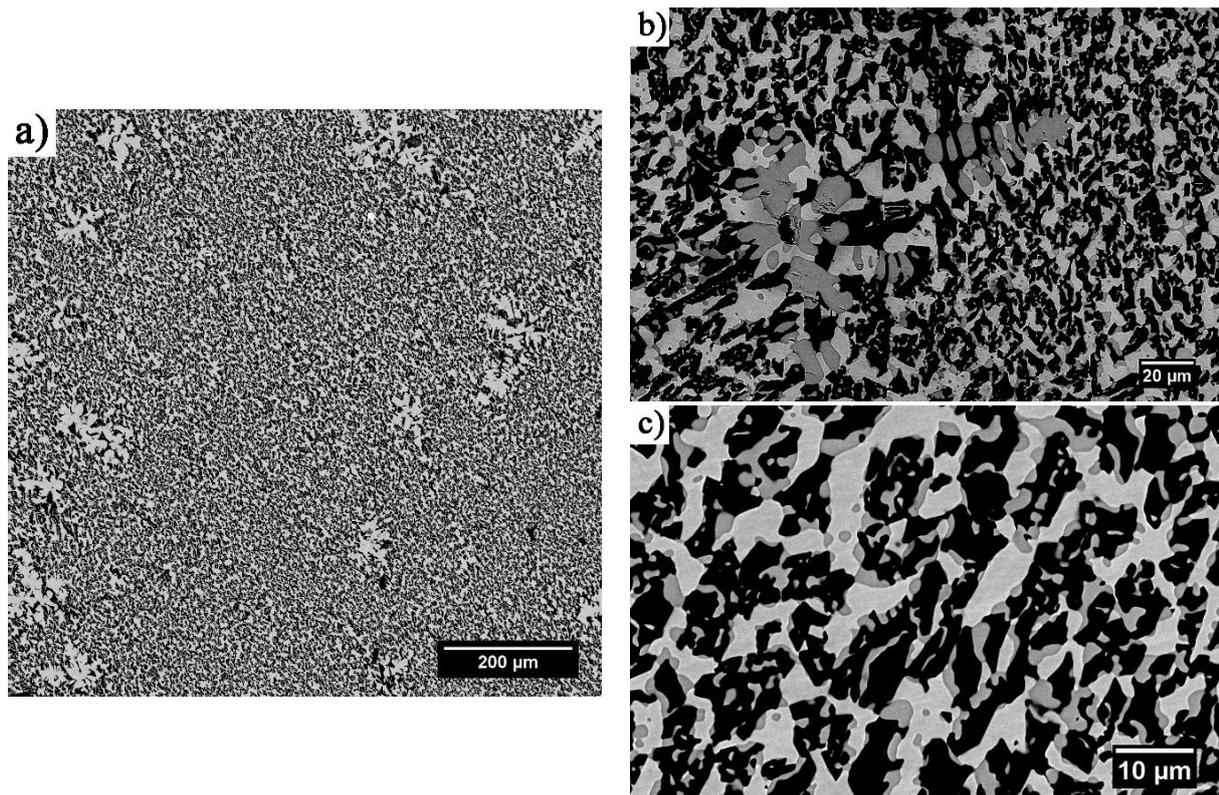


Figure III. 64 – images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'eutectique *AYSZ 57/5/14/24* solidifié au four à image à 10mm/h : (a) vue globale en coupe transversale ; (b) observation d'une dendrite ; (c) zone à microstructure eutectique.

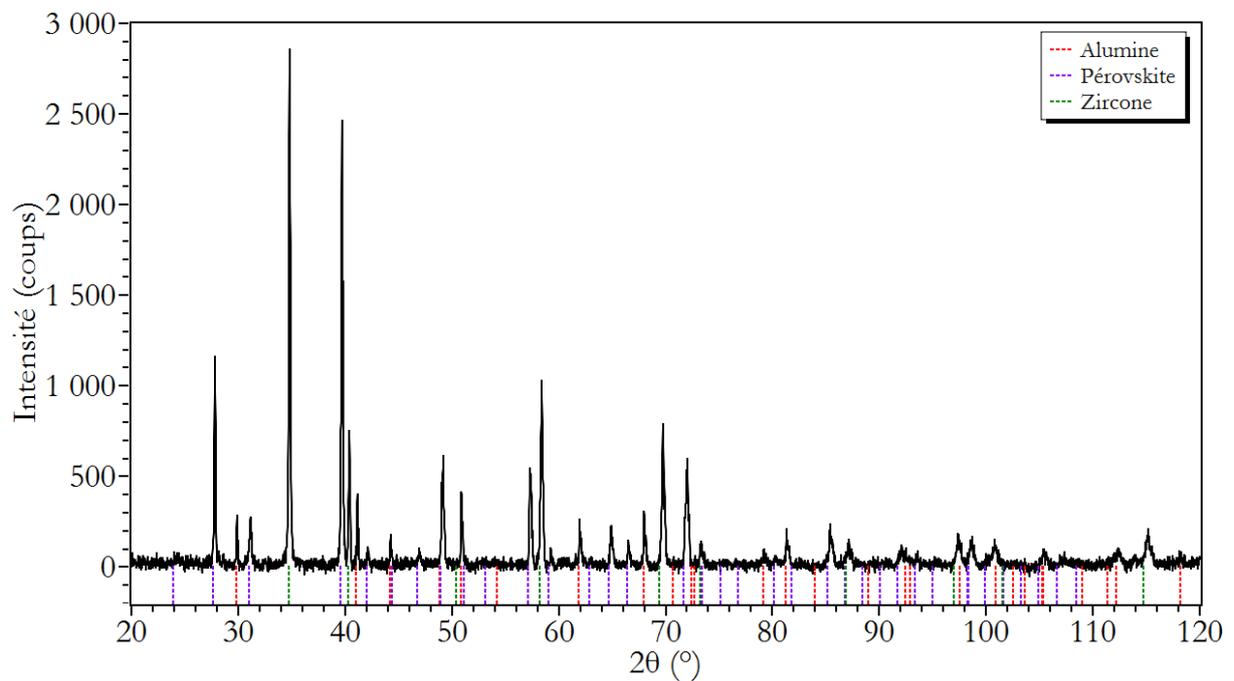


Figure III. 65 - diffractogramme des rayons X sur échantillon massif du composite *AYSZ 57/5/14/24* solidifié à 10 mm/h au four à image.

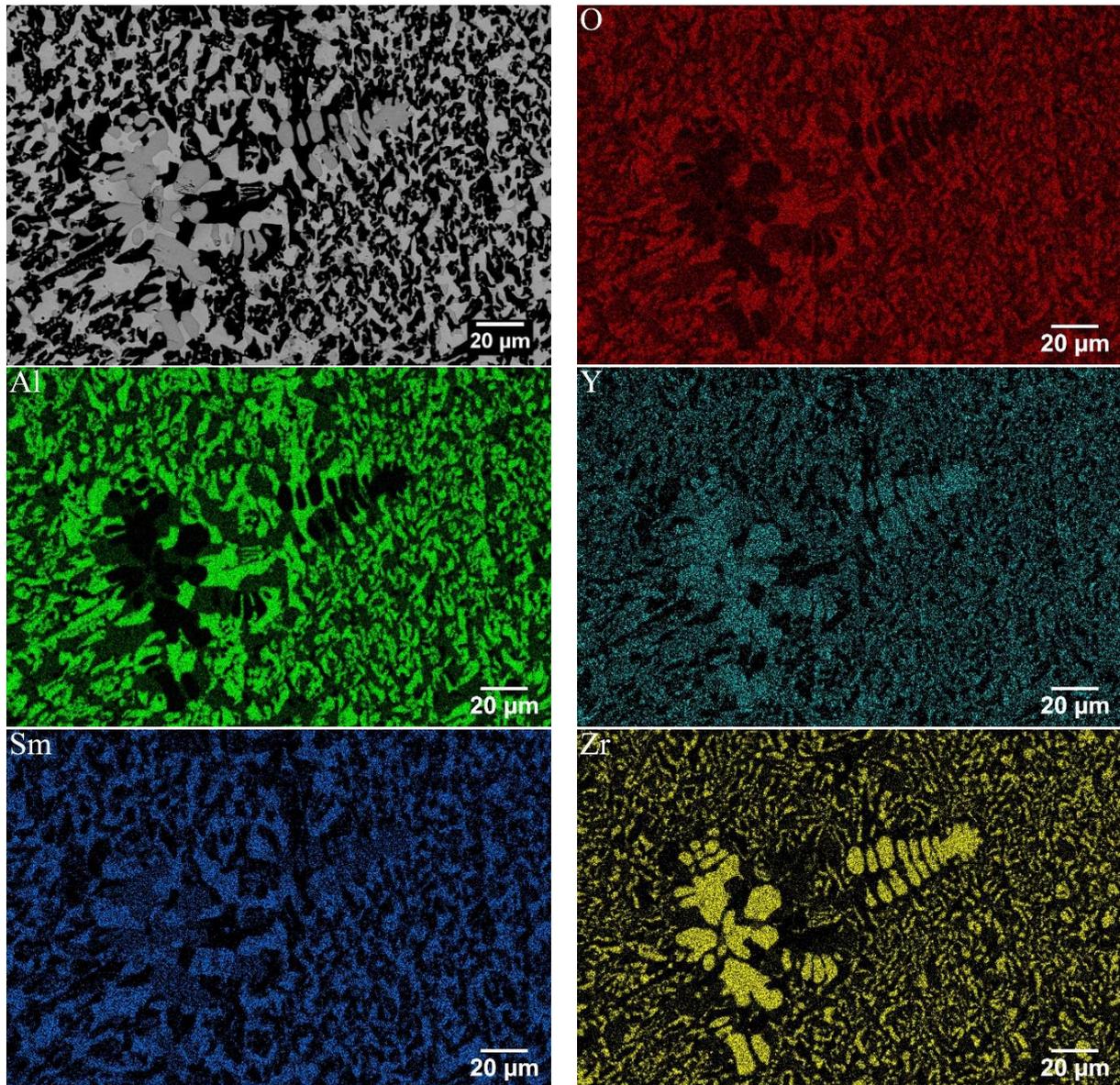


Figure III. 66 – Analyse EDS du composite solidifié AYSZ 57/5/14/24 solidifié au four à image à 10mm/h.

A partir de ces résultats, la composition a été réajustée afin de diminuer la quantité de zircone par rapport à l'yttrine. La nouvelle composition étudiée est la suivante : 57%_{mol} Al₂O₃ – 8%_{mol} Y₂O₃ – 14%_{mol} Sm₂O₃ – 21%_{mol} ZrO₂ (AYSZ 57/8/14/21). Les observations MEB montrent une microstructure interconnectée allongée le long de l'axe de solidification et constituée de quatre phases identifiées en DRX comme étant de l'alumine, du grenat, de la pérovskite et de la zircone (figures III.67 et III.68). L'analyse EDS en figure III.69 permet de déduire que la phase alumine est en noir, la phase grenat en gris foncé, la phase pérovskite en gris clair. La phase zircone est difficile à distinguer par rapport à la phase pérovskite du fait d'un contraste très proche légèrement plus sombre. Comme pour l'eutectique AYS 77/7/16, il y a formation de solutions solides mixtes d'yttrium et de samarium pour les phases grenat et pérovskite. Les compositions pour ces deux solutions solides sont identiques à celles de l'eutectique AYS 77/7/16 à savoir Y₂SmAl₅O₁₂ et Sm_{0,75}Y_{0,25}AlO₃. Le taux de substitution du zirconium par l'yttrium et le samarium dans la zircone a été déterminé : la phase contient environ 12%_{at} d'yttrium et de samarium cumulés soit autour de 20%_{mol} d'oxyde de terre rare Y₂O₃ et Sm₂O₃ cumulés introduit dans la

zircon. Ce taux est un peu plus important que pour les composites AYZ 65/16/19 (~17%_{mol} de Y₂O₃) et ASZ 55/20/25 (~18%_{mol} de Sm₂O₃).

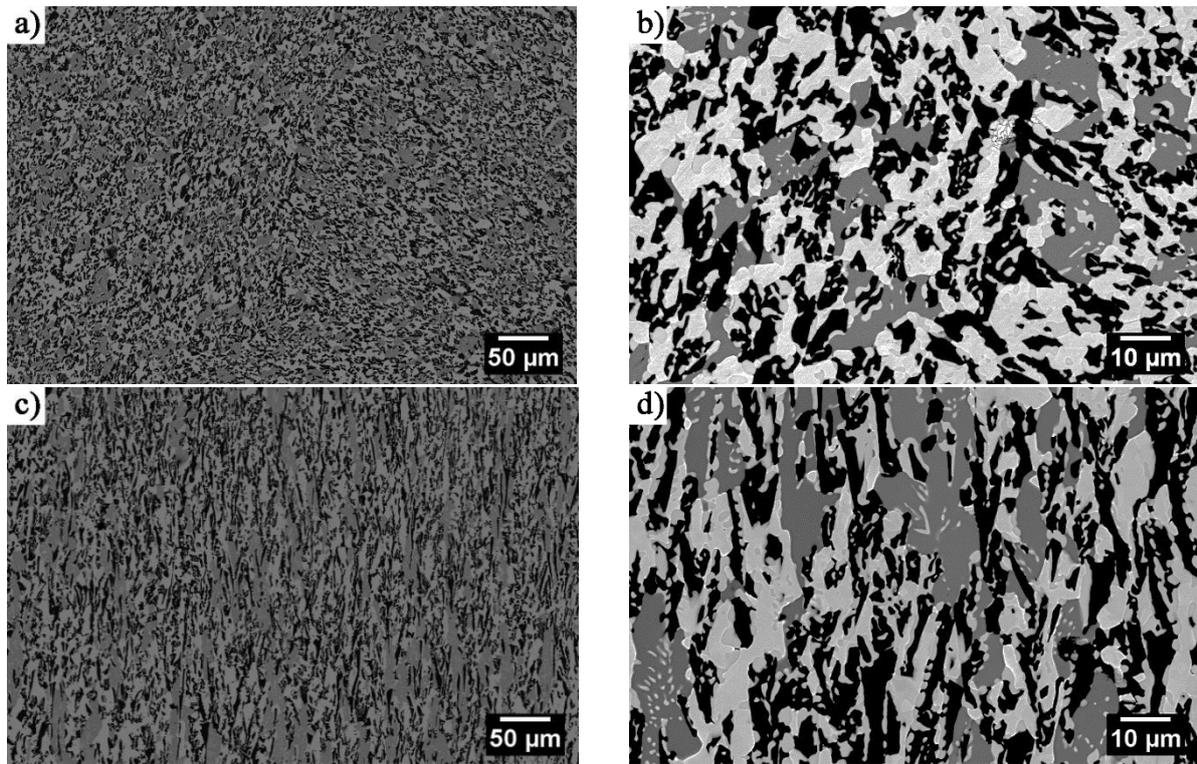


Figure III. 67 – images MEB en électrons rétrodiffusés de la microstructure de l'eutectique AYSZ 57/8/14/21 solidifié au four à image à 10mm/h : vue en coupe transversale (a et b) et vue en coupe longitudinale (c et d).

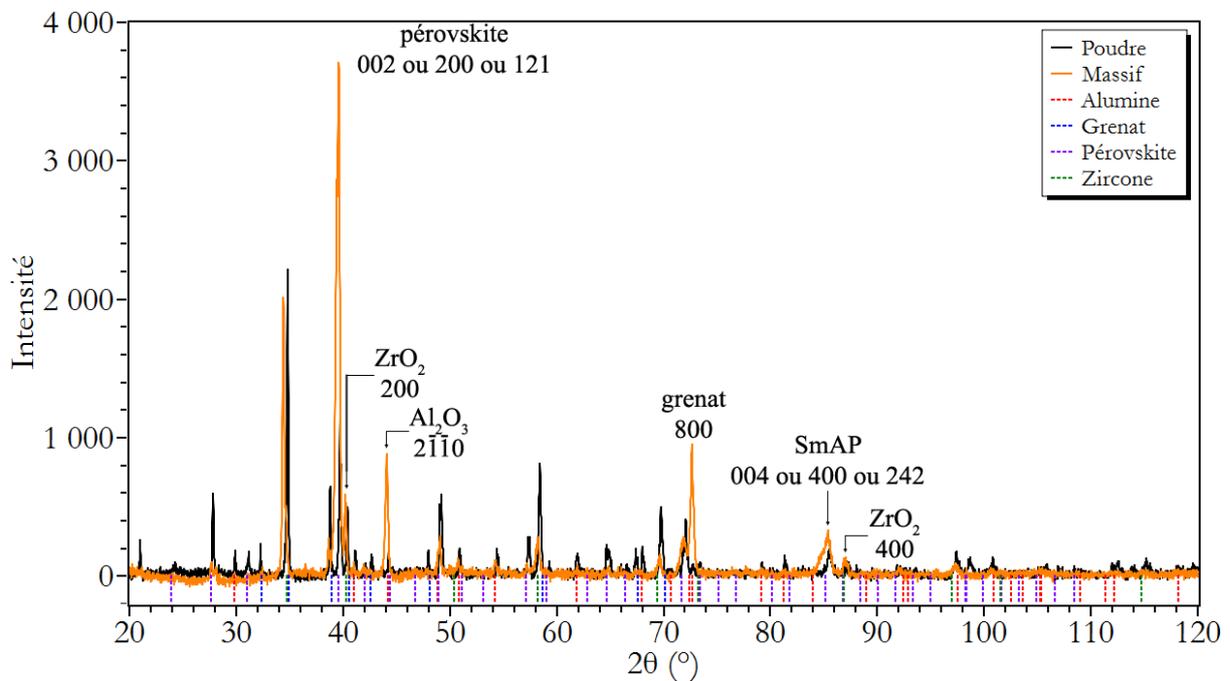
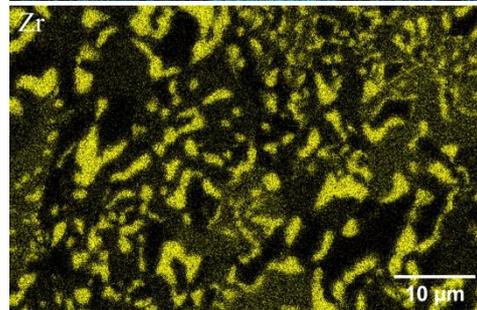
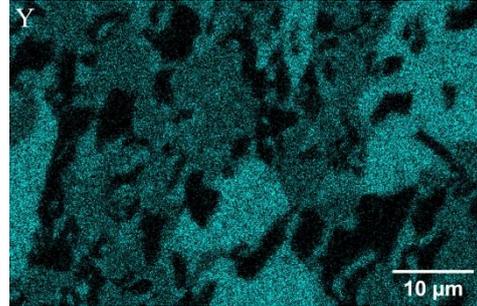
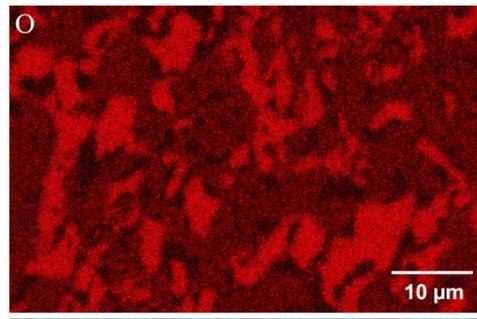
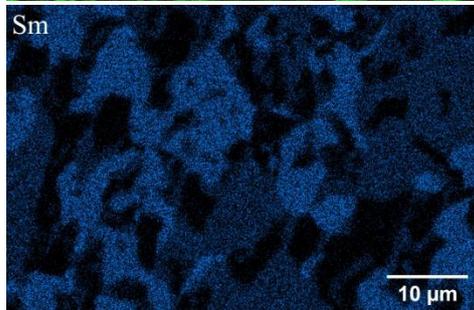
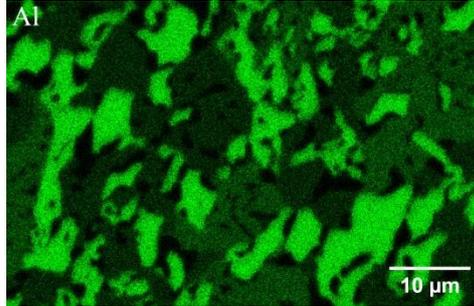
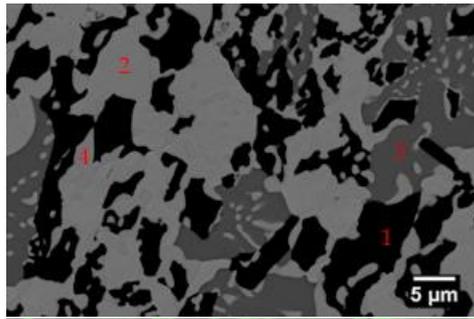
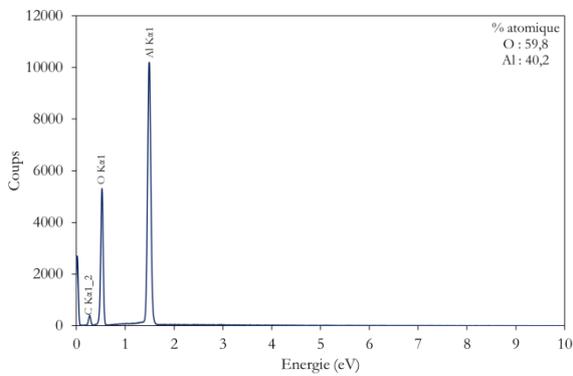


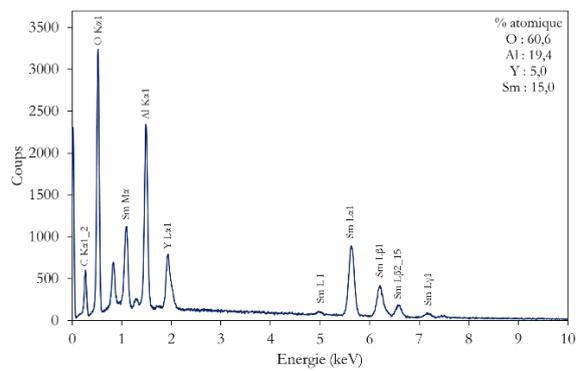
Figure III. 68 - diffractogramme des rayons X sur échantillon massif (orange) puis poudre (noir) du composite AYSZ 57/8/14/21 solidifié à 10 mm/h au FIM.



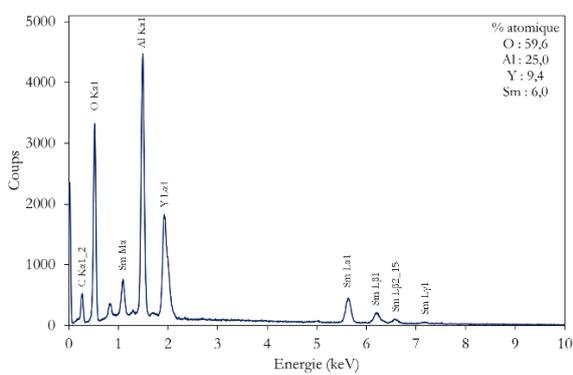
Spectre 1



Spectre 2



Spectre 3



Spectre 4

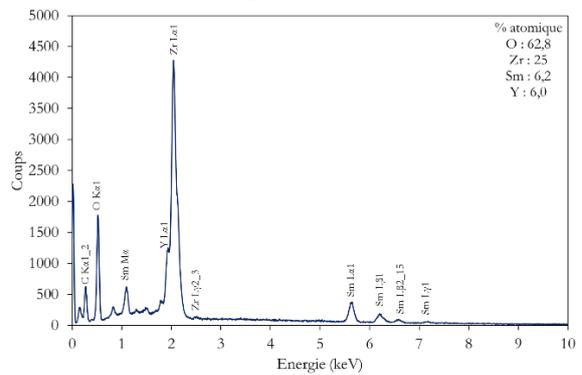


Figure III. 69 – Analyse EDS du composite solidifié AYSZ 57/8/14/21 solidifié au four à image à 10mm/h.

Le tableau III.17 présente les paramètres de maille des phases obtenus à partir des diffractogrammes des rayons X. A l'image du composite AYS 77/7/16, les paramètres de maille de l'alumine et de la pérovskite sont proches des valeurs théoriques tandis que le paramètre de maille du grenat est plus important.

| | Al_2O_3 | YAG | SmAP | ZrO_2 |
|------------------------|--------------------------------|----------------|---|----------------|
| Théorique | a = 0,4758 nm c = 1,2998 nm | a = 1,20062 nm | a = 0,52904 nm b = 0,7474 nm c = 0,52912 nm | a = 0,5113 nm |
| AYSZ 57/8/14/21 | a = 0,47599 c = 1,29828 | a = 1,20791 | a = 0,52722 b = 0,74731 c = 0,52884 | a = 0,51949 |

Tableau III. 17 – paramètres de maille des phases Al_2O_3 , YAG, SmAP et ZrO_2 du composite solidifié au four à image AYSZ 57/8/14/21 obtenus par diffraction des rayons X et affinement Rietveld sur des échantillons de poudre.

Les figures III.70 et III.71 présentent des cartographies des directions de croissance et des figures de pôles en différentes régions du même échantillon. Différentes orientations de la pérovskite ont été identifiées dans cet eutectique solidifié à 10 mm/h. Les phases alumine, grenat et zirconie présentent les mêmes directions de croissance dans les deux régions : respectivement $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, $\langle 001 \rangle$ et $\langle 101 \rangle$ tandis qu'elles changent pour la phase pérovskite ($\langle 11\bar{3} \rangle$ ou $\langle 311 \rangle$). Les relations d'orientation cristallographiques sont regroupés dans le tableau III.18. Il est à noter qu'il existe une désorientation d'une dizaine de degrés entre le grenat et les autres phases.

| |
|--|
| Figure III.69 |
| Directions de croissance : $[10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [11\bar{3}]_{\text{pérovskite}} // [011]_{\text{zirconie}} // \sim [001]_{\text{grenat}}$ Relations de parallélisme : $(1\bar{2}10)_{\text{alumine}} // (\bar{1}2\bar{1})_{\text{pérovskite}} // (0\bar{1}1)_{\text{zirconie}} // \sim (210)_{\text{grenat}}$ $(0001)_{\text{alumine}} // (\bar{1}10)_{\text{pérovskite}} // (100)_{\text{zirconie}} // \sim (\bar{1}20)_{\text{grenat}}$ |
| Figure III.70 |
| Directions de croissance : $[10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [311]_{\text{pérovskite}} // [011]_{\text{zirconie}} // \sim [001]_{\text{grenat}}$ Relations de parallélisme : $(1\bar{2}10)_{\text{alumine}} // (\bar{1}2\bar{1})_{\text{pérovskite}} // (0\bar{1}1)_{\text{zirconie}} // \sim (210)_{\text{grenat}}$ $(0001)_{\text{alumine}} // (0\bar{1}1)_{\text{pérovskite}} // (100)_{\text{zirconie}} // \sim (\bar{1}20)_{\text{grenat}}$ |

Tableau III. 18 – relations d'orientation cristallographiques liées à l'analyse EBSD en figure III.64.

Il y a conservation de la relation d'orientation cristallographique entre l'alumine et le grenat entre les deux régions, relation correspondant au cas du composite AYZ 65/16/19 :

$$\begin{aligned} &\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{grenat}} \\ &\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{210\}_{\text{grenat}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{120\}_{\text{grenat}} \end{aligned}$$

La relation de parallélisme entre les phases alumine et zirconie est également conservée entre les deux régions et est la même que dans le composite ASZ 55/20/25 :

$$\begin{aligned} &\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 110 \rangle_{\text{zirconie}} \\ &\{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{110\}_{\text{zirconie}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zirconie}} \end{aligned}$$

Enfin, le parallélisme des plans $\{121\}$ de la pérovskite et $\{110\}$ de la zirconie observé dans le composite ASZ 55/20/25 est conservé dans cet eutectique quaternaire.

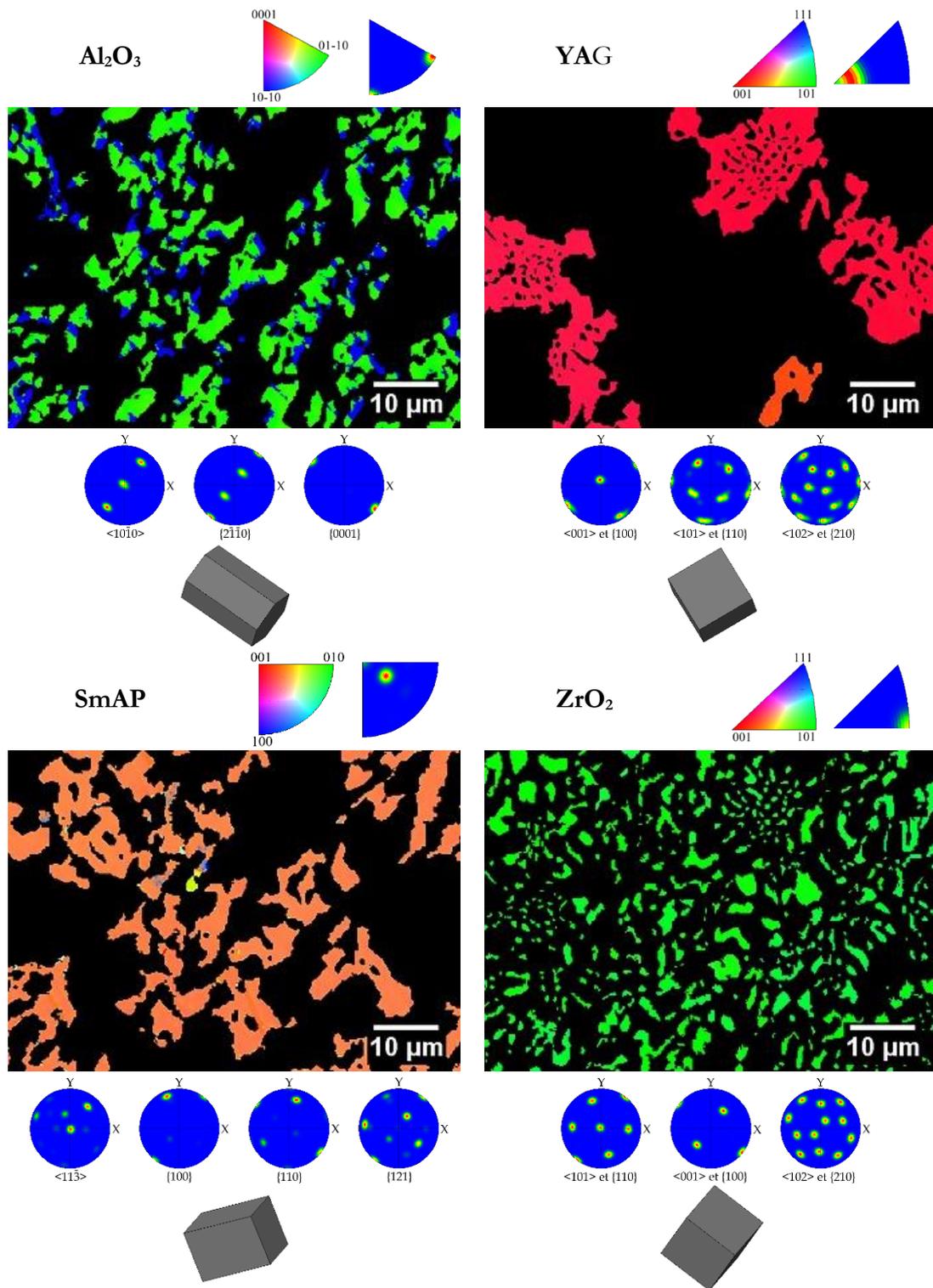


Figure III. 70 – analyses EBSD de la région 1 du composite eutectique AYSZ 57/8/14/21 solidifié à 10 mm/h au four à image.

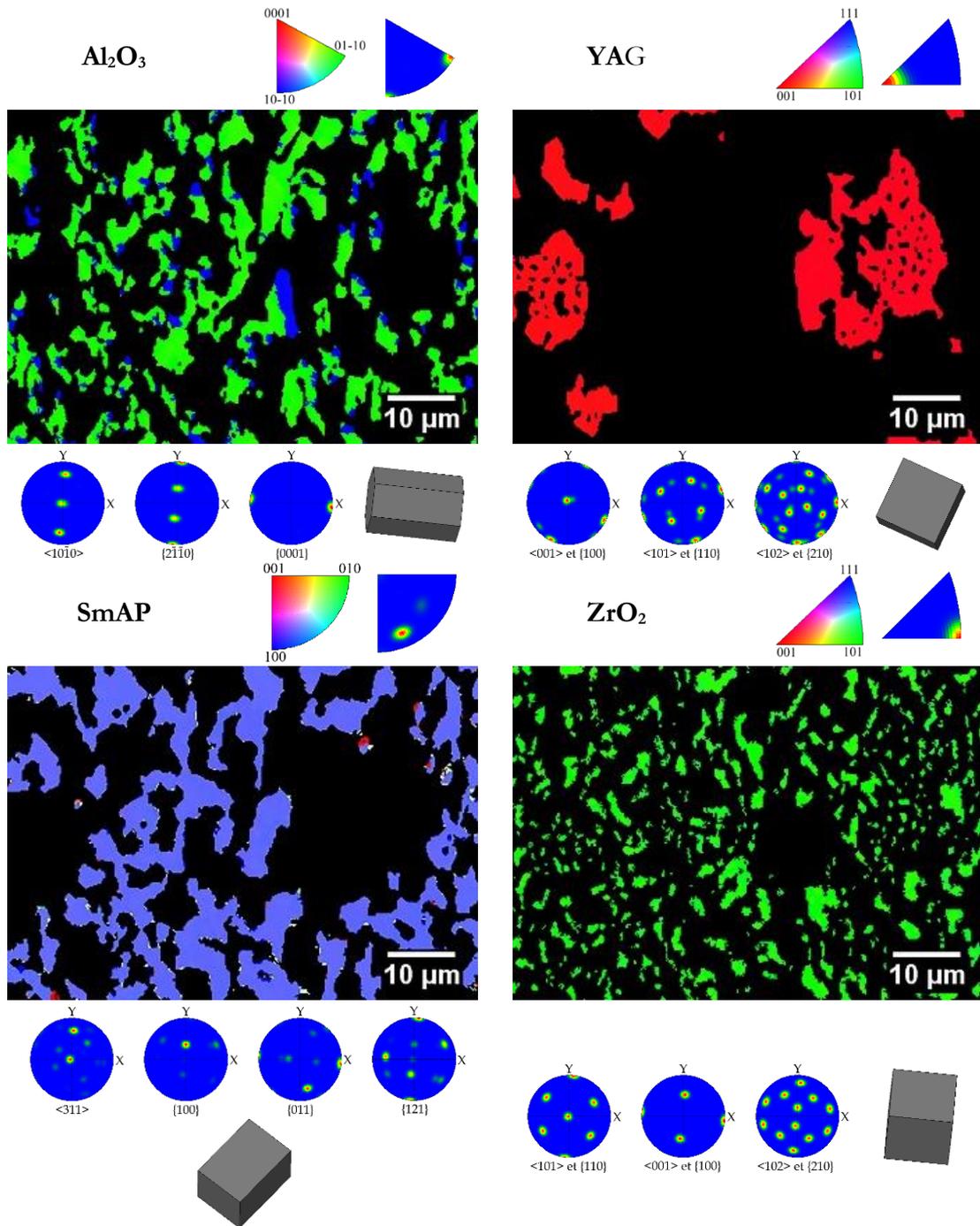


Figure III. 71 – analyses EBSD de la région 2 du composite eutectique AYSZ 57/8/14/21 solidifié à 10 mm/h au four à image.

III.2.3. Evaluation de la dureté et de la ténacité des nouvelles compositions élaborées

De la même manière que pour les composites AYZ 65/16/19 et AEZ 65/16/19, la dureté et la ténacité des nouvelles compositions ont été évaluées. Les valeurs de module d'élasticité correspondantes sont indiquées dans l'annexe 1.

Les mesures réunies dans le tableau III.19 montrent que l'ajout de zircone diminue la dureté des matériaux, la valeur la plus élevée étant obtenue pour le composite binaire Al_2O_3 – SmAP. Du point de vue de la ténacité, les composites ASZ 55/20/25 et AYS 77/7/16 présentent des valeurs de ténacité supérieures aux composites alumine – grenat – zircone. Le composite quaternaire en revanche présente une ténacité qui se rapproche de celle des composites alumine – grenat – zircone. Ceci est probablement lié à la microstructure très différente de ce matériau.

| | Dureté | Ténacité |
|-----------------|------------------------|---------------------------------|
| AS 78/22 | 18,26 GPa (1862,08 Hv) | 3,68 MPa.m ^{1/2} |
| ASZ 55/20/25 | 16,70 GPa (1703,65 Hv) | 4,89 (0,7) MPa.m ^{1/2} |
| AYS 77/7/16 | 16,81 GPa (1715,11 Hv) | 5,68 (0,8) MPa.m ^{1/2} |
| AYSZ 57/8/14/21 | 15,76 GPa (1606 Hv) | 3,14 (0,3) MPa.m ^{1/2} |

Tableau III. 19 – dureté et ténacité des nouvelles composites eutectique solidifiées à 10 mm/h au four à image évalués par micro-indentation Vickers.

III.2.4. Bilan sur les nouvelles compositions élaborées

Quatre nouvelles compositions eutectiques contenant une phase pérovskite SmAlO_3 et présentant une microstructure interconnectée homogène ont été préparées par solidification dirigée. Ces matériaux présentent plusieurs domaines cristallographiques, du fait de la non unicité des directions de croissance des phases eutectiques.

Dans le cas du composite quaternaire contenant les phases alumine, grenat, pérovskite et zircone, un fort allongement de la microstructure parallèlement à la direction de solidification est observé contrairement au 3 autres compositions. Cette caractéristique a déjà été rencontrée pour les composites alumine – grenat – zircone.

L'introduction de la phase pérovskite modifie les relations d'orientation cristallographique entre l'alumine et la zircone par rapport aux eutectiques alumine – grenat – zircone et devient :

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <110>_{\text{zircone}} \\ \{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{110\}_{\text{zircone}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircone}} \end{aligned}$$

Le parallélisme des plans $\{100\}$ de la zircone avec le plan basal de l'alumine déjà observé pour les eutectiques alumine – grenat – zircone est à nouveau présent pour ces nouvelles compositions à base de pérovskite. Cependant, il existe également un parallélisme privilégié des plans $\{121\}$ de la pérovskite et des plans $\{110\}$ de la zircone. Cette dernière relation d'orientation s'accorde avec le fait que les plans $\{2\bar{1}\bar{1}0\}$ Al_2O_3 sont parallèles aux plans $\{110\}$ de la zircone et non plus aux plans $\{100\}$.

III.3. Conclusions et perspectives

Dans ce chapitre a été étudiée l'influence de la méthode d'élaboration et de la vitesse de solidification sur les caractéristiques microstructurales et cristallographique des eutectiques.

Pour une même vitesse de solidification (6 mm/h), les trois méthodes de solidification dirigée utilisées (four à image, EFG et μ PD) pour l'élaboration du composite AYZ 65/16/19 ont conduit à des matériaux présentant une microstructure de type « Chinese Script » avec des caractéristiques cristallographiques différentes. C'est particulièrement le cas du composite solidifié par μ PD qui présente une microstructure altérée conduisant à une inhomogénéité cristallographique. L'origine, très probablement instrumentale, de ce phénomène reste à déterminer.

Comme il en a été mis en évidence dans la littérature, l'augmentation de la vitesse de solidification conduit à une diminution de la taille de la microstructure et favorise l'apparition d'une microstructure cellulaire. Il s'avère que la vitesse de solidification influe également sur les directions de croissance des phases et sur les relations d'orientation cristallographiques.

Deux nouveaux eutectiques à microstructure interconnectée $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3$ (AS 78/22) et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ (ASZ 55/20/25) ont été élaborés avec succès au four à image à partir du diagramme de phase $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Le composite ternaire présente une microstructure homogène pour toutes les vitesses de solidification testées (jusqu'à 20 mm/h) contrairement au binaire. Ainsi, au-delà d'augmenter la ténacité du matériau, l'ajout de zircone semble étendre le domaine de vitesse pour lequel la microstructure est homogène.

Par ailleurs, un nouveau diagramme de phase quaternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ a été exploré et a permis d'élaborer deux composites à microstructure interconnectée nouvelle associant les phases alumine – grenat – pérovskite et alumine – grenat – pérovskite – zircone. Le nouveau composite ternaire présente une microstructure proche du binaire AS 78/22 tandis que la microstructure du nouveau composite quaternaire se rapproche du composite ASZ 55/20/25.

D'un point de vue relations d'orientation cristallographique, il y a un parallélisme parfait entre l'alumine et la zircone ainsi qu'entre la zircone et la pérovskite. Sauf dans quelques cas anormaux où les conditions de solidification sont probablement modifiées, la relation d'orientation entre la zircone et l'alumine dans les eutectiques alumine – grenat – zircone est la même pour toutes les méthodes de solidification, pour les deux compositions à base d'yttrium ou d'erbium et pour les différentes vitesses de solidification. L'introduction d'une phase pérovskite, aussi bien concernant le composite ASZ 55/20/25 que AYSZ 57/8/14/21, modifie la relation d'orientation entre l'alumine et la zircone puisqu'il existe une contrainte supplémentaire de parallélisme entre la pérovskite et la zircone mais le parallélisme reste parfait. Ainsi, l'orientation de la zircone dépend de la phase alumine et de la phase pérovskite. Les directions de croissance et les relations d'orientation cristallographiques sont déterminées dès les premiers stades de la croissance mais leur origine physique demeure inconnue.

Une microstructure sans colonie ne signifie pas nécessairement que le matériau est homogène cristallographiquement. En effet, le composite AYZ 65/16/19 solidifié à 6 mm/h par EFG présente une microstructure de type « Chinese Script » sans colonie, pourtant ce matériau présente des domaines de plusieurs centaines de micromètres qui possèdent des orientations cristallographiques qui leur sont propres. Il serait intéressant d'étudier en EBSD une plaque

solidifiée par EFG à partir d'un germe eutectique parfaitement homogène cristallographiquement pour voir si ces domaines existent toujours dans ces conditions. Par ailleurs, des simulations numériques ont mis en évidence l'existence de boucles de convection dans le liquide aux extrémités de la plaque (Cherif, 2016) pouvant être à l'origine d'un changement d'orientation des phases.

A l'inverse, à travers l'étude de l'eutectique AEZ 65/16/19, il semble que la morphologie des phases est directement liée à la cristallographie du matériau et plus précisément à la direction de croissance de l'alumine qui conduit à une morphologie de type « Geometrical Pattern » lorsqu'elle est selon l'axe \vec{c} .

L'origine de la microstructure interconnectée demeure inconnue et est peut-être liée à des fluctuations de composition dans la couche de soluté en amont du front de solidification qui diminuent lorsque la vitesse de solidification augmente permettant d'atteindre une microstructure fibreuse pour des vitesses de solidification suffisamment rapides. Une simulation par champs de phases pourrait apporter des éléments de compréhension sur la formation de la microstructure des céramiques oxydes à composition eutectique élaborés par solidification dirigée.

Chapitre IV

Structure des interfaces dans les composites bruts d'élaboration

Les composites eutectiques élaborés par solidification dirigée présentent une microstructure singulière faite d'une interpénétration de différentes phases monocristallines croissant en épitaxie et sans phase amorphe aux interfaces. Ils sont exempts de joints de grains ce qui leur confère une grande stabilité en température aussi bien d'un point de vue microstructural que mécanique (Yoshiharu Waku, 2011). Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure et des défauts de structure des interfaces dans les composites eutectiques ternaires alumine – grenat – zircone et alumine – pérovskite – zircone.

L'étude de la structure des interfaces à l'échelle atomique est réalisée en Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR). Différentes conditions géométriques doivent être réunies (voir le schéma figure IV.1) :

- Deux axes de zone de haute symétrie dans chaque phase parallèles entre eux et contenus dans le plan d'interface ;
- L'interface considérée doit être dans une zone suffisamment mince pour avoir un contraste analysable en haute résolution ($e < 30$ nm), mais pas trop mince sinon le contraste cristallin est bruité par un signal d'amorphe provenant du dépôt de carbone.
- Enfin, les axes de zones doivent être proches de la direction normale à la lame mince puisque les microscopes haute résolution sont relativement limités en angle d'inclinaison.

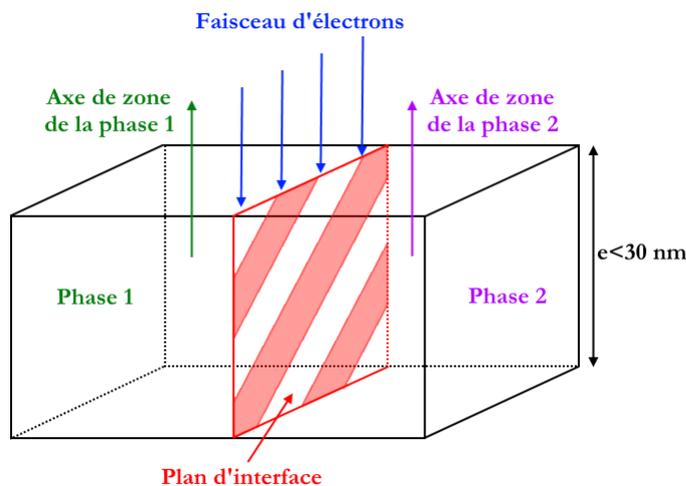


Figure IV. 1 – schéma représentant les conditions à remplir pour l'étude de la structure d'une interface en haute résolution.

Ces critères limitent le nombre d'interfaces observables, d'autant plus qu'il y a de fortes distorsions des lames conduisant à des courbures locales qui rendent difficile l'alignement des axes de zone avec le faisceau électronique. Ces distorsions sont liées à l'amincissement par polissage mécanique.

IV.1. Composites eutectiques alumine – grenat – zircon

La figure IV.2-a présente une image obtenue par EBSD de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié eu four à image à 10 mm/h mettant en évidence les différentes phases : l'alumine en bleu, le YAG en rose et la zircon en jaune. La technique de l'EBSD permet de révéler les interfaces comme le montrent les figures IV.2-b (interfaces alumine – YAG), IV.2-c (interfaces YAG – zircon) et IV.2-d (interfaces alumine – zircon). Le pourcentage relatif des interfaces obtenu par analyse d'image est présenté dans le tableau IV.1. Les interfaces alumine – zircon sont les plus nombreuses, et représentent plus de la moitié des interfaces. Les interfaces alumine – YAG représentent moins de un cinquième des interfaces et sont donc les plus difficiles à observer. De plus, les directions de croissance de la phase YAG et de l'alumine présentent une désorientation comprises entre 1,5 et 2,5 ° mise en évidence par EBSD (*cf.* paragraphe III.1.3.3).

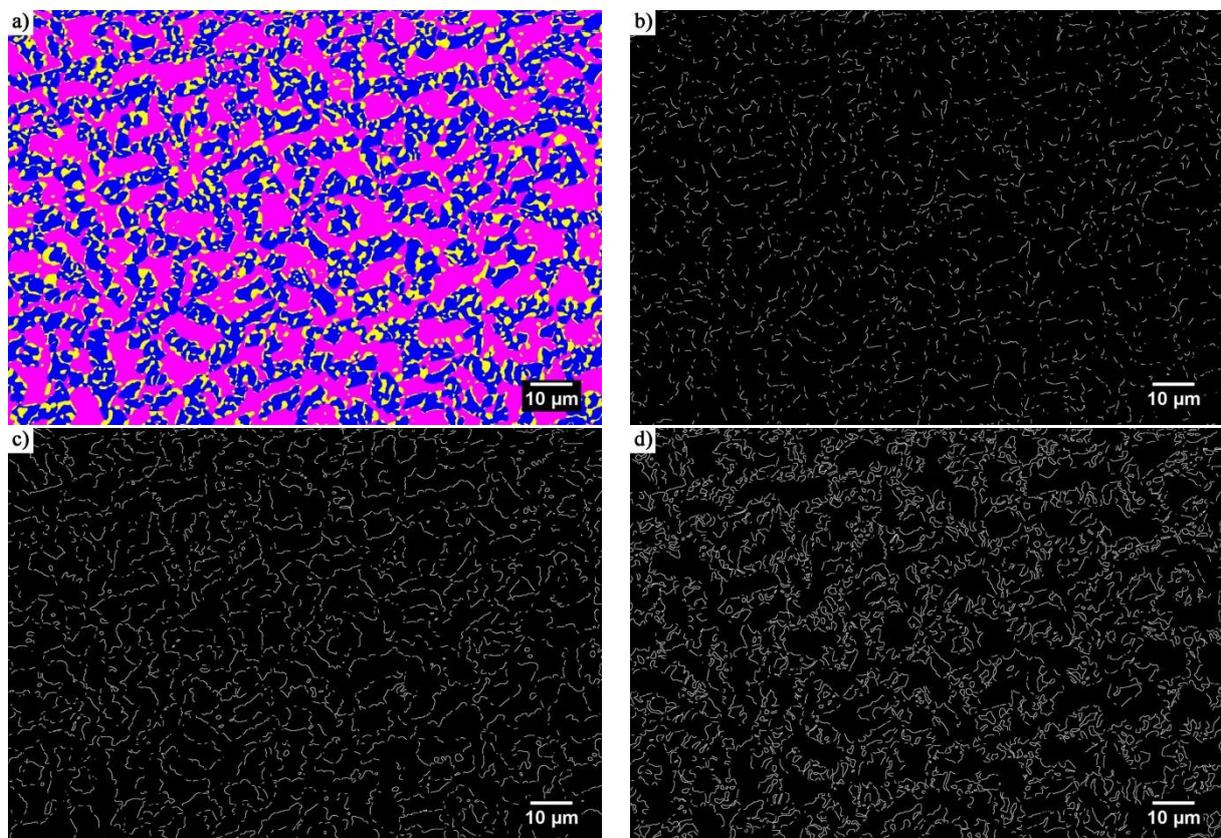


Figure IV. 2 – (a) cartographie des phases de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au FIM à 10 mm/h obtenues par EBSD ; révélation des interfaces interfaces alumine – YAG (b), YAG – zircon (c) et alumine – zircon (d).

| Alumine – YAG | YAG – zircon | Alumine – zircon |
|---------------|--------------|------------------|
| 16% | 29% | 55% |

Tableau IV. 1 – pourcentage relatif des différentes interfaces de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au FIM à 10 mm/h.

Les trois types d'interface existants dans les eutectique alumine – grenat – zircon ont été observés suivant les directions de croissance des phases : $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{grenat}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$. L'étude a été menée sur l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h et par μ PD à 15 mm/h dont les relations d'orientation cristallographique obtenues par EBSD sont rappelées dans le tableau IV.2.

| | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{T.R.AG}$ | $\text{T.R.AG}/\text{ZrO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ |
|--|--|--|--|
| FIM 10 mm/h | $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{YAG}}$ $\{0001\}_{\text{alumine}} // \{210\}_{\text{YAG}}$ | $\langle 001 \rangle_{\text{YAG}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$ $\{210\}_{\text{YAG}} // \{100\}_{\text{zircon}}$ | $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$ $\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}}$ |
| μPD 15 mm/h | $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{YAG}}$ $\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{YAG}}$ | $\langle 001 \rangle_{\text{YAG}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$ $\{100\}_{\text{YAG}} // \{100\}_{\text{zircon}}$ | $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 001 \rangle_{\text{zircon}}$ $\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}}$ |

Tableau IV. 2 – relations d'orientation cristallographique entre les phases de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au FIM à 10 mm/h et par μPD à 15 mm/h.

IV.1.1. Interfaces alumine – grenat

Il a été vu dans le chapitre III en EBSD que les axes $[10\bar{1}0]$ de l'alumine et $[001]$ du grenat présentaient une désorientation variant de $1,5^\circ$ à $2,5^\circ$ lorsque l'eutectique est solidifié au four à image à 10 mm/h. L'image figure IV.3 montre une interface dans le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ solidifié au four à image à 10 mm/h avec l'axe de zone $[001]$ de la phase grenat parallèle au faisceau. Seule une famille de plans est visible dans l'alumine. Par ailleurs, l'interface semble droite et proche des plans $(2\bar{2}0)$ mais présente une épaisseur d'environ 1 nm pour laquelle le contraste n'est pas suffisamment net. Le plan pourrait être incliné par rapport au faisceau ou présenter des facettes dans l'épaisseur.

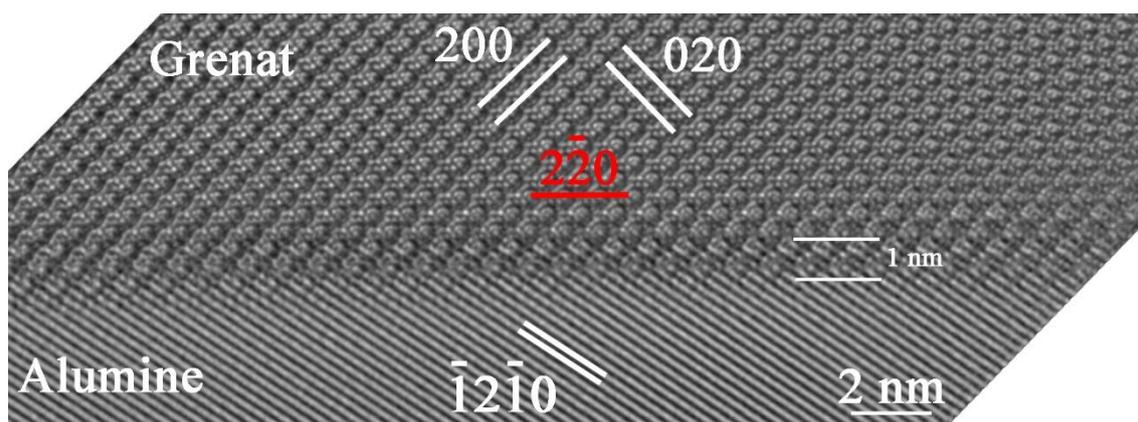


Figure IV. 3 – interface Al_2O_3 – grenat de l'eutectique AEZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h.

Pour le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ solidifié par μPD les désorientations entre l'alumine et la phase grenat sont inférieures à $1,5^\circ$.

La figure IV.4 présente une interface alumine – YAG facettée avec les axes de zone parallèles. Les relations d'orientation cristallographique obtenues ici ne correspondent pas à ce qui a été déterminé en EBSD pour cet eutectique mais correspond à ce qui a été déterminé pour le même eutectique solidifié au four à images à 10 mm/h :

$$\begin{aligned} & [10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{YAG}} \\ & (0001)_{\text{alumine}} // (120)_{\text{YAG}} \end{aligned}$$

Les facettes sont parallèles aux plans (020) du grenat, leur longueur est égale à 3 nm ce qui représente 5 fois la distance entre les plans (020) du grenat. Les marches, de 3 Å de hauteur, correspondent au plan basal de l'alumine.

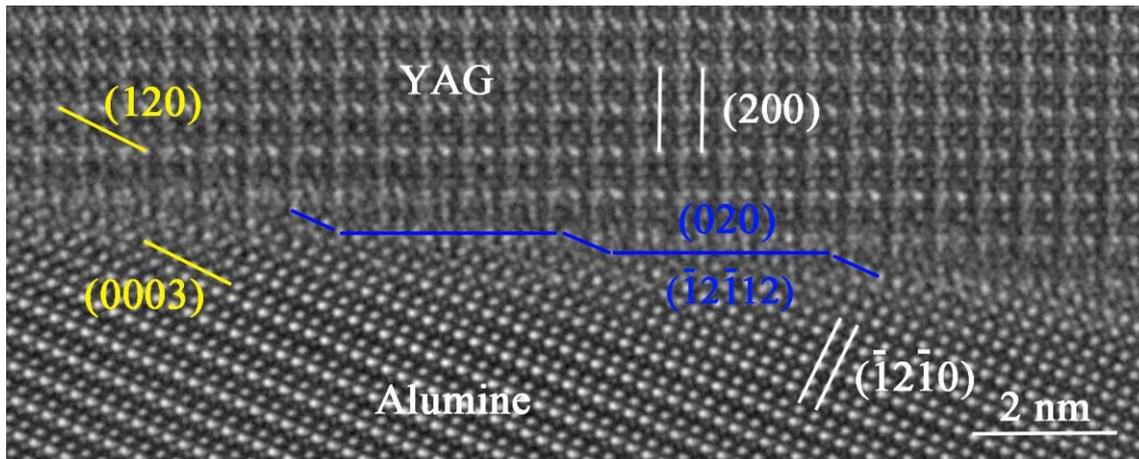


Figure IV. 4 – interface Al_2O_3 – YAG de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD à 6 mm/h.

Quelques interfaces dans un composite eutectique binaire Al_2O_3 – YAG ont été observées dans la littérature avec des axes de zone identiques à ceux utilisés ici (Y. Waku *et al.*, 2001, 2002), ou bien différents (R. Hay and Matson, 1991; Y. Waku *et al.*, 2000) : la plupart des interfaces alumine – grenat ne sont pas très bien définies et la résolution des images rends l'analyse des facettes difficile. Par conséquent, il n'a pas été possible d'établir s'il s'agit d'interfaces facettées et le cas échéant à quels plans cristallographiques sont parallèles les facettes. Dans le cas d'interfaces bien définies, les plans d'interface n'ont pas été identifiés, seul une image montre clairement une interface droite, parallèle au plan basal de l'alumine (R. Hay and Matson, 1991).

IV.1.2. Interfaces grenat – zircon

Les interfaces hétérophases observées ont une morphologie droite ou facettée. Un premier exemple d'interface YAG – zircon est présenté en figure IV.5-a. L'axe de zone [001] du YAG est orienté parallèlement au faisceau électronique et l'axe de zone de la zircon est légèrement incliné, seuls les plans (220) sont visibles. L'interface moyenne matérialisée par la ligne blanche ne correspond à aucun plan particulier dans le grenat. En fait l'interface présente des facettes de quelques nanomètres pouvant être parallèles aux plans (100) ou ($\bar{1}\bar{3}0$) du YAG (*cf.* figure IV.5-b).

Deux interfaces non facettées provenant de l'eutectique solidifié par Micro-Pulling Down ont été observées avec les axes de zone du grenat et de la zircon parallèles (*cf.* figure IV.6).

En figure IV.6-a, la relation d'orientation cristallographique est différente de celle trouvée en EBSD :

$$\begin{aligned} & [001]_{\text{zircon}} // [001]_{\text{YAG}} \\ & (200)_{\text{zircon}} // (\bar{2}10)_{\text{YAG}} \end{aligned}$$

L'interface est parallèle aux plans (020) de la zircon et forme un angle de $1,5^\circ$ avec les plans (120) du YAG. Il y a un accord tous les 4 plans (400) du grenat et 5 plans (210) de la zircon.

En figure IV.6-b l'interface est également parallèle au plan (020) de la zircon et il y a toujours parallélisme entre les axes de zone [001] de la zircon et le grenat. En revanche, les plans (010) de la zircon forment un angle de 6° avec les plans ($\bar{1}\bar{2}0$) du grenat.

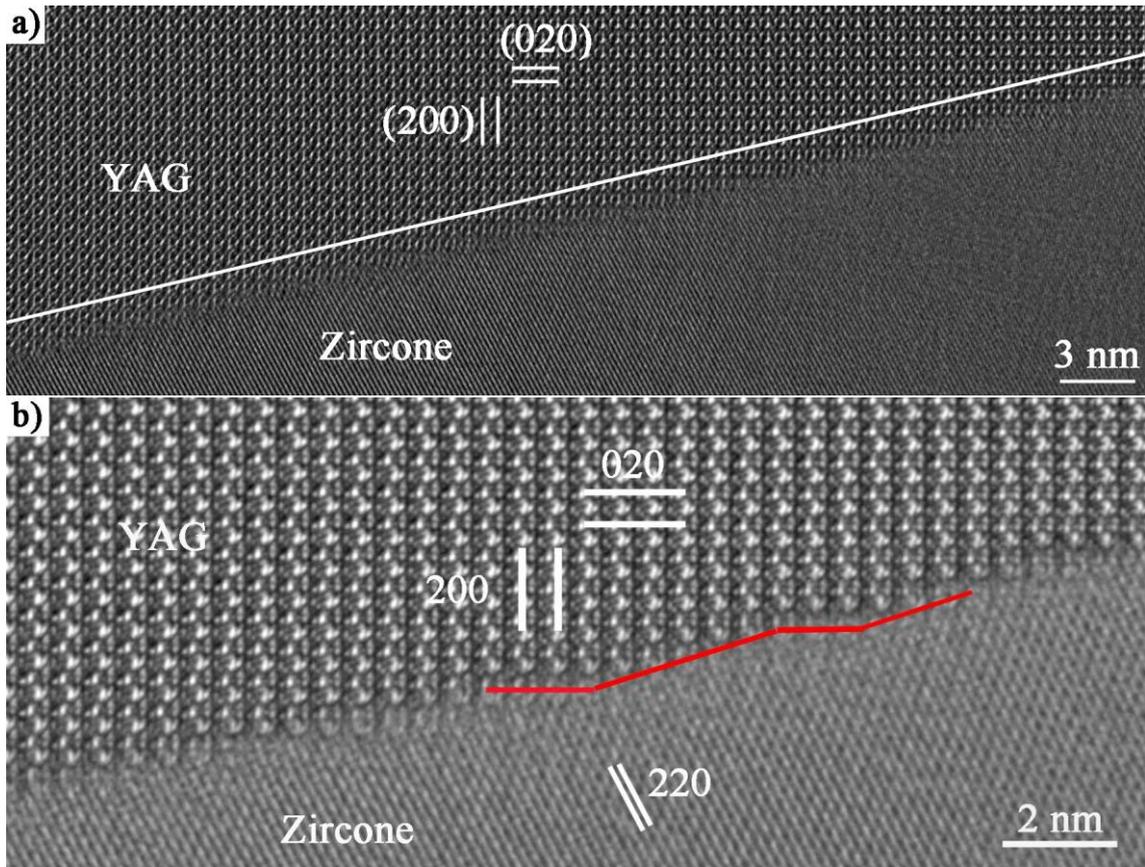


Figure IV. 5 – (a) interface YAG – zirconium de l'eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h ; (b) vue détaillée.

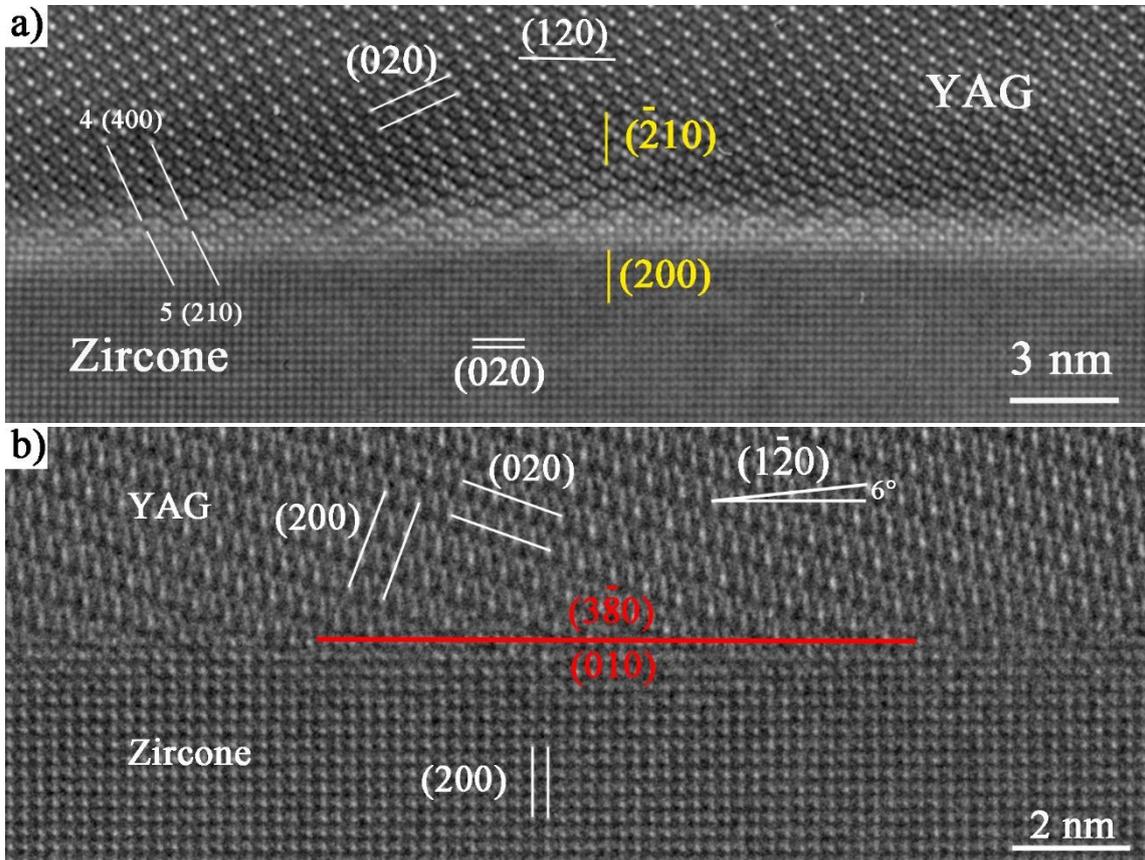


Figure IV. 6 – eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD à 6 mm/h : interfaces YAG – zirconium (a) parallèle aux plans (010) de la zirconium et (120) du grenat (image TOPCON) ; (b) parallèle aux plans (010) de la zirconium et (380) du grenat (image ARM).

Une interface facettée a été observée sur le même échantillon avec les mêmes axes de zone (cf. figure IV.7). L'image a été prise avec une défocalisation importante permettant de bien mettre en évidence les marches. La relation d'orientation cristallographique entre les deux phases est :

$$\begin{aligned} & [001]_{\text{zircon}} // [001]_{\text{YAG}} \\ & (020)_{\text{zircon}} // (\bar{2}10)_{\text{YAG}} \end{aligned}$$

Les facettes suivent les plans (220) du grenat et (250) de la zircon et les marches suivent les plans (020) du grenat et (1 $\bar{2}$ 0) de la zircon. La hauteur de marche est de 1 plan (2 $\bar{2}$ 0) du grenat et de 2 plans (250) de la zircon.

Des interfaces droites ont déjà été rapportées dans la littérature entre les phases grenat et zircon d'un eutectique ternaires élaborés au four Bridgman à 30 mm/h (Y. Waku *et al.*, 2001, 2002). Ces interfaces ne suivent pas suivre de plan simple ni du grenat, ni de la zircon. Des interfaces facettées ont également été observées avec les facettes parallèles aux plans (100) du grenat et proches des plans (120) de la zircon (Y. Waku *et al.*, 2005).

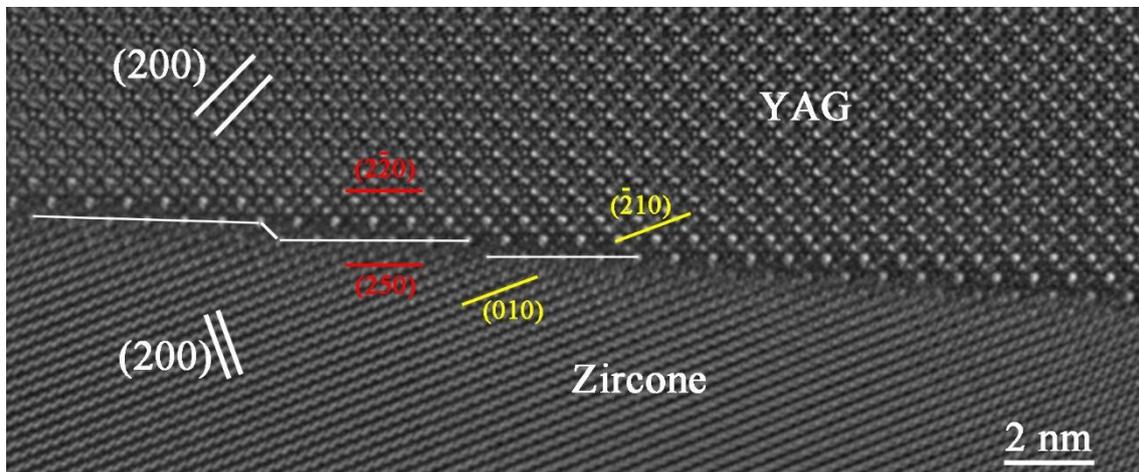


Figure IV. 7 – interface YAG – zircon de l'eutectique AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD à 6 mm/h.

IV.1.3. Interfaces alumine – zircon

Les interfaces alumine – zircon sont majoritairement courbes à l'échelle microscopique comme le montre la figure IV.8. Les relations d'orientation cristallographiques entre l'alumine et la zircon obtenues correspondent à ce qui a été obtenu en EBSD :

$$\begin{aligned} & [10\bar{1}0]_{\text{alumine}} // [001]_{\text{zircon}} \\ & \{\bar{1}2\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \\ & \{0001\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

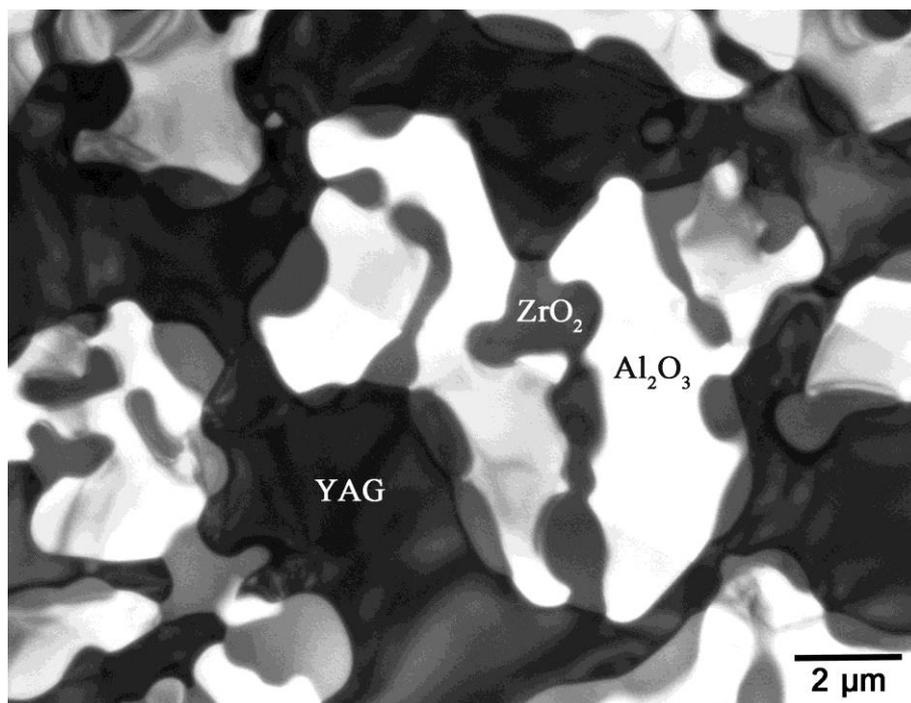


Figure IV. 8 – micrographie en champs clair de la microstructure du composite $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ solidifié au FIM à 10 mm/h.

A l'échelle atomique, les interfaces sont composées de courtes facettes, inférieures ou égales à 6,6 nm, qui sont donc favorisées d'un point de vue énergétique et dont les limites sont visibles en microscopie conventionnelle (cf. figure IV.9).

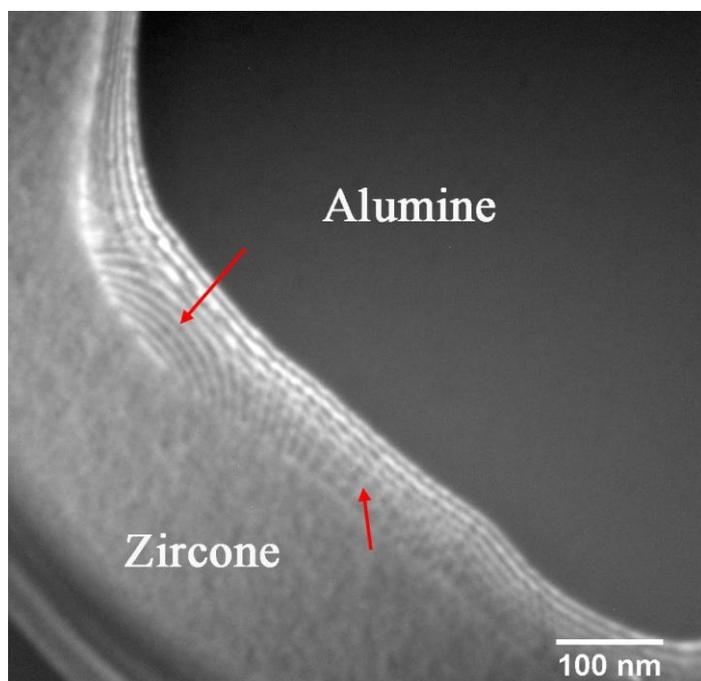


Figure IV. 9 – observation de marches (flèches rouges) dans une interface alumine – zircone.

Trois types de plan de facette contenant l'axe de zone $[10\bar{1}0]$ ont été trouvés. Les facettes sont parallèles aux plans denses des deux structures : $\{0003\}$, $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}3\}$ pour l'alumine (cf. tableau IV.3), $\{100\}$ et $\{210\}$ pour la zircone (cf. tableau IV.4). Ces différents types de plan

d'interface permettent de reconstruire un cristal de zircon en deux dimensions contenu dans une matrice d'alumine comme le montre la figure IV.10. Il est à noter que le plan $(\bar{1}2\bar{1}3)$ de l'alumine n'est pas exactement parallèle au plan $(\bar{2}10)$ de la zircon, il y a un angle de $2,2^\circ$.

| Plan | Distance inter-réticulaire (nm) |
|--------------|---------------------------------|
| $11\bar{2}3$ | 0,208 |
| $11\bar{2}0$ | 0,238 |
| 0003 | 0,433 |

Tableau IV. 3 – distances inter-réticulaires dans l'alumine (la densité des plans augmente de haut en bas).

| Plan | Distance inter-réticulaire (nm) |
|------|---------------------------------|
| 200 | 0,258 |
| 210 | 0,230 |

Tableau IV. 4 – distances inter-réticulaires dans la zircon.

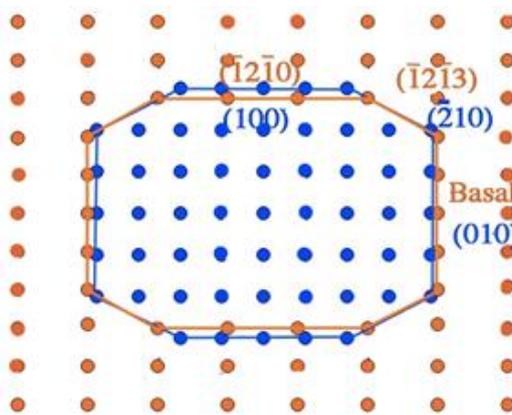


Figure IV. 10 – superposition des réseaux d'alumine (orange) et de zircon (bleu) conduisant à un nodule de zircon inclus dans une matrice d'alumine à partir des interfaces étudiées en METHR.

Les figures IV.12 à IV.16 montrent des exemples d'interfaces semi-cohérentes dont les facettes sont parallèles au plan basal de l'alumine et aux plans (020) de la zircon. Dans ce plan d'interface, il y a deux désaccords paramétriques, l'un de 7% entre les plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zircon, l'autre de 6,7% entre les plans $(30\bar{3}0)$ de l'alumine et (002) de la zircon (cf. figure IV.11).

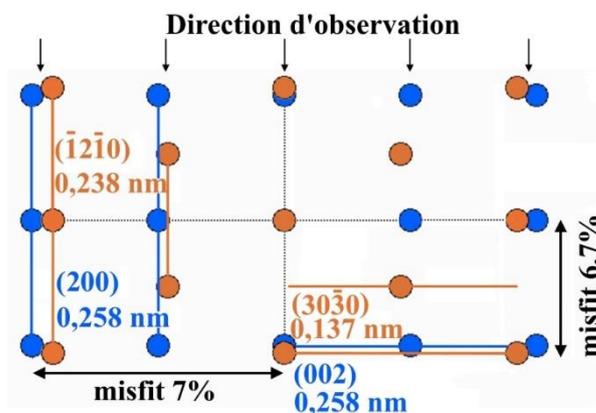


Figure IV. 11 – désaccord paramétrique dans le plan d'une interface parallèle aux plans (0001) de l'alumine et (020) de la zircon.

Une première interface, constituée de facettes de 6,6 nm de long en moyenne, est présentée en figure IV.12. Les marches présentent une déconnection et ont une hauteur correspondant à deux

plans (0003) de l'alumine et à 3 plans (020) de la zirconne (figure IV.13-a). Pour déterminer les différentes composantes du vecteur de Burgers associé à une déconnection, on trace un circuit fermé dit de Burgers autour du défaut joignant 2 points équivalents de l'interface. Ce circuit est ensuite reporté dans un réseau dichromatique contraint afin d'avoir coïncidence parfaite des plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zirconne, correspondant à une configuration idéalisée de la structure. Le vecteur permettant de refermer le circuit dans le réseau dichromatique correspond au vecteur de Burgers du défaut. Dans le cas de la déconnection analysée en figure IV.13-a, le vecteur de Burgers a trois composantes (figure IV.13-b). La composante dx est liée au désaccord paramétrique des plans perpendiculaires aux facettes, la composante dy perpendiculaire à l'interface impose une rotation d'un cristal par rapport à l'autre et la composante dz parallèle à l'axe de projection relie les deux nœuds qui ne sont pas à la même cote selon z. La rotation des plans résultant de la composante dy est visible sur l'image IV.13-a avec l'inclinaison de $0,8^\circ$ des plans (020) de la zirconne par rapport au plan basal de l'alumine.

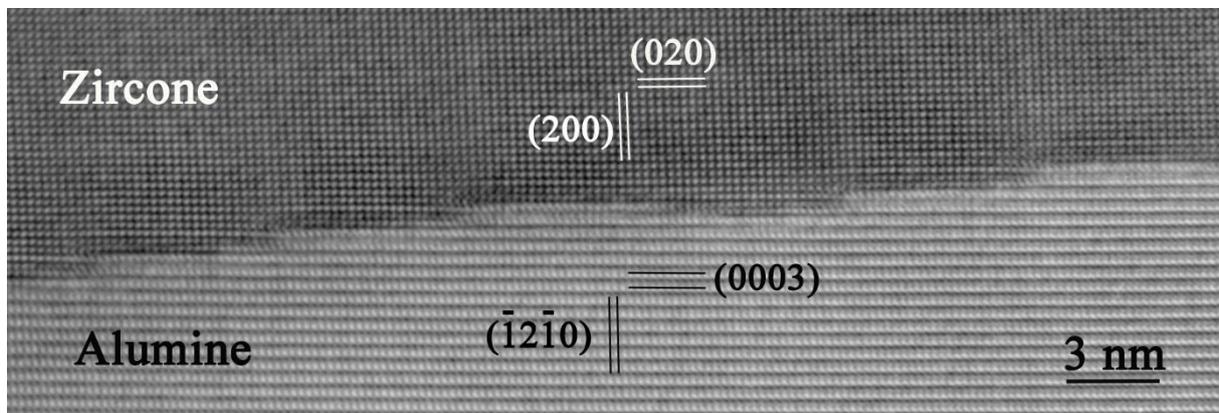


Figure IV. 12 – interface alumine – zirconne avec les facettes parallèles au plan basal de l'alumine et (020) de la zirconne (eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h).

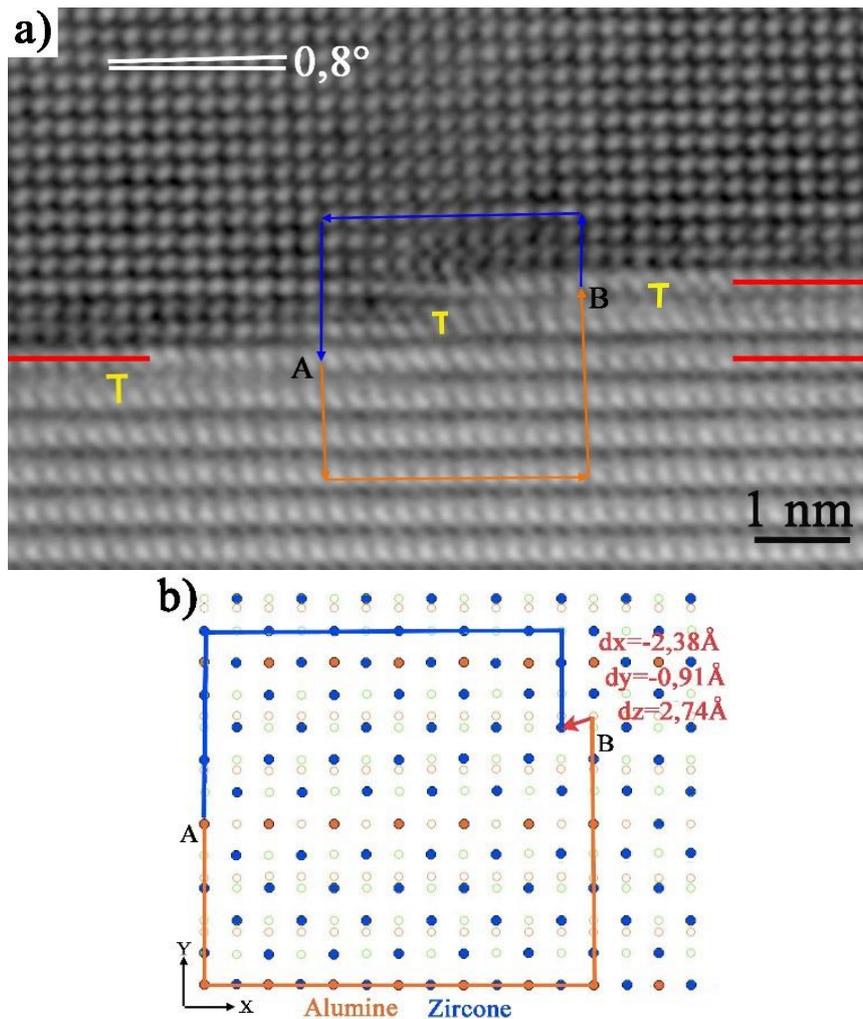


Figure IV. 13 – (a) vue détaillée autour d'une marche de la figure IV.2 ; (b) détermination des composantes du vecteur de Burgers du défaut dans la marche.

Si la hauteur de marche avait été d'un seul plan (0003) de l'alumine, le vecteur de Burgers aurait alors présenté une composante perpendiculaire à l'interface dans le sens opposé (dy positif) comme dans le cas de la figure IV.14. Cette composante aurait ainsi imposé la rotation des plans (020) dans l'autre sens par rapport au cas de la figure IV.13.

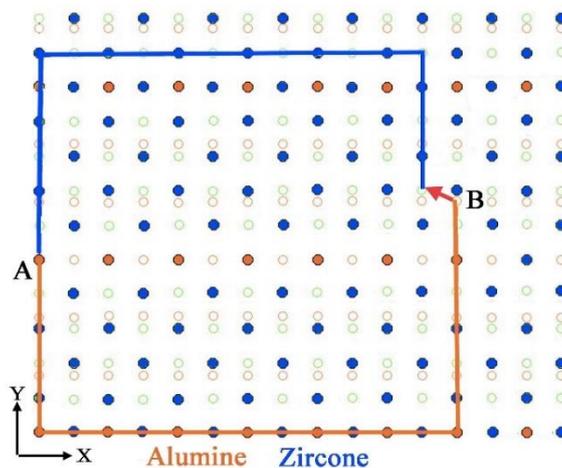


Figure IV. 14 – détermination des composantes du vecteur de Burgers d'un défaut pour une marche de 1 plan (0003) de l'alumine.

L'analyse des phases géométriques permet de mettre en évidence les dislocations ou déconnexions aux interfaces comme dans le cas de la figure IV.15. La fréquence choisie correspond aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zirconne (figure IV.15-a) qui correspondent aux plans perpendiculaires aux facettes sur l'image IV.12. Il en résulte la figure IV.15-b qui révèle les dislocations associées au désaccord paramétrique entre ces deux plans. La figure IV.15-c correspond à la superposition de l'image haute résolution avec l'image de phase. Celle-ci permet de constater que les dislocations sont localisées au niveau des marches ou au milieu des facettes.

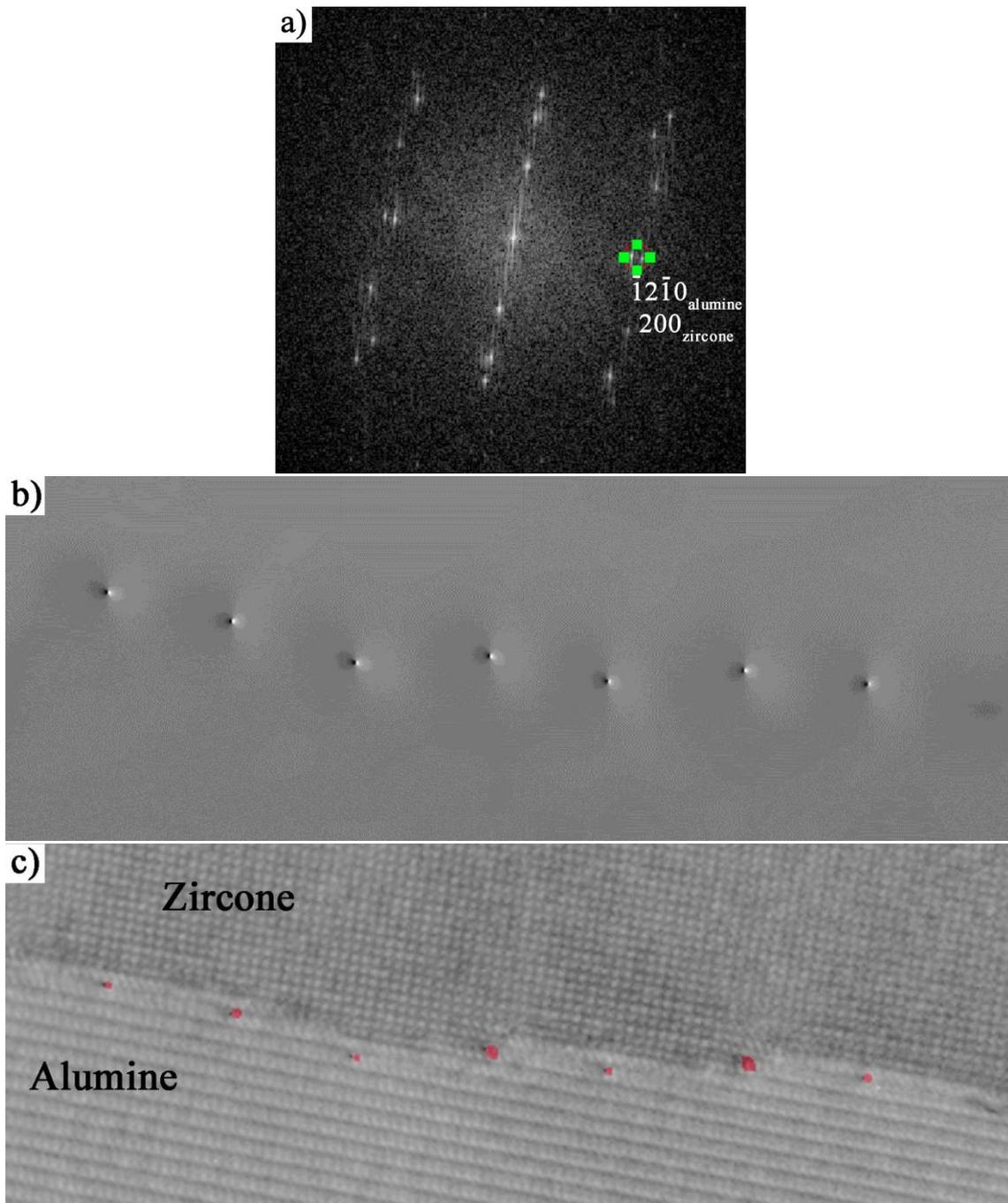


Figure IV. 15 – analyse des phases géométriques de l'interface présentée en figure IV.12 : (a) filtrage des fréquences de la transformée de Fourier correspondants aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zirconne ; (b) image de phase ; (c) superposition de l'image de phase sur l'image haute résolution originale.

La figure IV.16 présente une autre interface dont les facettes sont parallèles au plan basal. Deux types de défauts ont pu être mis en évidence :

- les points rouges correspondent aux défauts associés au désaccord paramétrique entre les plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zirconie ;
- les points bleus correspondent aux défauts associés au désaccord paramétrique entre les plans (0003) de l'alumine et (020) de la zirconie.

Dans cette interface, les déconnexions sont situées au niveau des marches qui accommodent les deux misfits.

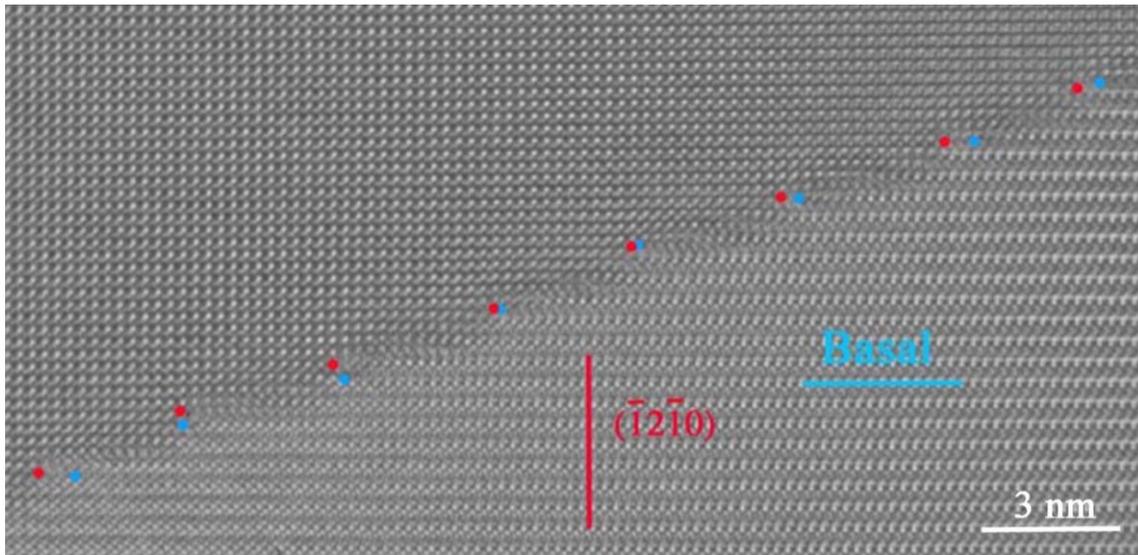


Figure IV. 16 – superposition de l'analyse des phases géométriques interface alumine-zirconie avec les facettes parallèles au plan basal de l'alumine.

Sur la figure IV.17, les points les plus intenses dans la zirconie correspondent aux atomes d'oxygène et les points moins intenses aux atomes de zirconium. La simulation du contraste de l'alumine n'est pas aisée. Compte-tenu du fait que le dernier plan de zirconie est constitué d'oxygènes, il peut être supposé que le dernier plan d'alumine avant l'interface soit également constitué d'oxygènes de telle sorte que l'interface soit centrée sur les atomes d'oxygène. Ceci mène à la configuration présentée pour l'alumine pour laquelle les points blancs de l'image correspondent aux tunnels. Ce contraste pourrait provenir d'un écart à l'axe de zone non négligeable.

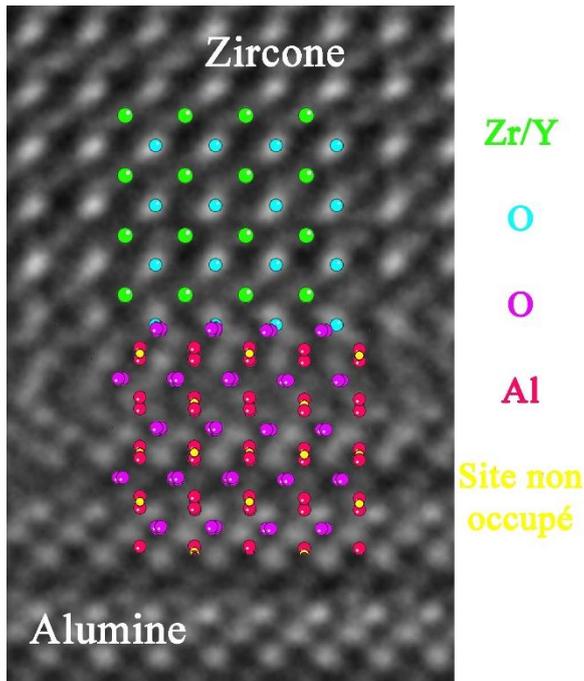


Figure IV. 17 – superposition des modèles sur l'interface de la figure IV.12

La figure IV.18 présente un second type d'interfaces semi-cohérentes dont les facettes, d'environ 4,5 nm de longueur, sont parallèles aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zircon. Une interface identique a déjà été observée dans un eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Mazerolles *et al.*, 2005). Il y a un accord presque parfait entre 6 plans (0006) de l'alumine et 5 plans (020) de la zircon comme le montre la figure IV.19-a. Le désaccord paramétrique est voisin de 20% et bien qu'il s'agisse d'une valeur importante, ce désaccord paramétrique est accommodé par des dislocations. Avec cette accommodation, il reste un désaccord résiduel très faible de 0,9%.

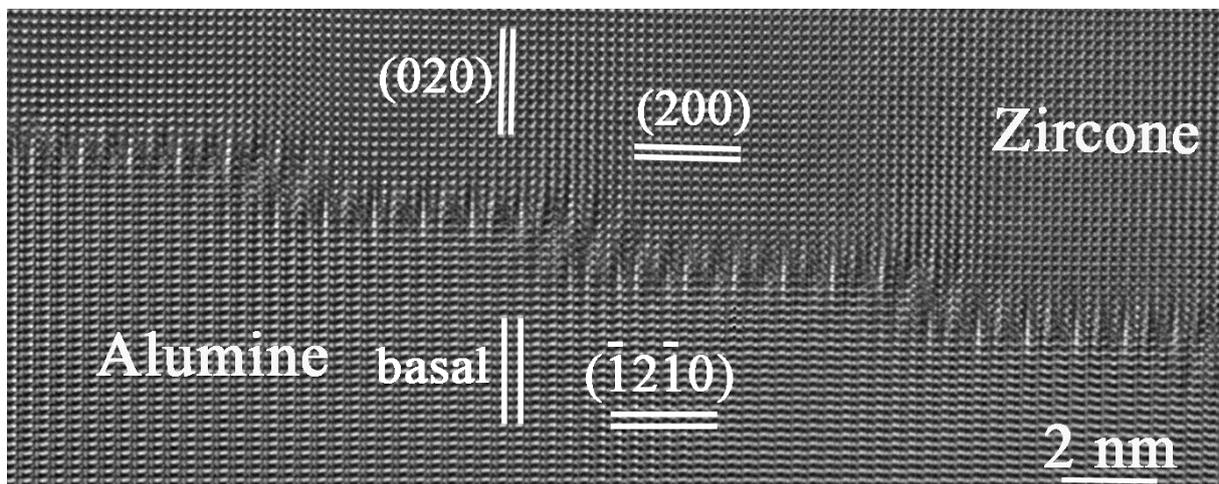


Figure IV. 18 - interface alumine – zircon avec les facettes parallèles aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zircon (eutectique AYZ 65/16/19 solidifié au four à image à 10 mm/h).

Un circuit de Burgers a été effectué autour d'une marche et celui-ci a été reporté dans un réseau dichromatique non contraint (figure IV.19-b). Ce choix a été effectué afin de s'affranchir de l'influence des dislocations de misfit et donc n'avoir que les composantes b_y et b_z de la déconnection dans la marche. La composante perpendiculaire à l'interface b_y est de sens contraire par rapport au cas précédent et impose une rotation de $0,7^\circ$ d'un cristal par rapport à l'autre.

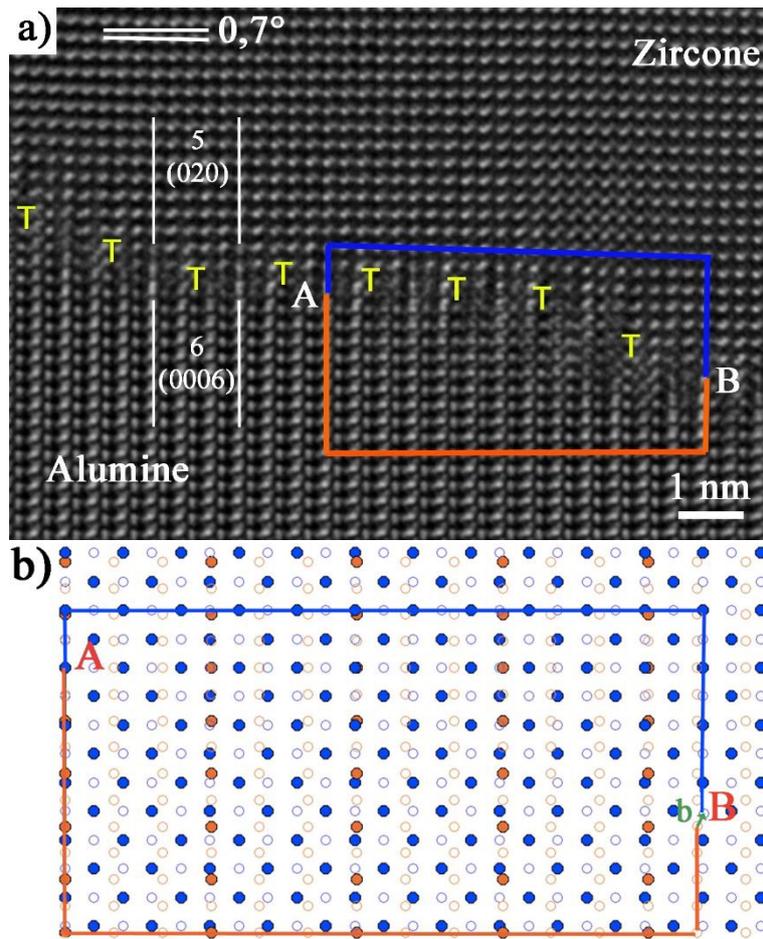


Figure IV. 19 – (a) vue détaillée de l'interface et circuit de Burgers pour l'interface de la figure IV.17 ; (b) report du circuit dans un réseau dichromatique contraint.

Les points blancs correspondent aux atomes d'oxygène pour les deux phases (cf. figure IV.20.) L'interface met en jeu des atomes d'oxygène provenant la zircon et d'aluminium de l'alumine.

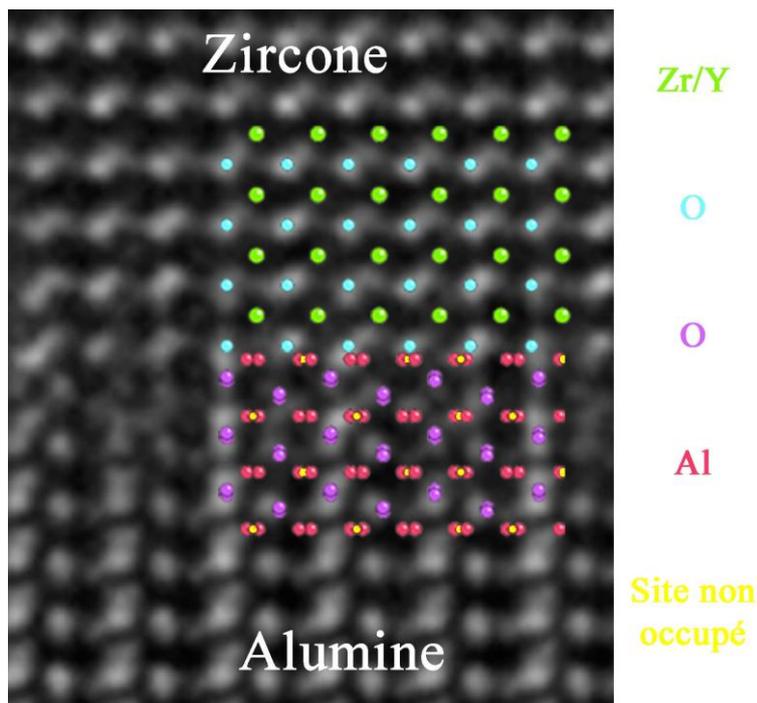


Figure IV. 20 – superposition des modèles sur l'interface de la figure IV.18.

Pour déterminer la structure d'une interface en 3 dimensions, il est nécessaire de l'observer suivant deux axes de projection. L'interface parallèle aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine présentée en figure IV.18 a également été observée selon l'axe \vec{c} de l'alumine (cf. figure IV.21) dans un composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ (Mazerolles *et al.*, 2005). L'interface dans cette direction est facettée avec des marches, mises en évidence par les flèches rouges, d'une hauteur correspondant à un plan supplémentaire $(2\bar{1}\bar{1}0)$ de l'alumine (cf. figure IV.22). Dans le cas présent, les plans $(30\bar{3}0)$ de l'alumine et (200) de la zircone, dont le désaccord paramétrique est de 6,7%, sont perpendiculaires aux facettes. Cette interface est incohérente, les dislocations de misfit dans les facettes étant délocalisées, ceci pouvant être lié au caractère peu dense des plans $(30\bar{3}0)$.

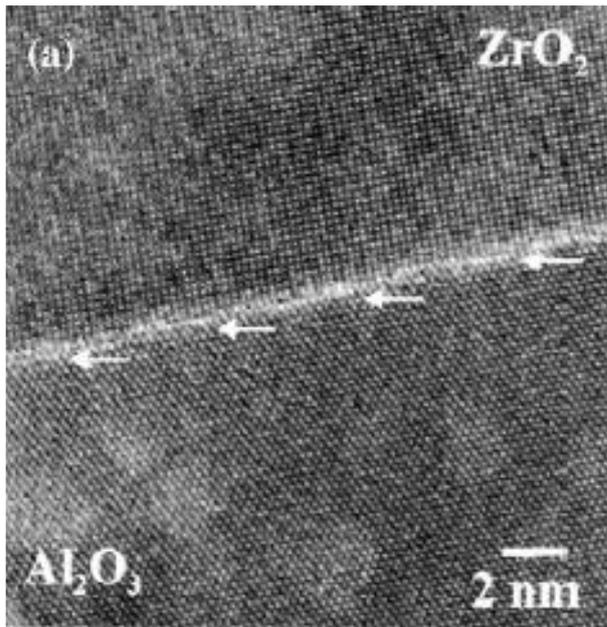


Figure IV. 21 – interface parallèle aux plans $(2\bar{1}\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zircone observée suivant l'axe de zone $[0001]$ de l'alumine et $[010]$ de la zircone (Mazerolles *et al.*, 2005).

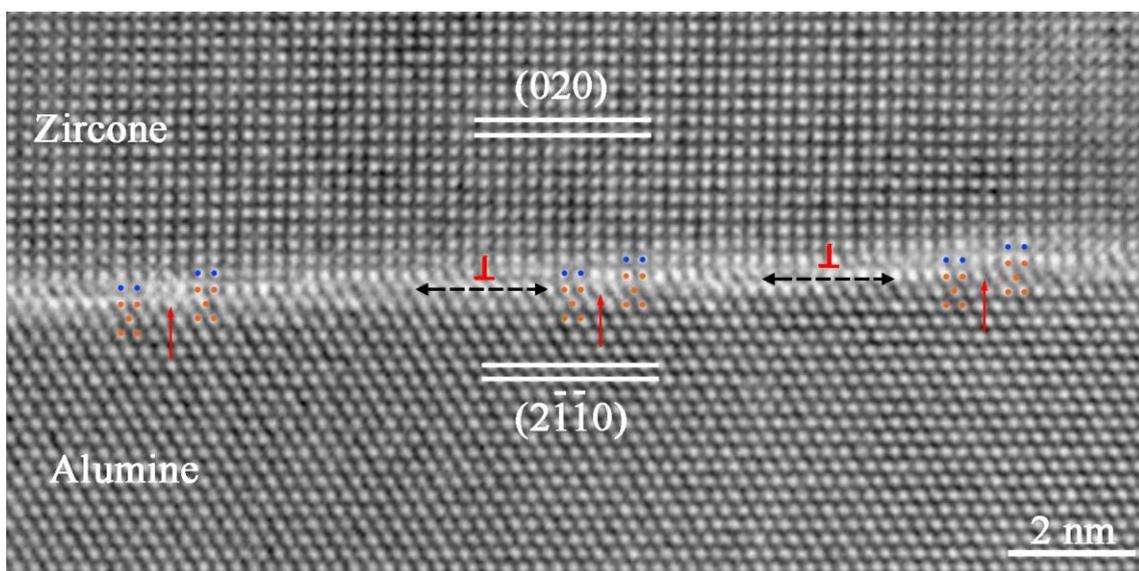


Figure IV. 22 – vue détaillée de l'interface de la figure IV.21.

La figure IV.23 présente une interface dont les facettes sont alternativement parallèles au plan $(\bar{1}2\bar{1}3)$ et (0001) de l'alumine. Il y a un angle de 2° entre les plans $(\bar{1}2\bar{1}3)$ de l'alumine et $(\bar{2}10)$ de la zircone tandis que les plans (0003) de l'alumine et (020) de la zircone font un angle de $0,4^\circ$. La

longueur des facettes parallèles au plan $(\bar{1}2\bar{1}3)$ est égale à 4 nm de longueur en moyenne et les marches parallèles au plan basal le plan basal font 6 plans $(\bar{1}2\bar{1}3)$ de hauteur. Deux types de défauts ont été mis en évidence par analyse des phases géométriques :

- les zones rouges correspondent au désaccord paramétrique entre les plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la zircon ;
- les points en bleus correspondent au désaccord paramétrique entre les plans (0003) de l'alumine et (020) de la zircon.

Ces défauts sont localisés au centre des facettes $(\bar{1}2\bar{1}3)$ ou aux extrémités des marches.

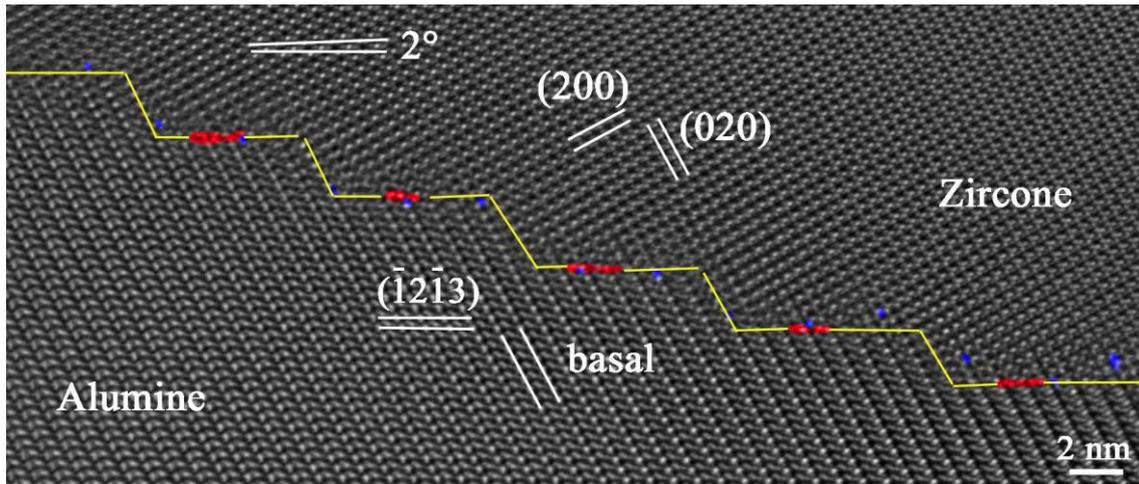


Figure IV. 23 – interface alumine-zircon avec les facettes parallèles aux plans $\{\bar{1}2\bar{1}3\}$ et $\{0001\}$ de l'alumine.

IV.1.4. Discussion sur la structure des interfaces dans les composites eutectiques alumine – grenat – zircon

Les interfaces *alumine – grenat* et *grenat – zircon* présentent une morphologie droite ou facettée. Le tableau IV.5 regroupe quelques données de parallélisme d'interfaces à des plans cristallographique obtenus lors de cette étude et observés dans la littérature. Dans le cas des interfaces facettées, les facettes sont parallèles aux plans $\{010\}$ ou $\{110\}$ du grenat qui correspondent à des plans d'octaèdres et de tétraèdres d'oxygène centrés sur les atomes d'aluminium de la structure (*cf.* figure IV.24). Dans le cas des interfaces planes avec cette même phase, le plan d'interface est plutôt parallèle à des plans denses de la zircon ou de l'alumine. Aucune interface ne semble privilégiée d'un point de vue énergétique et la phase qui pilote la formation de l'interface diffère selon sa morphologie. Les données recueillies à ce stade sont insuffisantes pour aller plus loin dans la compréhension de la formation des interfaces. Il faudrait, en perspective à cette étude, analyser d'autres interfaces alumine – grenat et grenat – zircon.

| Interfaces planes | Interfaces | Plan d'interface | Référence | |
|--|------------------|--|---------------------------------------|----------------|
| | Alumine – grenat | Alumine : (0001) Grenat : indéterminé | (R. Hay and Matson, 1991) | |
| | Grenat – zircon | Grenat : $(\bar{2}\bar{1}0)$ Zircon : (020) | Travail actuel | |
| Grenat : (830) Zircon : (020) | | Travail actuel | | |
| Interfaces facettées | Interfaces | Plan de facette 1 | Plan de facette 2 | Référence |
| | Alumine – grenat | Alumine : $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}12)$ YAG : (020) | Alumine : (0003) YAG : (120) | Travail actuel |
| | Grenat – zircon | Grenat : (020) Zircon : indéterminé | $(310)_{YAG}$ Zircon : indéterminé | Travail actuel |
| | | Grenat : (220) Zircon : (510) | YAG : (020) Zircon : (120) | Travail actuel |
| Grenat : (200) Zircon : indéterminé | | Grenat : indéterminé Zircon : indéterminé | (Y. Waku <i>et al.</i> , 2005) | |

Tableau IV. 5 – parallélisme des interfaces alumine – grenat et grenat – zircon avec les plans cristallographiques des phases.

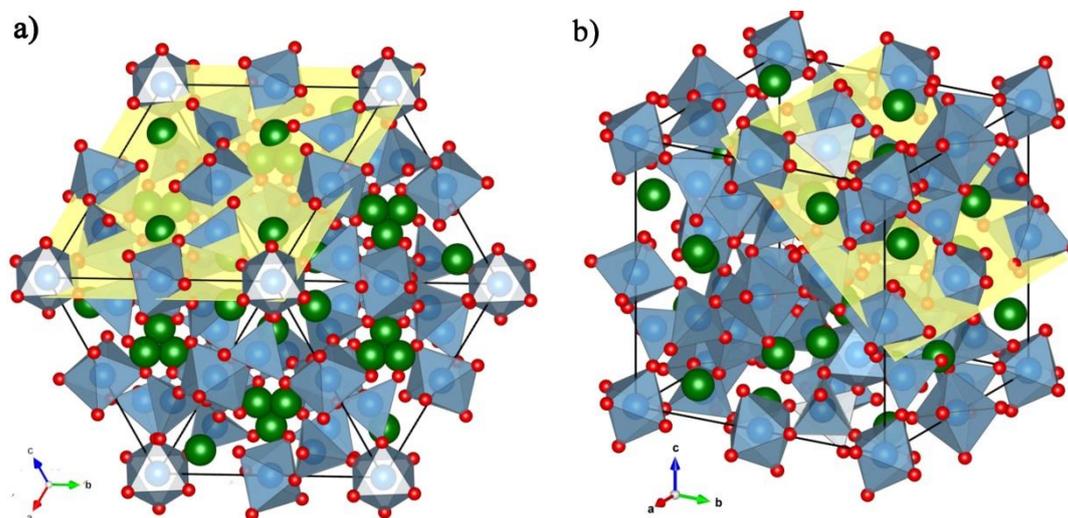


Figure IV. 24 – visualisation d'un plan $\{010\}$ (a) et $\{110\}$ (b) du grenat.

Les interfaces **alumine – zircon** sont fortement courbées à l'échelle microscopique. Or, ces phases ont des interfaces qui sont très privilégiées, parallèles à des plans denses, traduisant certainement des interfaces de faible énergie, ce qui se traduit par la formation de facettes. La présence de facettes à l'échelle atomique liées à l'allure courbe des interfaces à l'échelle microscopique et correspondant à de faibles énergies ont également été observées dans d'autres systèmes eutectiques oxydes ($\text{NiO} - \text{ZrO}_2$) et non oxydes ($\text{LaB}_6 - \text{ZrB}_2$) (Deng *et al.*, 2007; Dickey *et al.*, 1998).

La relation d'orientation cristallographique systématique entre les phases alumine et zircon des eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{T.R.AG} - \text{ZrO}_2$ obtenue par EBSD dans le chapitre III a été retrouvée en haute résolution et correspond aux axes de zones et aux plans d'interfaces étudiés :

$$\begin{aligned}
 [1010]_{\text{alumine}} // (001)_{\text{zircon}} \\
 (\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)_{\text{alumine}} // (100)_{\text{zircon}} \\
 (0001)_{\text{alumine}} // (010)_{\text{zircon}}
 \end{aligned}$$

Il a été proposé que les plans d'interface privilégiés peuvent être déterminés par la phase qui cristallise en premier (R. S. Hay, 2007). L'hypothèse de la croissance retardée de la zirconne est donc favorable à un contrôle de la formation des interfaces par la phase alumine. Dans ces conditions, la zirconne précipiterait sur les plans d'alumine préétablis favorables à la formation d'interfaces de faible énergie. Ainsi, les relations d'orientation cristallographiques entre les phases alumine et zirconne seraient fixées par les interfaces.

La présence d'une composante du vecteur de Burgers perpendiculaire au plan d'interface alumine – zirconne induit une rotation des phases les unes par rapport aux autres conduisant à une incompatibilité angulaire entre les deux phases qui doit être accommodée afin d'éviter la présence de désinclinaison. Les facettes et marches présentes dans un même nodule de zirconne permettent d'accommoder cette incompatibilité puisqu'elles contiennent différentes déconnexions de vecteur de Burgers différents. Le schéma figure IV.25 illustre l'accommodation des incompatibilités angulaires. L'interface moyenne suivant les plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine (200) de la zirconne contient des défauts qui imposent la rotation des plans dans un sens, par exemple dans le sens horaire pour les plans d'alumine et dans le sens antihoraire pour les plans de zirconne. Les défauts dans l'interface moyenne qui suit le plan basal de l'alumine et les plans (020) de la zirconne vont imposer une rotation de ces plans dans le sens inverse. Ces rotations sont fonction des longueurs de facettes et hauteurs de marches qui sont déterminées de manière à compenser les incompatibilités angulaires créées.

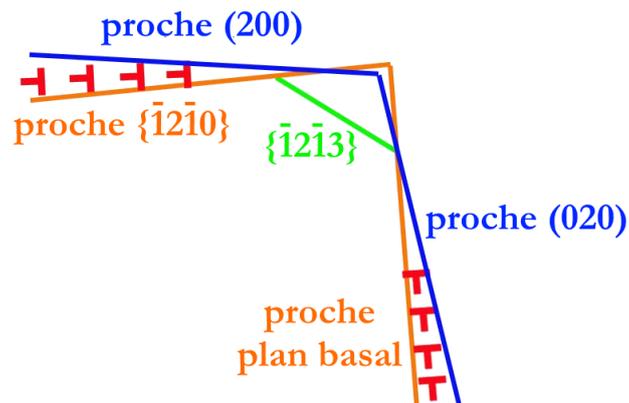


Figure IV. 25 – compensation de la rotation des plans des phases alumine et zirconne par le biais des marches (orange : plan dans l'alumine, bleu : plan dans la zirconne).

L'étude réalisée a permis de définir la morphologie des interfaces ainsi que les défauts qu'elles contiennent. Cependant, la détermination de la structure précise des interfaces requiert l'observation de celles-ci suivant deux directions de projection associée à de la simulation.

IV.2. Composite eutectique alumine – pérovskite – zircon

Le maillage de croissance de l'alumine conduit à la coexistence de deux directions de croissance qui ne sont pas équivalentes : $[\bar{2}110]$ et $[2\bar{1}\bar{1}0]$. Ainsi, des interfaces différentes ont été observées pour ces deux axes de zone.

Dans le cas du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAP} - \text{ZrO}_2$, l'étude des interfaces a été conduite sur des lames coupées perpendiculairement aux directions de croissance des phases. Dans cette configuration, seules les interfaces alumine – pérovskite ont pu être étudiées car elles seules respectent la condition de parallélisme des axes de zone (respectivement $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}}$ et $\langle 100 \rangle_{\text{SmAP}}$). En effet, le parallélisme de directions entre les phases alumine – zircon et pérovskite – zircon est vérifié pour l'axe de zone $[101]$ de la zircon (cf. chapitre III) qui n'est pas accessible avec les lames minces qui ont été préparées.

IV.2.1. Etude de l'orientation des interfaces en MET conventionnelle

La figure IV.26 montre que de nombreuses interfaces alumine – pérovskite sont rectilignes à l'échelle microscopique (cf. flèches rouges).

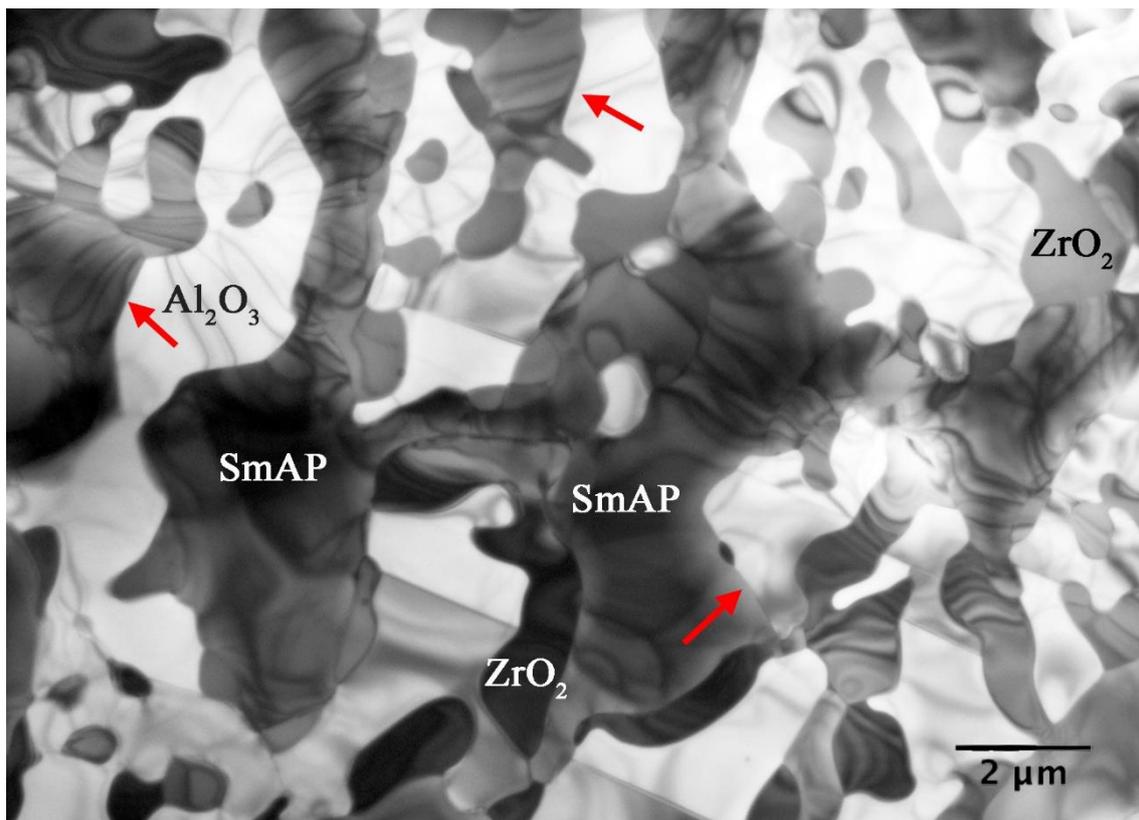


Figure IV. 26 – micrographie en champs clair de la microstructure du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAP} - \text{ZrO}_2$ solidifié au FIM à 10mm/h .

A l'échelle microscopique, les différentes interfaces observées ne suivent pas de plan particulier ni dans l'alumine ni dans la pérovskite. C'est par exemple le cas de la figure IV.27-a où le plan moyen d'interface présente une largeur projetée minimale et n'est perpendiculaire à aucun vecteur de diffraction (cf. figure IV.27-b et c). Ceci signifie que cette interface est probablement facettée à l'échelle atomique.

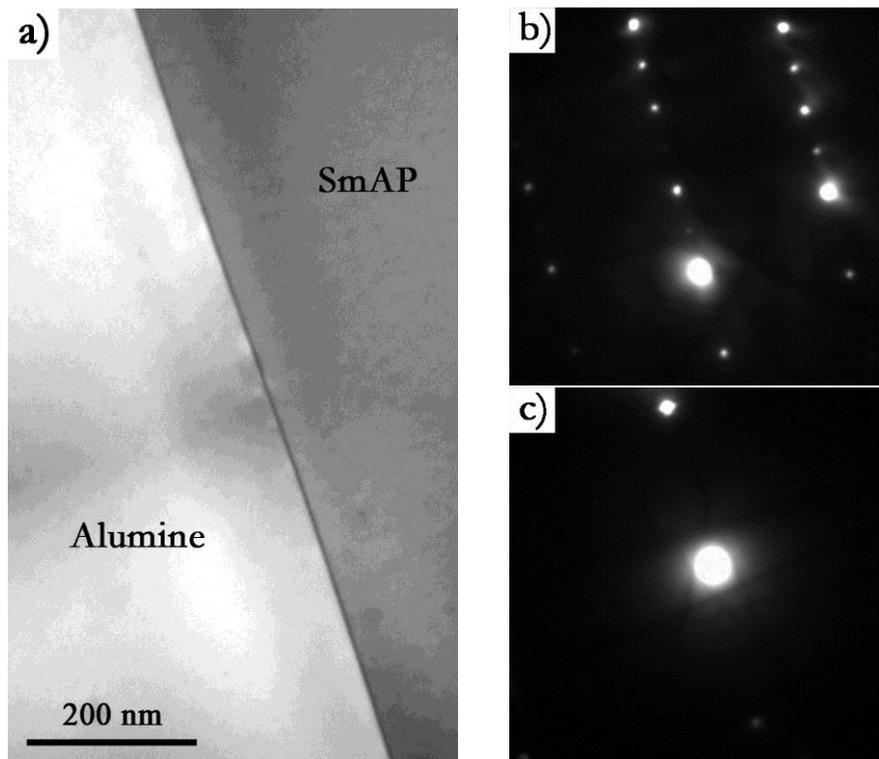


Figure IV. 27 – (a) interface alumine – pérovskite microscopiquement plane ; (b) cliché de diffraction en aire sélectionnée de la pérovskite ; (c) cliché de diffraction en aire sélectionnée de l'alumine.

La présence de facettes à l'échelle microscopique est visible pour les interfaces de la figure IV.28-a où un contraste de déformation, correspondant à des dislocations, apparaît aux extrémités des facettes (cercles rouges) ainsi que sur la figure IV.28-b.

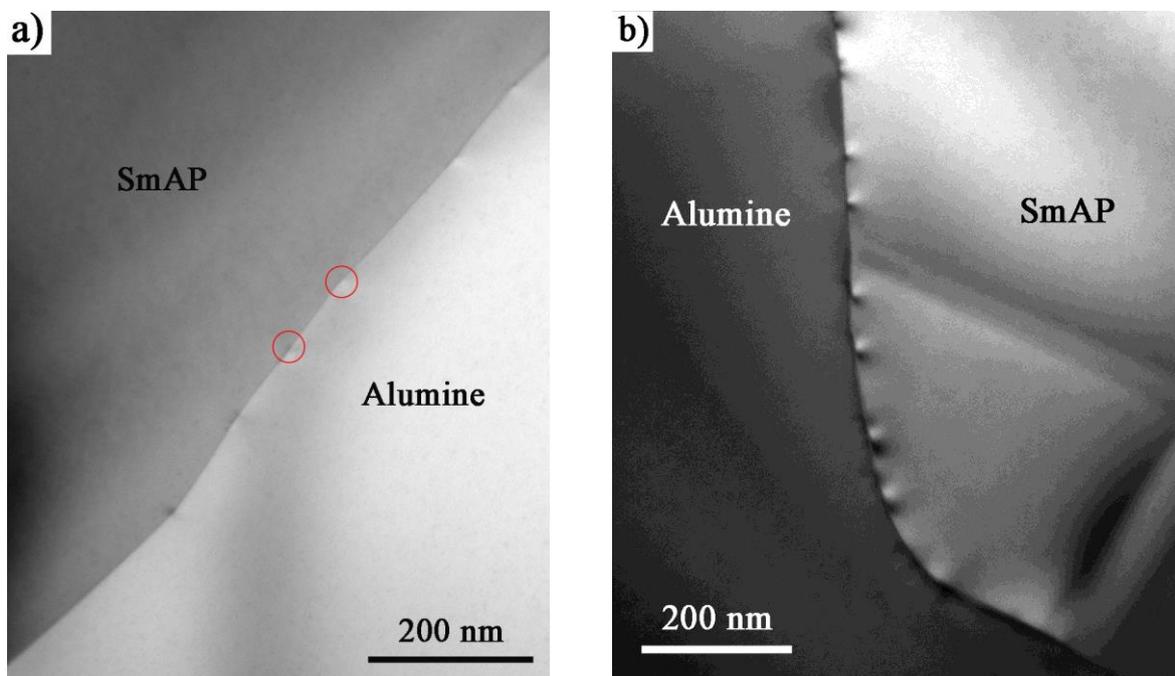


Figure IV. 28 – interface alumine – pérovskite facetée à l'échelle microscopique.

IV.2.2. Interfaces observées selon la direction $[\bar{2}110]$ de l'alumine

Comme pour les interfaces alumine/zircone, l'analyse des interfaces possibles dans le réseau dichromatique montre qu'il est possible de reconstruire une particule de pérovskite incluse dans une matrice d'alumine avec des plans denses des deux structures (cf. figure IV.29 et tableaux IV.6 et IV.7). Les écarts angulaires pour les plans considérés sont inférieurs à 3° (cf. tableau IV.8). Les plans $(30\bar{3}0)$ de l'alumine et (042) de la pérovskite sont parallèles avec un désaccord paramétrique selon la direction perpendiculaire $[0001]$ quasiment nul. Cependant une telle interface n'est pas observée, ce qui peut s'interpréter par le fait que les plans $\{30\bar{3}0\}$ ne sont pas denses ($d = 0,137$ nm).

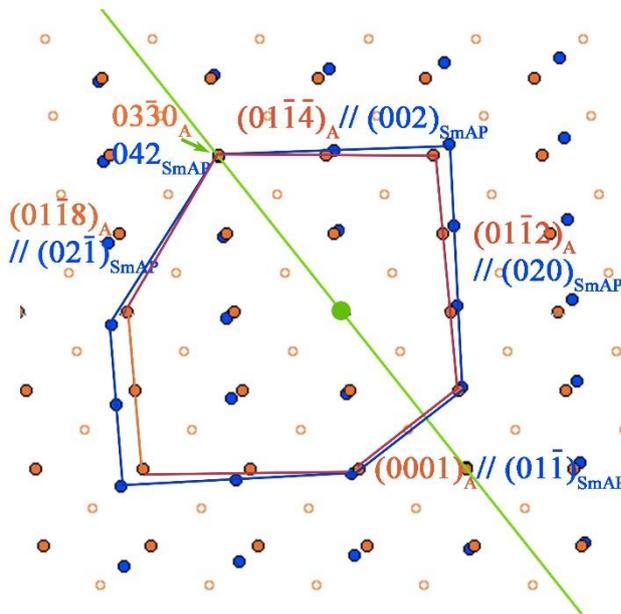


Figure IV. 29 – superposition des réseaux d'alumine (orange) et de pérovskite (bleu) conduisant à une particule de pérovskite incluse dans une matrice d'alumine à partir des interfaces étudiées en METHR. (l'alumine en axe de zone $[\bar{2}110]$).

| Famille de plan | Distance inter-réticulaire (nm) |
|-----------------|---------------------------------|
| $01\bar{1}8$ | 0,151 |
| 0006 | 0,216 |
| $01\bar{1}4$ | 0,255 |
| $01\bar{1}2$ | 0,348 |

Tableau IV. 6 – distances interréticulaires dans l'alumine (la densité des plans augmente de haut en bas).

| Famille de plan | Distance inter-réticulaire (nm) |
|-----------------|---------------------------------|
| $01\bar{1}$ | 0,431 |
| 020 | 0,374 |
| $02\bar{1}$ | 0,304 |
| 002 | 0,264 |

Tableau IV. 7 – distances interréticulaires dans la pérovskite.

| $(01\bar{1}8)$ alumine $(02\bar{1})$ pérovskite | (0006) alumine (011) pérovskite | $(01\bar{1}4)$ alumine (002) pérovskite | $(01\bar{1}2)$ alumine (020) pérovskite |
|--|--|--|--|
| $2,01^\circ$ | 0° | $2,92^\circ$ | $2,87^\circ$ |

Tableau IV. 8 – angles entre les plans d'alumine et de pérovskite.

La figure IV.30 présente l'interface parallèle aux plans $(01\bar{1}8)$ de l'alumine. Seule la partie centrale de l'interface présente cette orientation, pour les parties d'interface à gauche et à droite de la partie centrale, le plan d'interface n'est plus parallèle au faisceau d'électrons. L'interface est semi-cohérente, deux types de dislocations sont réparties de manière régulière tous les 2 nm. L'interface est parfaitement parallèle aux plans de l'alumine et forme un angle de 2° avec le plans $(02\bar{1})$ de la pérovskite, ce qui est en accord avec l'angle théorique. Le fait que l'interface soit parallèle à un plan particulier de l'alumine et pas à un plan de la pérovskite permet de supposer que la phase alumine pilote la formation de l'interface.

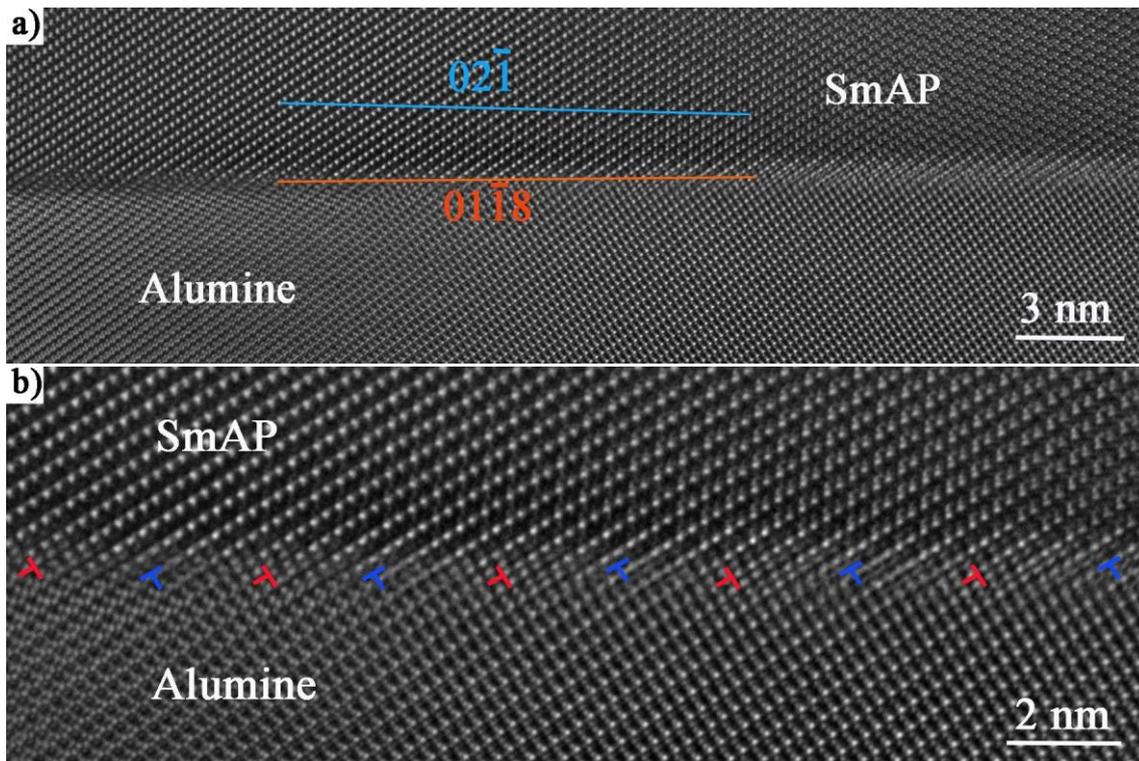


Figure IV. 30 – interface Al_2O_3 – SmAP parallèle aux plans $(01\bar{1}8)$ de l'alumine suivant la projection $[\bar{2}110]$.

Les interfaces figure IV.32 présentent de fines facettes parallèles aux plans $(01\bar{1}4)$ de l'alumine et aux plans (002) de la phase pérovskite. Un parallélisme de ces deux plans, qui font un angle de presque 3° loin de l'interface, suggère que cette interface est de faible énergie. Les désaccords paramétriques dans le plan d'interface sont les suivants (cf. figure IV.31) :

- 6,3% entre les plans $(01\bar{1}2)$ de l'alumine et (020) de la pérovskite ;
- 10% entre les plans $(2\bar{1}\bar{1}0)$ de l'alumine et (200) de la pérovskite.

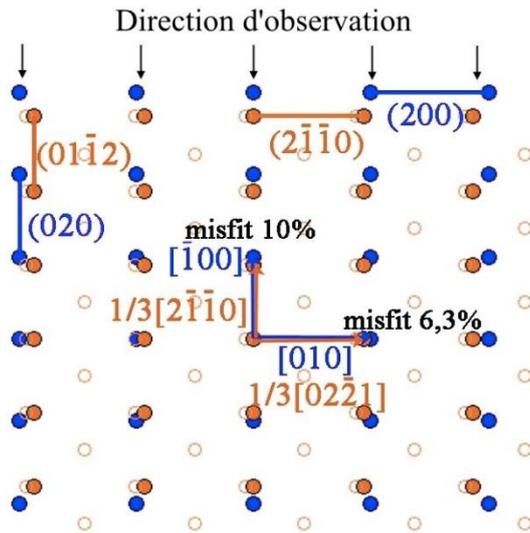


Figure IV. 31 – désaccords paramétriques dans le plan d'interfaces $(01\bar{1}4)$ de l'alumine et (002) de la pérovskite.

La figure IV.32-a présente une interface plutôt ondulée alors que l'image IV.32-b présente une interface avec des facettes bien définies de 4,8 nm de longueur en moyenne parallèles aux plans $(01\bar{1}4)$ de l'alumine.

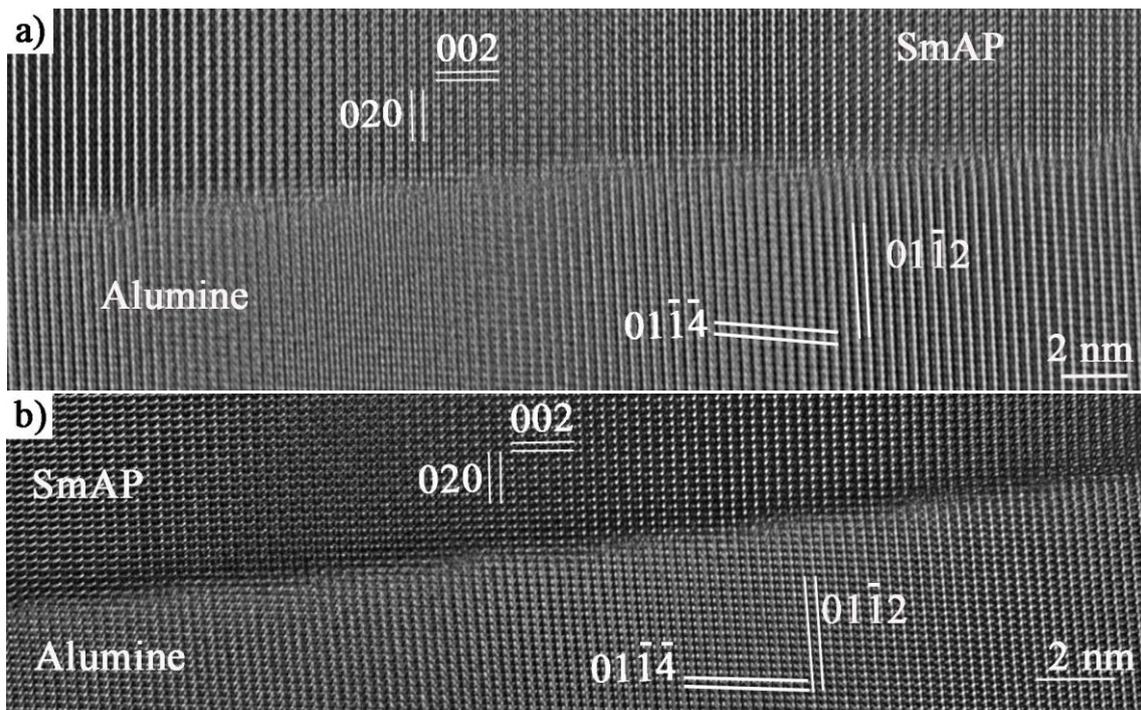


Figure IV. 32 – interfaces $Al_2O_3 - SmAP$ parallèles aux plans $(01\bar{1}4)$ de l'alumine suivant la projection $[\bar{2}110]$: interface ondulée (a) et facettée (b).

L'analyse des phases géométrique en figure IV.33 montre les deux types de plans supplémentaires. Les taches en rose correspondent aux plans $(01\bar{1}4)$ supplémentaires d'alumine par rapport aux plans (002) de la pérovskite. Les taches bleues correspondent aux dislocations de désaccord paramétrique (6,3%) entre les plans $(01\bar{1}2)$ de l'alumine et (020) de la pérovskite.

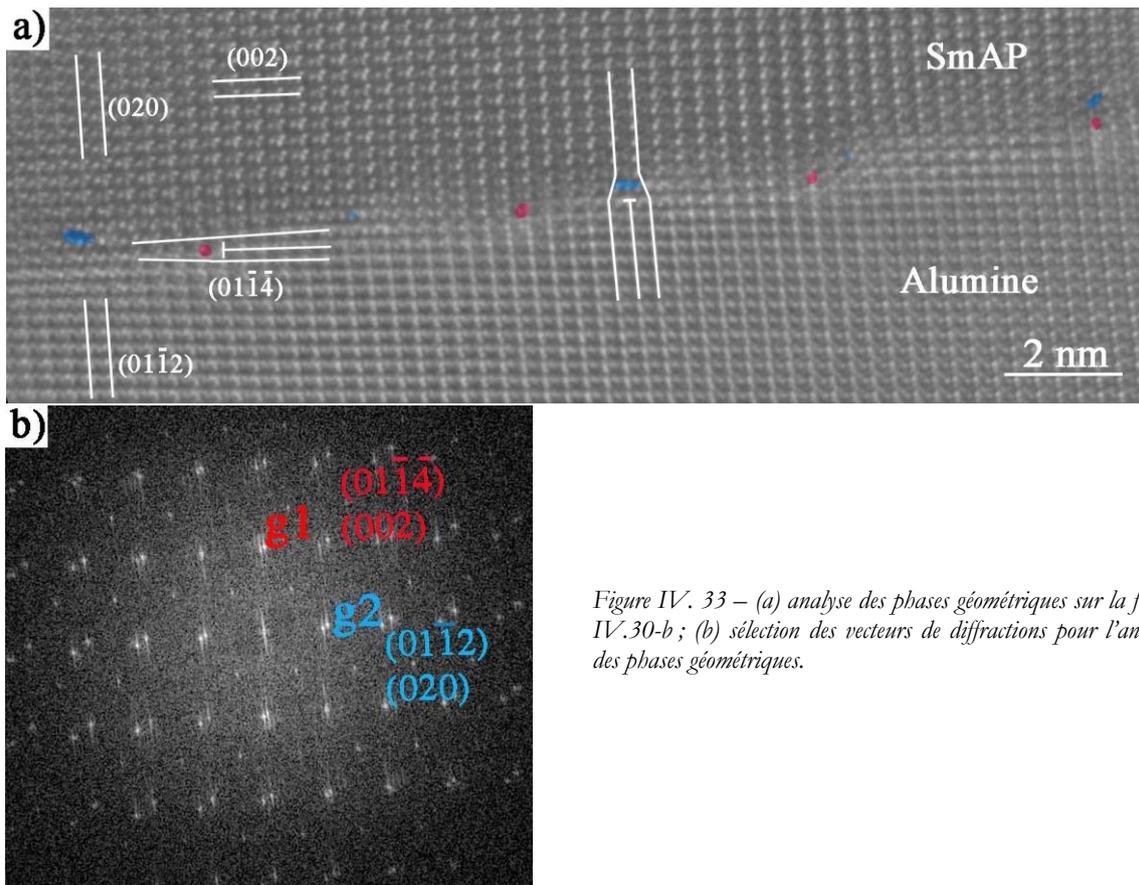


Figure IV. 33 – (a) analyse des phases géométriques sur la figure IV.30-b; (b) sélection des vecteurs de diffractions pour l'analyse des phases géométriques.

Un circuit de Burgers autour de la marche figure IV.34-a est reporté dans le réseau dichromatique (figure IV.34-b) et révèle uniquement deux composantes dans le plan d'interface. Il n'y a pas de composante perpendiculaire à l'interface et donc pas de rotation des phases contrairement aux interfaces avec la zircone.

L'épaisseur de l'interface est d'environ 3,3 Å. Les simulations de contraste pour une défocalisation de 2 nm et une épaisseur de lame de 10-12 nm permettent de déduire que les points blancs intenses correspondent aux colonnes d'aluminium dans la phase alumine (*cf.* figure IV.35). Pour les mêmes valeurs de l'épaisseur et de la défocalisation, les points blancs dans la phase pérovskite sont situés sur les colonnes d'oxygène, donnant une modulation en zigzag verticalement, qui n'est pas reproduite dans l'expérience.

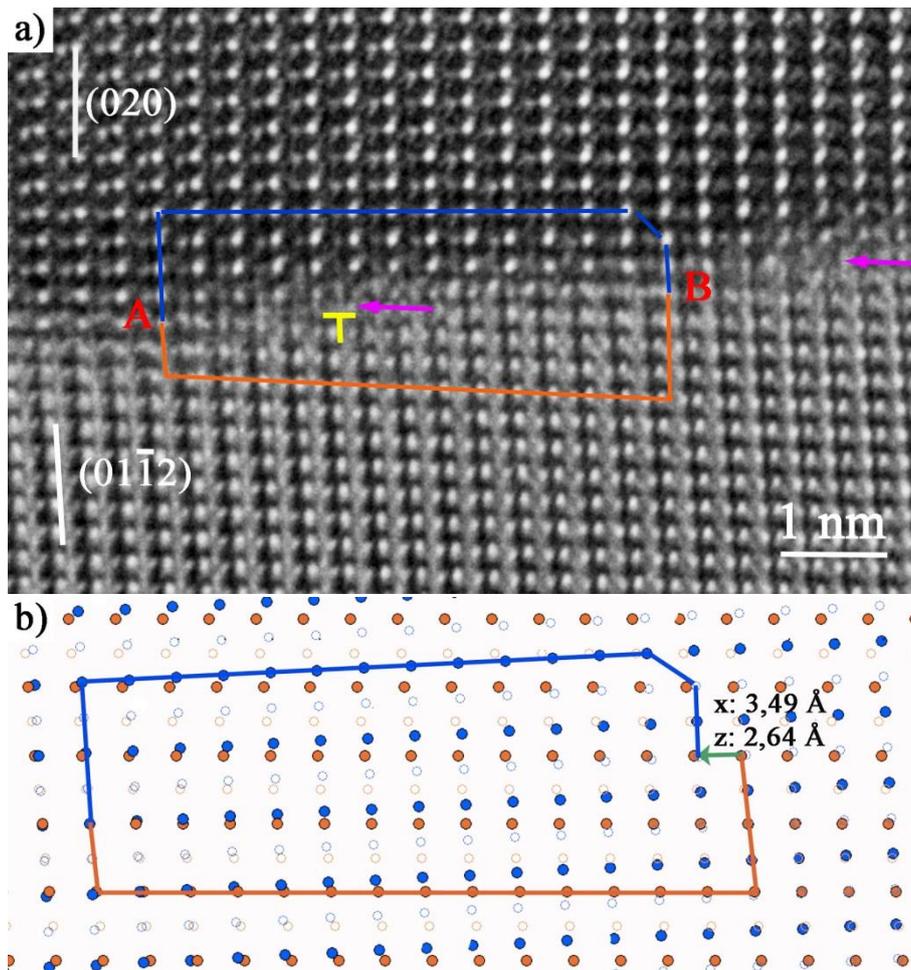


Figure IV. 34 – (a) circuit de Burgers autour des défauts sur l'interface de la figure IV.30-b ; (b) report du circuit dans un réseau dichromatique contraint.

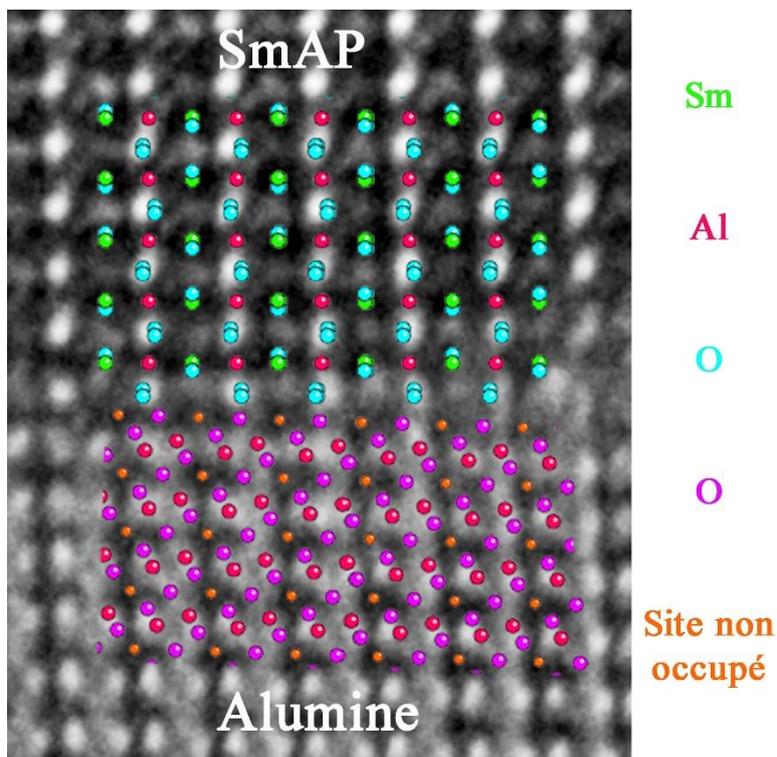


Figure IV. 35 – superposition des modèles de pérovskite et d'alumine au niveau de l'interface de la figure IV.32.

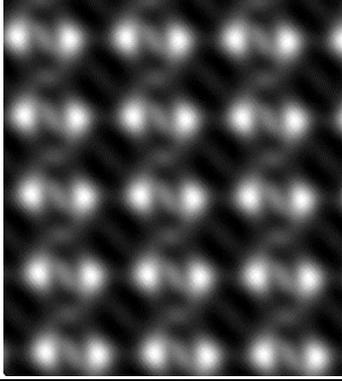
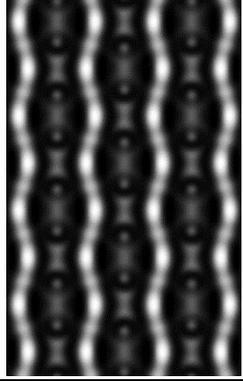
| Défocalisation | Epaisseur de lame | Contraste simulé alumine | Contraste simulé pérovskite |
|----------------|-------------------|--|---|
| -2 nm | 10-12 nm |  |  |

Tableau IV. 9 – paramètres de l'image de la figure IV.35.

Les deux autres types d'interfaces possibles pour cet axe de zone de l'alumine ont été observés sur une lame prélevée sur une éprouvette de fluage déformée à 1450°C sous 200 MPa. Ces interfaces n'ont pas été modifiées par la déformation, elles ont, en revanche, probablement été mises à l'équilibre par la température.

La figure IV.36 présente le cas d'une interface parallèle aux plans (0001) de l'alumine et (0 $\bar{1}1$) de la pérovskite. Cette interface est non facettée et contient deux types de dislocations tous les 9 plans de pérovskite et tous les dix plans d'alumine qui accommodent deux désaccords paramétriques différents. Il n'y a pas de rotation des phases l'une par rapport à l'autre.

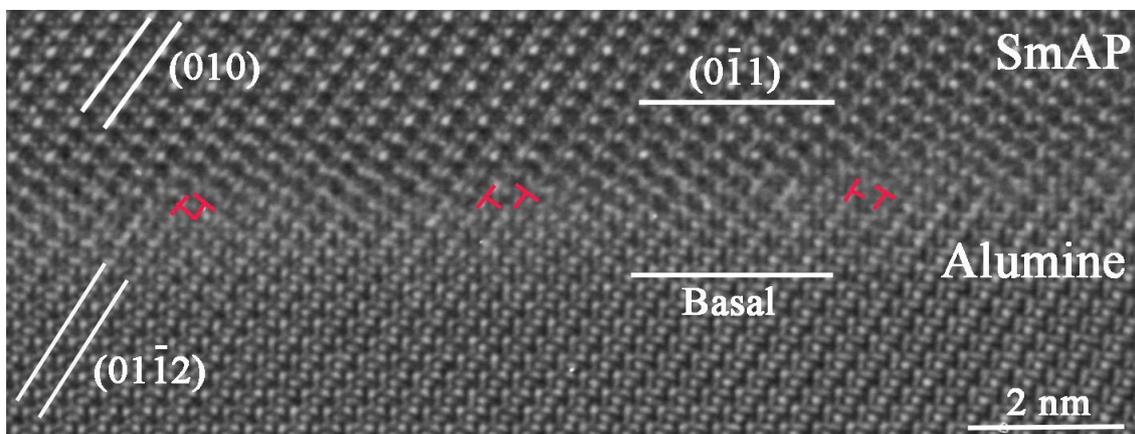


Figure IV. 36 – interface Al_2O_3 – SmAP parallèle au plan basal de l'alumine suivant l'axe de zone $[\bar{2}110]$.

Une interface facettée parallèle aux plans (01 $\bar{1}2$) de l'alumine est présentée en figure IV.37-a. Cette interface présente des défauts localisés au niveau des marches. L'angle entre les plans (01 $\bar{1}2$) de l'alumine et (020) de la pérovskite est de l'ordre de 2,86° ce qui correspond à l'angle théorique pour cette relation d'orientation. Par conséquent, il n'y a pas de rotation des phases les unes par rapport aux autres. La longueur moyenne des facettes est de 5,8 nm et la hauteur des marches correspond à 3 fois la distance entre les plans (01 $\bar{1}2$) de l'alumine. Le réseau dichromatique correspondant à cette structure en figure IV.37-b montre cette combinaison de longueur de facette et de hauteur de marche permet globalement de joindre deux nœuds de réseau de coïncidence. Ainsi, les marches accommodent les désaccords paramétriques.

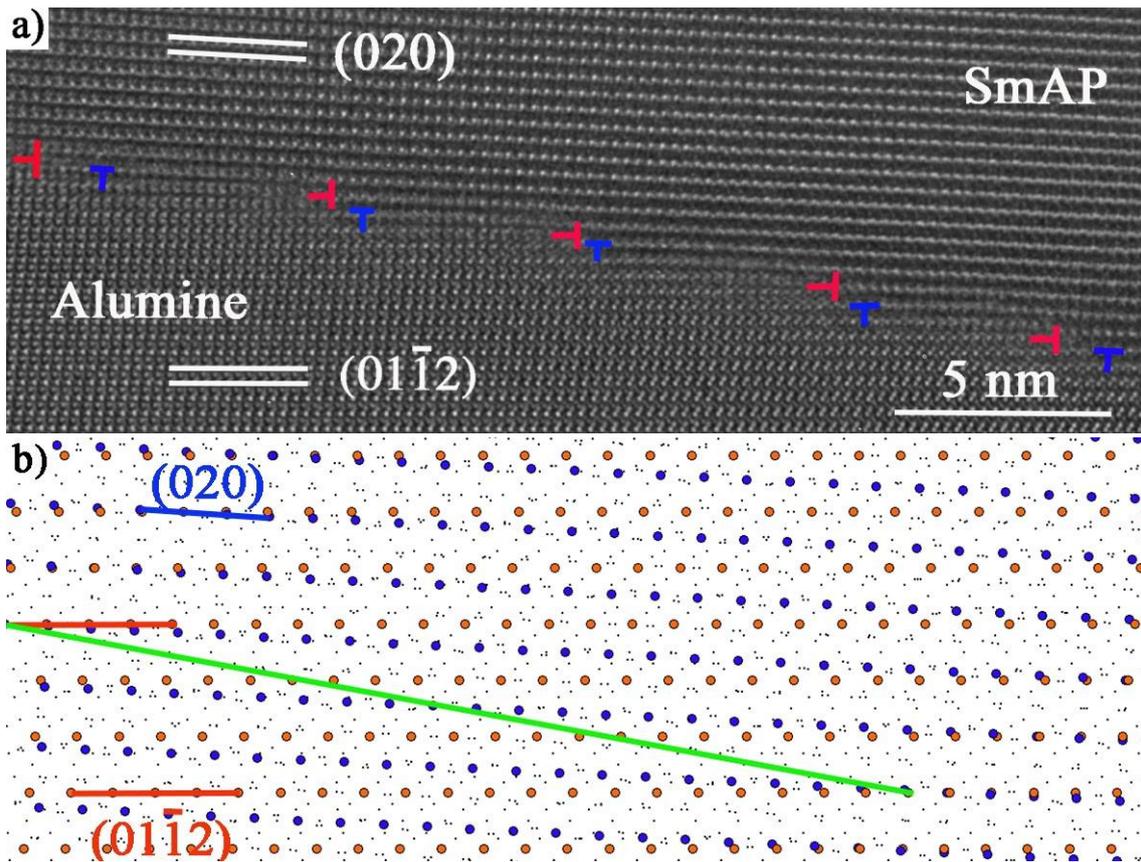


Figure IV. 37 – interface Al_2O_3 – SmAP parallèle au plan $(01\bar{1}2)$ de l'alumine suivant l'axe de zone $[\bar{2}110]$.

IV.2.3. Interfaces observées selon la direction $[2\bar{1}10]$

Lorsque l'alumine est en axe de zone $[2\bar{1}10]$, l'analyse dans le réseau dichromatique de la figure IV.38 montre que seul le parallélisme des plans (011) de la pérovskite et basal de l'alumine intervient et cette interface a effectivement pu être trouvée. Pour ce type d'interface, le désaccord paramétrique des plans perpendiculaires est de 5,3%. Deux exemples sont présentés en figures IV.39 et IV.40.

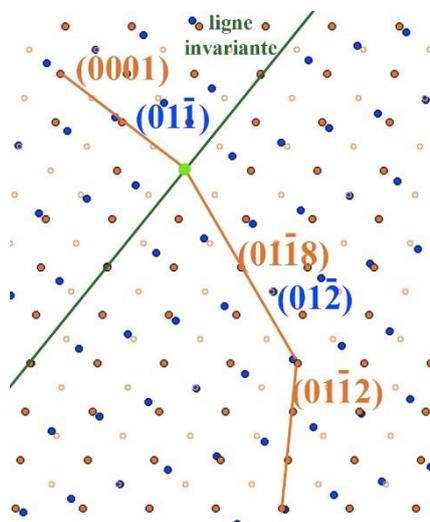


Figure IV. 38 – interfaces alumine (orange) - pérovskite (bleu) étudiées en METHR avec l'alumine en axe de zone $[2\bar{1}10]$.

En figure IV.39 l'interface, parallèle au plan basal de l'alumine et au plan (011) de la pérovskite, est incohérente. Le plan d'interface change d'orientation, notamment sur la partie droite de l'image.

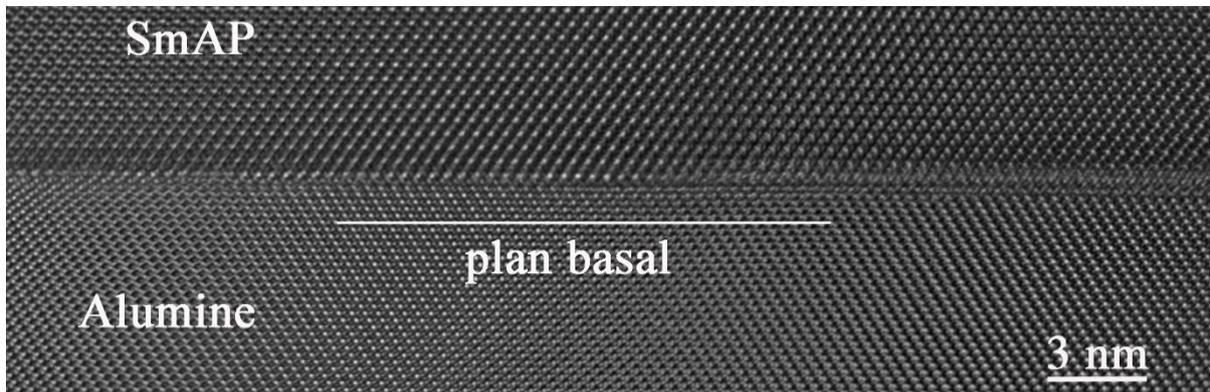


Figure IV. 39 – interface non facettée Al_2O_3 – SmAP parallèle au plan basal de l'alumine suivant la projection $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Dans le cas de la figure IV.40, l'interface parallèle aux mêmes plans présente de fines facettes de 2,7 nm de longueur. Le plan moyen de l'interface joint des nœuds communs aux deux phases comme le montre le schéma de la position du plan du joint dans le complexe dichromatique où figurent seulement les sites non occupés de l'alumine et les aluminiums dans la phase pérovskite (figure IV.41). Le désaccord résiduel en projection est faible, égal à 6.10^{-6} .

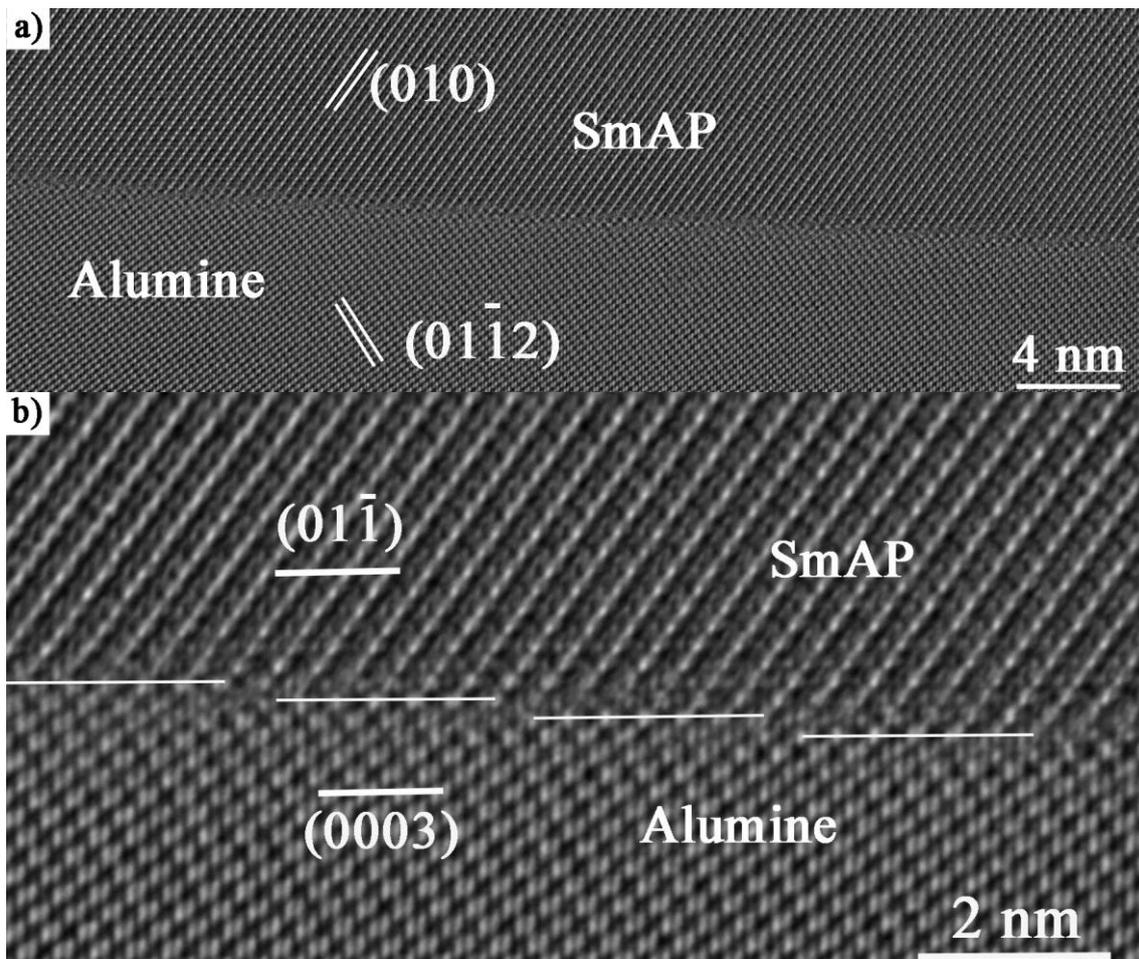


Figure IV. 40 – interface facettée Al_2O_3 – SmAP parallèle au plan basal de l'alumine suivant la projection $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

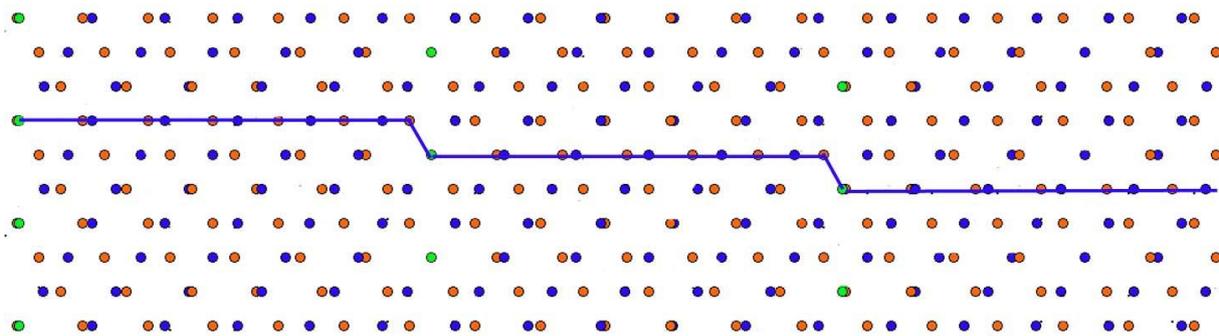


Figure IV. 41 – interface reportée dans complexe dichromate montrant les sites non occupés de l'alumine (orange) et les aluminiums de la pérovskite (bleu) ; les points verts correspondent aux coïncidences de nœuds.

L'épaisseur de lame est de 14 nm avec une défocalisation de 25 nm dont les simulations de contraste associées sont présentées dans le tableau IV.10. Les points blancs les plus intenses de la pérovskite représentent les colonnes de samarium et d'oxygène. Dans la phase alumine, les points blancs correspondent aux colonnes d'aluminium (cf. figure IV.42).

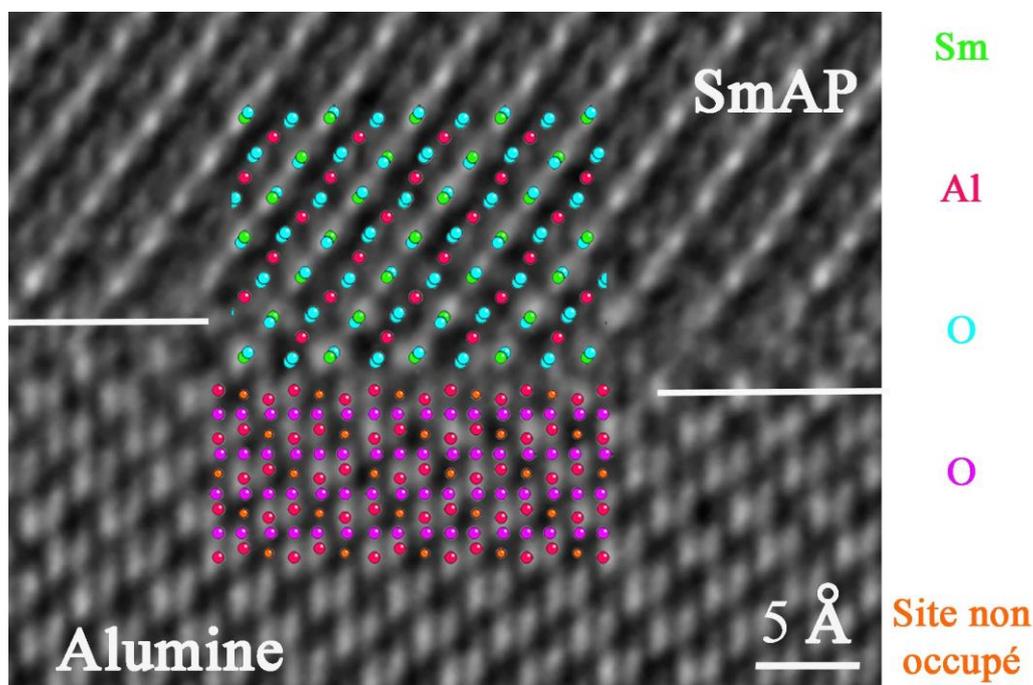


Figure IV. 42 – superposition des modèles de pérovskite et d'alumine au niveau de l'interface de la figure IV.39-b.

| Défocalisation | Épaisseur de lame | Contraste simulé alumine | Contraste simulé pérovskite |
|----------------|-------------------|--------------------------|-----------------------------|
| -2 nm | 12 nm | | |

Tableau IV. 10 – paramètres de l'image de la figure IV.42.

Afin d'identifier plus précisément les colonnes atomiques, l'interface a été analysée avec la technique STEM HAADF (*cf.* figure IV.43-a) qui permet de bien mettre en évidence les deux phases du fait de la présence de samarium, de numéro atomique très élevé, dans la pérovskite. Il est possible grâce à cette technique de positionner précisément l'interface alors que ceci est moins aisé en haute résolution classique. Dans la phase pérovskite, les points blancs très intenses correspondent à des colonnes atomiques constituées d'un mélange d'atomes de samarium et d'oxygène. Des points moins intenses sont également visibles correspondant aux colonnes d'aluminium. Les colonnes d'oxygène ne sont pas visibles, les colonnes d'aluminium présentent un très faible contraste.

Le dernier plan de pérovskite avant l'interface est constitué de colonnes atomiques ayant une intensité plus faible que les autres (*cf.* figure IV. 43-b). Deux explications peuvent être avancées : les colonnes atomiques sont moins riches en atome de samarium ou il y a un amincissement préférentiel de l'interface.

Ainsi, le plan d'interface semble situé sur un plan présentant des colonnes d'oxygène, et des colonnes pouvant contenir les trois éléments, distribuées alternativement. Les marches présentent la structure de l'image IV.43-c mettant en jeu trois sommets d'un tétraèdre d'oxygène de la pérovskite.

Dans cette première expérience sur un microscope corrigé sonde, la résolution n'était pas optimale puisque les colonnes d'oxygène ne sont pas visualisées, contrairement à ce qui était attendu. Il se peut également que l'intensité des colonnes contenant du samarium soit trop élevée rendant ainsi le signal provenant des colonnes d'oxygènes imperceptible.

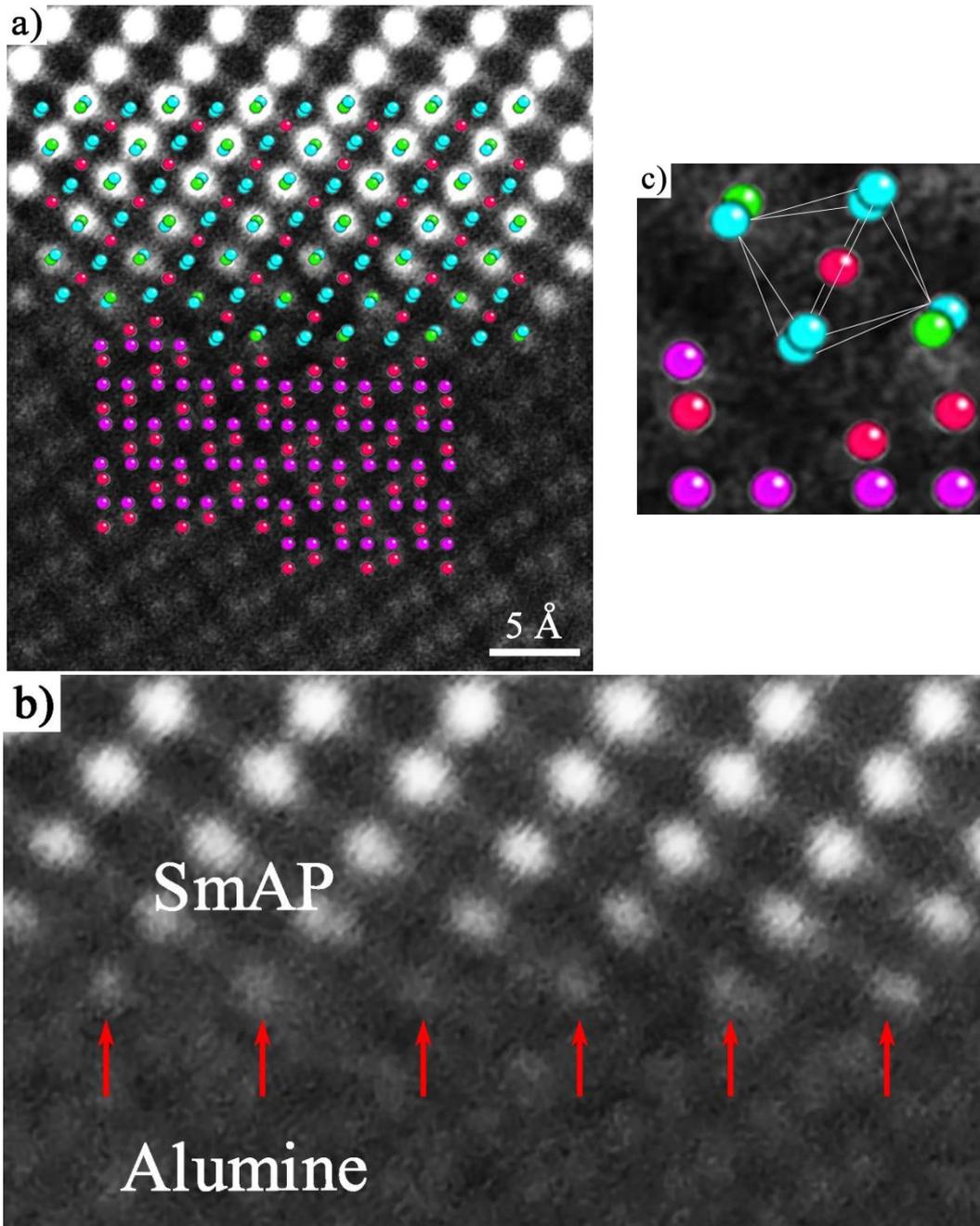


Figure IV. 43 – (a) image en STEM – HAAD de l'interface de la figure IV.40 ; (b) détail sur de la structure des marches ; (c) visualisation des colonnes moins intenses de la dernière couche de pérovskite avant l'interface.

Une interface constituée de facettes parallèles aux plans basal et $(01\bar{1}8)$ de l'alumine est présentée en figure IV.44. Les facettes parallèles au plan basal de l'alumine sont également parallèles aux plans $(01\bar{1})$ de la pérovskite comme dans le cas précédent. Dans le cas de l'autre facette, elle suit le plan $(01\bar{1}8)$ de l'alumine et forme un angle de $5,4^\circ$ avec les plans $(01\bar{2})$ de la pérovskite.

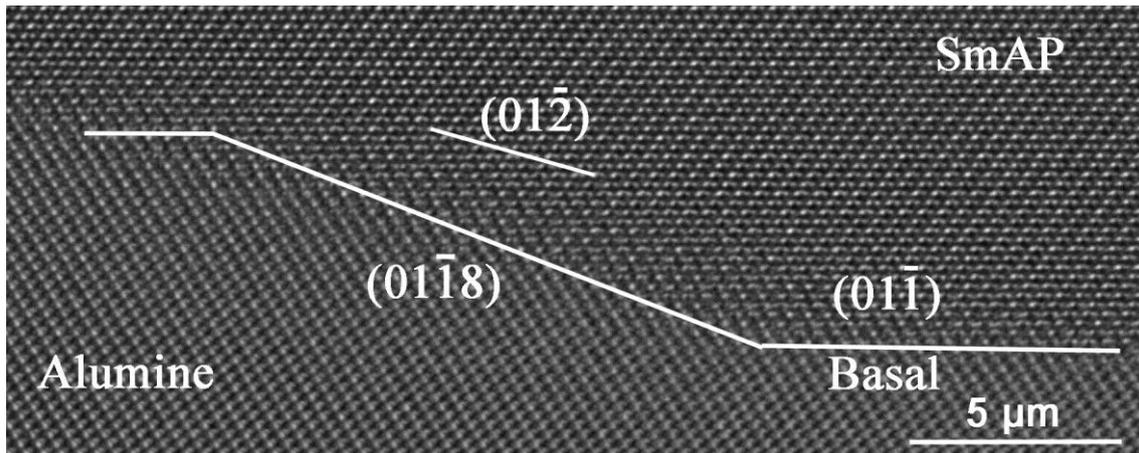


Figure IV. 44 – interface Al_2O_3 – SmAP facettée suivant les plans $(01\bar{1}8)$ et (0001) de l'alumine suivant la projection $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

Le dernier type d'interface observé pour cette orientation de l'alumine est celui présenté en figure IV.45. Il s'agit d'une interface d'allure courbe présentant des facettes parallèles aux plans $(01\bar{1}2)$ de l'alumine, plans les plus denses de cette phase. Dans la phase pérovskite, ces facettes sont parallèles aux plans (074) de la pérovskite qui ne sont pas des plans denses.

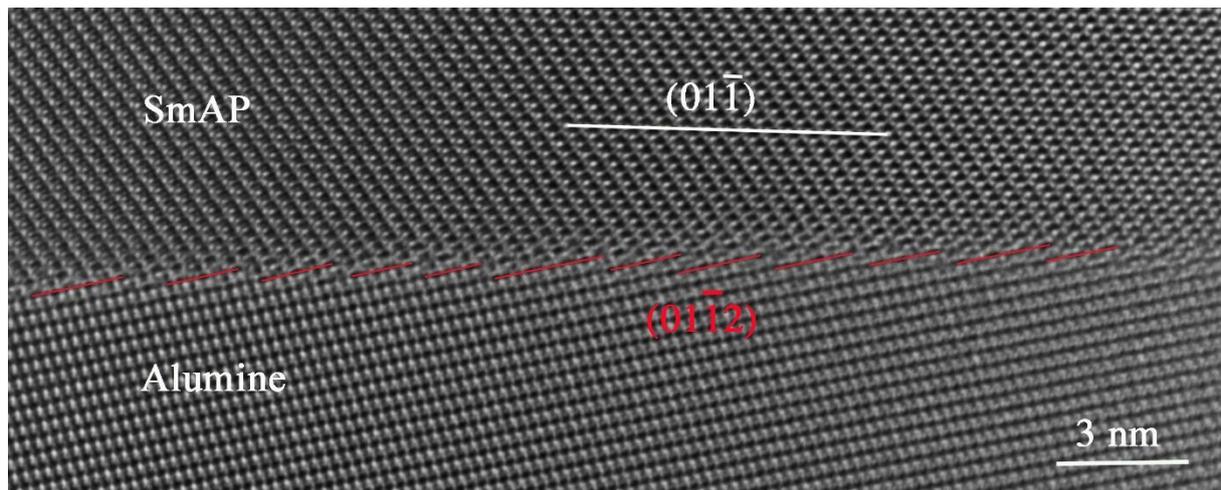


Figure IV. 45 – interface Al_2O_3 – SmAP aux facettes parallèles aux plans $(01\bar{1}2)$ de l'alumine suivant la projection $[2\bar{1}\bar{1}0]$.

IV.2.4. Discussion sur la formation des interfaces alumine – pérovskite

Les interfaces alumine – pérovskite ont un caractère semi-cohérent ou incohérent et une morphologie droite ou facettée. Le caractère semi-cohérent des interfaces alumine – pérovskite avec la présence de dislocations de désaccord paramétrique régulièrement réparties a déjà été mis en évidence dans quelques études sur les systèmes Al_2O_3 – $EuAlO_3$ et Al_2O_3 – $GdAlO_3$ dopé au cérium (Mazerolles, Perriere, *et al.*, 2008; Ohashi *et al.*, 2014). Les interfaces présentées ne suivent pas de plan particulier de l'une ou l'autre des structures, à l'exception du composite Al_2O_3 – $GdAlO_3$ dopé au cérium de morphologie fibreuse contenant des interfaces parfaitement parallèles au plan $(11\bar{2}0)$ de l'alumine et (100) de la pérovskite le long de l'axe de solidification (*cf.* figure I.22).

Dans notre étude, pour l'axe de zone $[\bar{2}110]$ de l'alumine et $[100]$ de la pérovskite, quatre types d'interfaces suivant des plans denses des deux structures ont été observés, ceux-ci permettant de

recréer en 2 dimensions une particule de pérovskite incluse dans l'alumine. Contrairement aux interfaces entre les phases alumine et zircon, il n'y a pas de rotation des plans cristallins. Les facettes et marches permettent de rejoindre deux nœuds des réseaux alumine et pérovskite en coïncidence. En revanche, pour l'axe de zone $[2\bar{1}\bar{1}0]$, le parallélisme des plans d'alumine et de pérovskite n'est vérifié que pour les plans (0001) de l'alumine et (01 $\bar{1}$) de la pérovskite. Dans toutes les interfaces analysées, les plans d'interface correspondent à des plans de l'alumine plus ou moins denses, le plan le moins dense étant le plan (01 $\bar{1}$ 8), qui est cependant clairement privilégié. Lorsque la relation d'orientation est telle que le plan dense de l'alumine est proche d'un plan dense de la zircon ($\{002\}$, $\{011\}$), l'interface présente des facettes parallèles aux plans denses des deux structures, les désaccords angulaires et paramétriques étant accommodés par des marches. Ceci suggère que c'est la phase alumine qui contrôle la formation de l'interface. Dans le composite eutectique $YAlO_3 - Y_4Al_2O_9$, les interfaces sont facettées mais dans ce cas également, ce n'est pas la phase pérovskite qui contrôle la formation des interfaces (R. S. Hay, 2007). La formation des interfaces entre les phases alumine et pérovskite suit des schémas spécifiques comme les interfaces alumine – zircon. Ceci est en faveur d'une croissance couplée, interdépendante de ces deux phases.

IV.3. Conclusion et perspectives

Dans ce chapitre, plusieurs interfaces appartenant à des composites eutectiques élaborés par solidification dirigée ont été étudiées.

Concernant les eutectiques $Al_2O_3 - T.R.AG - ZrO_2$, les trois groupes d'interfaces possibles ont été observées. Dans le cas des interfaces alumine – grenat et grenat – zircon, aucune règle générale n'a pu être établie du fait d'un nombre trop restreint d'interfaces observées.

Les interfaces alumine – zircon sont semi-cohérentes, correspondent aux plans les plus denses des deux structures. Ces interfaces sont courbes à l'échelle microscopique. Elles présentent des facettes à l'échelle atomique, parallèles aux plans les plus denses de l'alumine pour cet axe de zone. Deux de ces plans correspondent aussi à des plans denses de la zircon. Ces interfaces sont probablement de faible énergie, car les désaccords sont accommodés par des dislocations ou déconnexions. Ces défauts imposent une rotation entre les deux phases qui doit être accommodée pour éviter des incompatibilités angulaires. Cette accommodation est assurée par une adaptation des longueurs des facettes et des hauteurs de marche, celles-ci étant une fonction complexe de l'orientation du plan moyen d'interface, de l'énergie interfaciale et de l'énergie des défauts linéaires. L'hypothèse selon laquelle la croissance de la zircon se fait de manière retardée par rapport à l'alumine conduit à la conclusion que la phase alumine contrôle la formation des interfaces alumine – zircon, les plans de zircon s'adaptant aux plans d'alumine afin de créer des interfaces privilégiées. Une augmentation globale de la vitesse de déformation a été constatée pour les composites eutectiques ternaires contenant de la zircon par rapport aux binaires (Perriere, 2008). Ceci pourrait s'expliquer par la structure des interfaces alumine – zircon qui sont fortement facettées avec une forte densité de défauts qui pourrait avoir un impact sur la diffusion en température.

Dans le cas du composite eutectique $Al_2O_3 - SmAP - ZrO_2$, seules les interfaces entre les phases alumine et pérovskite ont pu être observées. Il y a maintien d'un parallélisme entre plans denses des deux phases, les angles entre plans denses pouvant atteindre 3°. Pour un parallélisme

d'interface à des plans cristallographiques donnés, des interfaces incohérentes ou semi-cohérentes ont été observées. Il n'y a pas de rotation des cristaux créée par les déconnexions dans les marches, les angles entre les plans d'alumine et de pérovskite correspondant aux angles théoriques pour la relation d'orientation cristallographique donnée. Pour ces interfaces, les facettes et les marches permettent de joindre des nœuds de réseau en coïncidence pour les deux phases. Dans le cas d'interfaces où il n'y a pas de parallélisme des plans d'alumine et de pérovskite, les interfaces suivent les plans d'alumine.

Toutes ces caractéristiques montrent que les interfaces dans les composites eutectique élaborés par solidification dirigée sont très cohésives. L'alumine contrôle la formation des interfaces avec les phases zircon et pérovskite. La formation des interfaces alumine – zircon et alumine – pérovskite est donc interdépendantes.

Les observations réalisées en imagerie haute résolution se sont révélées essentielles pour étudier les défauts présents aux interfaces. Cependant cette technique est plus limitée concernant l'analyse de la structure atomique interfaciale. En perspective, il est donc nécessaire de poursuivre l'étude de ces mêmes interfaces en utilisant les techniques de STEM-HAADF et d'EDX haute résolution ce qui permettrait de mettre en évidence la nature chimique des colonnes atomiques.

De nouvelles interfaces devront être étudiées afin de compléter les données manquantes. Pour les interfaces alumine – grenat et grenat – zircon, le composite le plus adapté est celui solidifié par μ PD à 15 mm/h (AYZ 65/16/19), qui présente des axes de croissance parallèles pour les trois phases. Pour le composite eutectique ASZ 55/20/25, en s'appuyant sur les analyses EBSD présentées dans le chapitre III, il est nécessaire de découper la lame mince de telle sorte que les axes de zone $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ de l'alumine et $\langle 101 \rangle$ de la zircon soient perpendiculaire à l'objet. Cette découpe permettra d'étudier des interfaces avec la relation d'orientation cristallographique :

$$\begin{aligned} &\langle 10\bar{1}0 \rangle_{\text{alumine}} // \langle 101 \rangle_{\text{zircon}} \\ &\{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

Cette coupe pourrait également permettre l'accès à des interfaces pérovskite – zircon.

Dans le cas des interfaces alumine – zircon des composite alumine – grenat – zircon, l'interface parallèle au plan $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine a été observée suivant deux direction de projection perpendiculaires : $[10\bar{1}0]$ dans cette étude et $[0001]$ dans la littérature. Ceci permettra par la suite de faire une reconstruction tridimensionnelle de cette interface avec de la simulation.

Chapitre V

Déformation plastique en fluage des composites eutectiques solidifiés

L'application thermo-structurale visée nécessite que le matériau présente de bonnes propriétés mécaniques à haute température. La tenue en fluage des eutectiques binaires a fait l'objet de nombreuses études (Y. Harada, Suzuki, Hirano, Nakagawa, *et al.*, 2004; Perriere, 2008; Y. Waku *et al.*, 1998a; Y. Waku and Sakuma, 2000) qui ont été focalisées essentiellement sur le comportement macroscopique des matériaux (détermination des exposants de sensibilité à la contrainte et des énergies d'activation). L'objectif de ce chapitre est double :

- étudier le comportement macroscopique des nouvelles céramiques eutectiques présentées en chapitre III ;
- comprendre les micro-mécanismes de déformation des céramiques eutectiques ternaires (alumine – grenat – zircone et alumine – pérovskite – zircone) et analyser le rôle de la microstructure, des phases la composant et des interfaces sur le comportement en déformation.

V.1. Récapitulatif des matériaux étudiés en fluage – compression

Le tableau V.1 regroupe les caractéristiques microstructurales et cristallographiques des différents composites eutectiques étudiés en fluage en compression. Les eutectiques solidifiés au four à image et par Micro-Pulling Down ont été déformés parallèlement à l'axe de croissance des phases tandis que ceux solidifiés en EFG ont été déformés soit parallèlement soit perpendiculairement à l'axe de croissance. Par ailleurs, l'influence de la vitesse de solidification sur la vitesse de déformation a été étudiée pour le matériau solidifié par EFG.

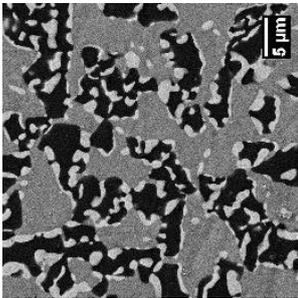
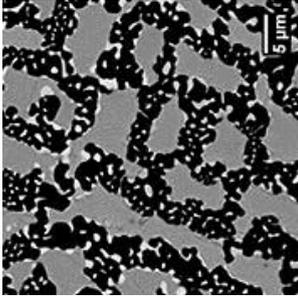
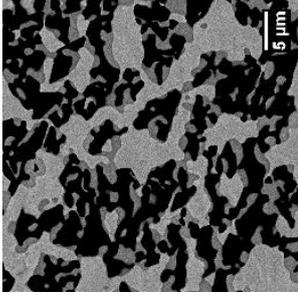
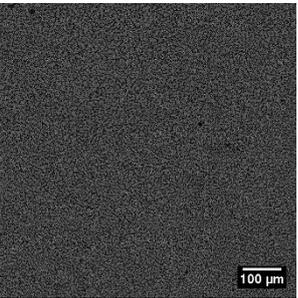
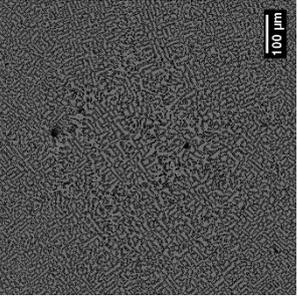
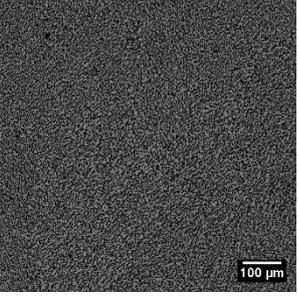
| Méthode d'élaboration | FTM | | μPD |
|--|--|---|---|
| Eutectique | AYZ 65/16/19 | AEZ 65/16/19 | AYZ 65/16/19 |
| Vitesse de solidification | 10 mm/h | 10 mm/h | 6 mm/h |
| Direction de la compression | Parallèle à la direction de solidification | Parallèle à la direction de solidification | Parallèle à la direction de solidification |
| Axes cristallographiques parallèles à la compression | Alumine : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ YAG : $\langle 001 \rangle$ Zircone : $\langle 001 \rangle$ | Alumine : $\langle 0001 \rangle$ ErAG : $\langle 001 \rangle$ Zircone $\langle 001 \rangle$ | Alumine : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ YAG : $\langle 001 \rangle$ Zircone : $\langle 001 \rangle$ ou $\langle 102 \rangle$ |
| | Alumine : $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ou $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Pérovskite : multiple Zircone : $\langle 102 \rangle$ | Alumine : $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ ou $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ Grenat : $\langle 001 \rangle$ Pérovskite : multiple | |
| Microstructure |  |  |  |
| |  |  |  |

Tableau V. 1 – tableau récapitulatif des eutectiques étudiés en fluage en compression.

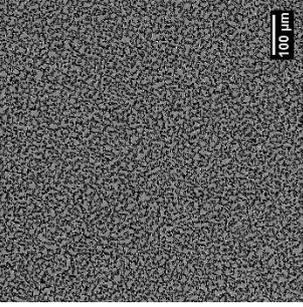
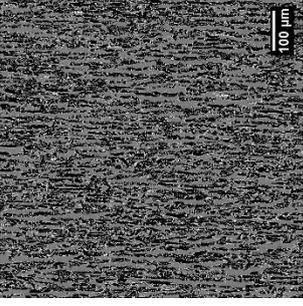
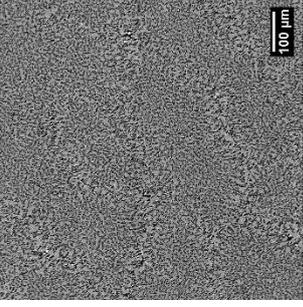
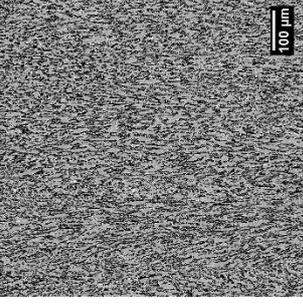
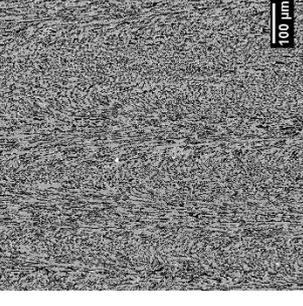
| Méthode d'élaboration | | EFG | | | |
|-----------------------------|--|---|---|---|---|
| Eutectique | | AYZ 65/16/19 | | | |
| Vitesse de solidification | | 6 mm/h | 12 mm/h | 18 mm/h | |
| Direction de la compression | Parallèle à la direction de solidification | Perpendiculaire à la direction de solidification | Parallèle à la direction de solidification | Perpendiculaire à la direction de solidification | Perpendiculaire à la direction de solidification |
| | Axes cristallographiques parallèles à la compression | Alumine : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ YAG : $\langle 001 \rangle$ Zircon : $\langle 001 \rangle$ | Alumine : $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ YAG : $\langle 001 \rangle$ Zircon : $\langle 001 \rangle$ | Alumine : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ YAG : $\langle 001 \rangle$ Zircon : $\langle 101 \rangle$ | Alumine : $\langle 11\bar{2}1 \rangle$ YAG : $\langle 101 \rangle$ Zircon : $\langle 111 \rangle$ |
| Microstructure |  |  |  |  |  |

Tableau V. 1 – suite.

V.2. Comportement macroscopique de la déformation

V.2.1. Composites eutectiques ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{T.R.AG}/\text{ZrO}_2$

Les paramètres macroscopiques de déformation ont été déterminés dans une étude précédente sur des eutectiques présentant des microstructures similaires à partir d'expériences en sauts de charge et sauts de température selon les conditions suivantes (Perriere, 2008) :

- sauts de contrainte entre 50 et 200 MPa à 1450°C et 1525°C ;
- sauts de température entre 1400°C et 1540°C à 70 et 200 MPa.

Le tableau V.2 rappelle les valeurs moyennes trouvées pour les exposants de sensibilité à la contrainte n et les énergies d'activation Q avec ces expériences. L'exposant de sensibilité à la contrainte varie peu quelle que soit la température d'essai et est compris entre 2 et 3. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que ce qui a pu être trouvé avec d'autres essais de la littérature, n valant, par exemple, 10 et 8,3 à 1450°C respectivement pour les eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP}$ solidifiés par Bridgman (Y. Harada, Suzuki, Hirano, Nakagawa, *et al.*, 2004). Les énergies d'activation déterminées permettent de proposer deux mécanismes de déformation distincts :

- Un mécanisme à « basse température » et « basse contrainte » avec une énergie d'environ 400 kJ.mol^{-1} contrôlé par la diffusion ;
- Un mécanisme à « basse température » et « forte contrainte » ou à « haute température » avec une énergie de l'ordre de 600 kJ.mol^{-1} contrôlé par le mouvement de dislocations par glissement ou montée.

| Saut de contrainte (1 450°C et 1 525°C) | $n = 2 - 3$ | |
|---|----------------------------------|--|
| | Saut de température 70 MPa | $T < 1\ 500\ ^\circ\text{C}$ $Q \sim 400\ \text{kJ.mol}^{-1}$ |
| Saut de température 200 MPa | $Q \sim 600\ \text{kJ.mol}^{-1}$ | |

Tableau V. 2 – valeurs d'exposants de sensibilité à la contrainte n et d'énergie d'activation Q pour les composites eutectiques ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Er.AG} - \text{ZrO}_2$ (Perriere, 2008).

Pour mener à bien nos études des mécanismes de déformation, nous avons procédé à des essais interrompus de fluage en compression avec les conditions suivantes :

- à 1 450°C sous 100 et 200 MPa ;
- à 1 550°C sous 100 MPa.

Lors de l'essai de fluage, l'augmentation de la température et/ou de la charge favorise une réaction similaire au frittage sous contrainte qui conduit à une adhérence des pastilles eutectiques avec les monocristaux d'alumine (se rapporter au paragraphe II.3.2.1). Ce phénomène conduit lors du décollage de ces deux parties généralement à un endommagement plus ou moins important des monocristaux d'alumine. Pour cette raison, les essais à 1 550°C n'ont été réalisés que sous 100 MPa de façon à préserver ces monocristaux. Afin d'étudier les micro-mécanismes de déformation mis en jeu pendant le stade secondaire de fluage, la durée des essais a été limitée de manière à ne pas atteindre le stade 3 (environ 5 heures).

V.2.1.1. Déformation du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$

L'étude de la déformation en fluage du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ a été réalisée sur des composites élaborés selon 3 techniques de fusion-solidification différentes.

Elaboration au four à image (vitesse de solidification : 10 mm/h)

Les courbes de déformation sont représentées en figure V.1 et les données associées sont regroupées dans le tableau V.3. L'axe de compression est parallèle aux axes de croissance des phases : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour l'alumine, $\langle 001 \rangle$ pour le YAG et $\langle 001 \rangle$ pour la zircone (*cf.* chapitre III). L'essai a été interrompu durant le stade secondaire de déformation au bout de 5 heures d'essai et le taux de déformation (hors saut élastique) est faible, inférieur ou égal à 1,5%. La vitesse minimale de déformation augmente avec la contrainte et la température. Après 5 heures à 1 450°C, la déformation totale sous 200 MPa est le double de celle atteinte sous 100 MPa. De même, la déformation totale à 1 550°C sous 100 MPa est le triple de celle atteinte à 1450°C sous la même contrainte.

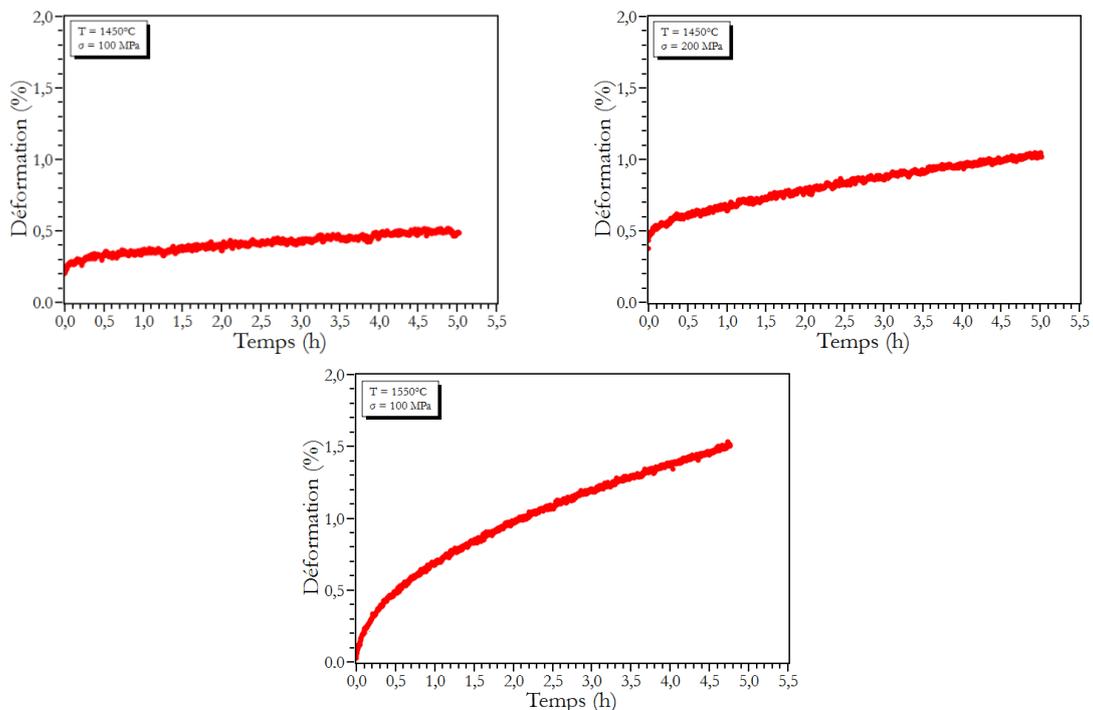


Figure V. 1 – courbes de déformation du composite AYZ 65/16/19 élaboré au FIM à 10 mm/h.

| Température | Contrainte (MPa) | Stade atteint | Déformation totale (%) | Vitesse minimum de déformation (s ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---|
| 1 450°C ($0,845 \times T_f$) | 100 | II | 0,29 | $8,61 \cdot 10^{-8}$ |
| | 200 | II | 0,67 | $2,02 \cdot 10^{-7}$ |
| 1 550°C ($0,904 \times T_f$) | 100 | II | 1,50 | $4,79 \cdot 10^{-7}$ |

Tableau V. 3 – données de déformation du composite AYZ 65/16/19 élaboré au FIM à 10 mm/h.

Elaboration par la technique Micro-Pulling Down (vitesse de solidification 6 mm/h)

Les courbes de déformation dans les mêmes conditions de température et de contrainte sont présentées en figure V.2. La compression a été effectuée parallèlement aux directions de

croissance des phases qui sont d'après les analyses EBSD (chapitre III) : $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour l'alumine, $\langle 001 \rangle$ pour le YAG et $\langle 102 \rangle$ ou $\langle 001 \rangle$ pour la zircone.

La déformation a été interrompue dans tous les cas pendant le stade secondaire et les vitesses de déformation sont proches de celles obtenues pour les composites eutectiques solidifiés au four à image à 1 450°C (tableau V.4). Le pourcentage de déformation atteint dans le cas de l'essai de fluage à 1 450°C sous 200 MPa est légèrement inférieur à celui atteint à 100 MPa. Cela s'explique par une vitesse de déformation qui n'est que légèrement plus importante sous 200 MPa et par un saut élastique plus faible

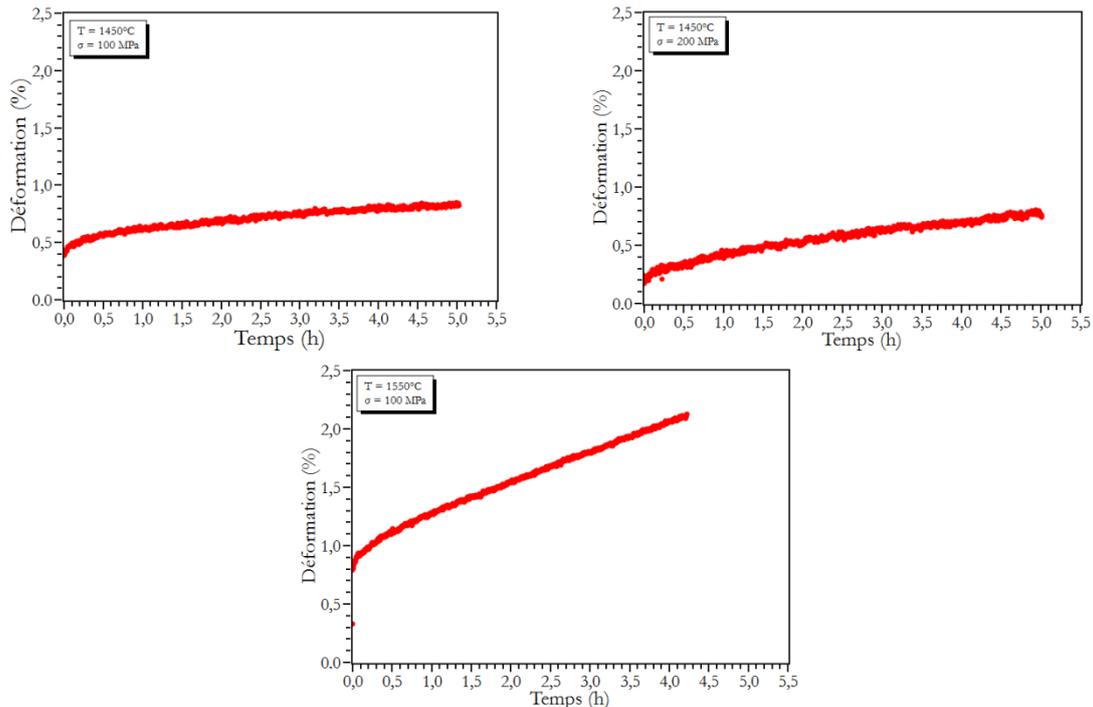


Figure V. 2 – courbes de déformation du composite AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD à 6 mm/h.

| Température | Contrainte (MPa) | Stade atteint | Déformation totale (%) | Vitesse minimum de déformation (s ⁻¹) |
|----------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---|
| 1 450°C (0,845xT _f) | 100 | II | 0,44 | 9,27.10 ⁻⁸ |
| | 200 | II | 0,58 | 1,66.10 ⁻⁷ |
| 1 550°C (0,904 xT _f) | 100 | II | 1,49 | 7,01.10 ⁻⁷ |

Tableau V. 4 – données de déformation du composite AYZ 65/16/19 élaboré par μ PD à 6 mm/h.

Elaboration par la méthode EFG

La solidification par EFG présente l'avantage d'obtenir des plaques eutectiques de grandes dimensions permettant de faire des découpes d'éprouvettes aussi bien dans la direction parallèle que dans une direction perpendiculaire à la direction de croissance. Ainsi, des essais de fluage ont été réalisés à 1 450°C sous 100 et 200 MPa sur ce composite solidifié à différentes vitesses et pour différentes orientations de l'éprouvette :

- 6 mm/h en coupe parallèle [EFG-6-L] et perpendiculaire [EFG-6-T] à l'axe de croissance des phases ;
- 12 mm/h en coupe parallèle [EFG-12-L] et perpendiculaire [EFG-12-T] à l'axe de croissance des phases ;
- 18 mm/h en coupe perpendiculaire [EFG-18-T] à l'axe de croissance des phases.

Le tableau V.5 regroupe les caractéristiques de la déformation dans les différents cas de figure. Toutes les vitesses de déformation sont inférieures ou égales à 2.10^{-6} s^{-1} .

Le graphique en figure V.3 compare la vitesse minimum de déformation lorsque la sollicitation est effectuée perpendiculairement à la direction de croissance des phases en fonction de la vitesse de solidification. Pour les deux contraintes appliquées, il y a une tendance à la diminution de la vitesse de déformation lorsque la vitesse de solidification du barreau augmente et donc quand la taille de la microstructure diminue. Cette tendance est en contradiction avec ce qui a pu être observé dans le cas de l'eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$, à savoir que la vitesse de déformation augmente quand la taille de la microstructure diminue (Ramirez-Rico *et al.*, 2006). La même tendance est observée pour les éprouvettes déformées parallèlement à la direction de croissance des eutectiques solidifiés à 6 mm/h et 12 mm/h. Par conséquent, la présence de colonies a un effet limité sur la déformation plastique des céramiques eutectiques.

Le deuxième effet qui peut être observé est celui de l'orientation de l'axe de solidification. Pour l'eutectique solidifié à 6 mm/h la tenue à la déformation de l'eutectique EFG-6-L est nettement supérieure à celle de l'eutectique EFG-6-T sous 100 et 200 MPa (figure V.4-a). Pour le composite solidifié à 12 mm/h (figure V.4-b), la tenue à la déformation est également supérieure lorsque le matériau est sollicité parallèlement à la direction de croissance. Ainsi, il y a une différence significative de comportement selon la direction de sollicitation pour ces matériaux, la vitesse de déformation étant plus importante lorsque le matériau est sollicité parallèlement à sa direction de croissance. Aucune différence n'a été mise en évidence pour l'eutectique binaire équivalent solidifié au four à image (Mazerolles *et al.*, 2011), qui peut s'expliquer par une microstructure beaucoup plus isotrope. Par ailleurs, ce dernier résultat obtenu sur les eutectiques binaires permet de déduire que les axes cristallographiques parallèles à l'axe de compression n'ont pas ou très peu d'effet sur la tenue à la déformation. Le composite ternaire en revanche présente une microstructure anisotrope avec des tailles de phase beaucoup plus importantes et un fort allongement de la phase grenat le long de l'axe de solidification. Ceci pourrait justifier la différence de comportement en fluage suivant la direction de compression.

| Eprouvette | Contrainte (MPa) | Stade atteint | Déformation totale (%) | Vitesse minimum de déformation (s^{-1}) |
|------------|------------------|---------------|------------------------|--|
| EFG-6-L | 100 | II | 0,22 | $1,2.10^{-7}$ |
| | 200 | Début III | 1,10 | $4,35.10^{-7}$ |
| EFG-6-T | 100 | Début III | 1,47 | $5,33.10^{-7}$ |
| | 200 | Début III | 4,48 | $2,09.10^{-6}$ |
| EFG-12-L | 100 | II | 0,7 | $1,44.10^{-7}$ |
| | 200 | II | 1,60 | $3,44.10^{-7}$ |
| EFG-12-T | 100 | II | 0,52 | $1,39.10^{-7}$ |
| | 200 | II | 1,70 | $7,84.10^{-7}$ |
| EFG-18-T | 100 | II | 0,4 | $7,85.10^{-8}$ |
| | 200 | Début III | 1,8 | $8,34.10^{-7}$ |

Tableau V. 5 – données de déformation du composite AYZ 65/16/19 élaboré par EFG déformé à 1450°C .

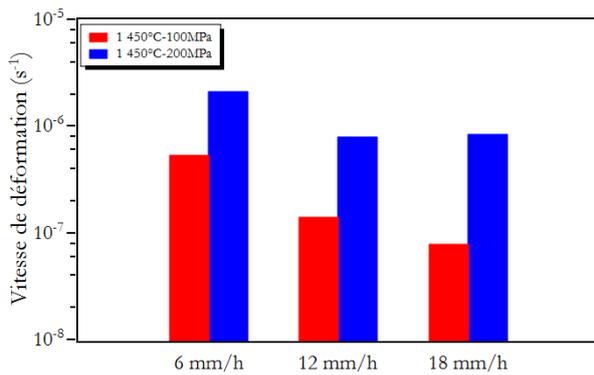


Figure V. 3 – vitesse *minimum* de déformation à 1450°C perpendiculairement à la direction de croissance des phases du composite AYZ 65/16/19 élaborés par EFG en fonction de la vitesse de solidification du matériau.

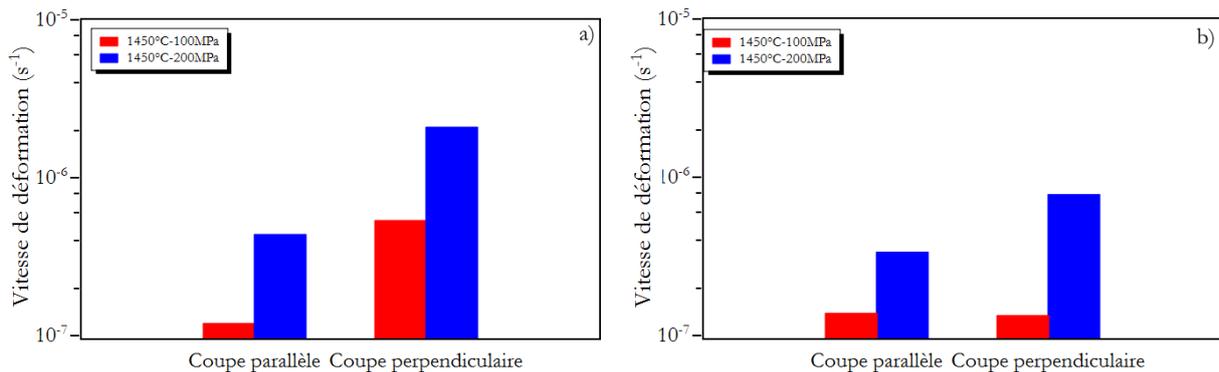


Figure V. 4 – vitesse de déformation pour différents axes de sollicitation pour les composites eutectiques solidifiés par EFG à 6 mm/h (a) et 12 mm/h (b).

V.2.1.2. Déformation des composites eutectiques Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂

L'étude de la déformation en fluage du composite Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂ solidifié au four à image à 10 mm/h a été réalisée dans les mêmes conditions que pour son homologue à l'yttrium, *i.e.* à 1450°C sous 100 MPa et 200 MPa ainsi qu'à 1550°C sous 100 MPa. Pour rappel, les directions de croissance des phases, correspondant à la direction de compression des éprouvettes, sont majoritairement (chapitre III) : $\langle 0001 \rangle_{\text{alumine}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{YAG}}$, $\langle 001 \rangle_{\text{zircone}}$. Cependant, ce matériau présente une microstructure de type « Geometrical Pattern » et des colonies en son cœur pour cette vitesse et la figure III.31 a mis en évidence un changement de direction de croissance d'une colonie à l'autre. De ce fait, ce matériau est hétérogène d'un point de vue cristallographique et microstructural et les éprouvettes peuvent présenter alors des caractéristiques cristallographiques différentes les unes des autres.

Les données associées aux essais sont regroupées dans le tableau V.6. La figure V.5 présente la courbe de déformation de cet eutectique à 1450°C et à 1550°C sous une contrainte de 100 MPa et la figure V.6 présente deux courbes de déformation à 1450°C sous 200 MPa pour deux éprouvettes présentant deux directions de croissance majoritaires différentes de l'alumine. Seul l'essai de fluage à 1450°C sous la contrainte initiale de 100 MPa a été interrompu durant le stade secondaire de déformation, tous les autres essais ayant atteint le stade III. Les différences de comportement entre les différents essais sont beaucoup plus marquées que dans le cas du composite eutectique AYZ 65/16/19. En effet, la vitesse de déformation à 1450°C sous 200 MPa est de 5 à 8 fois plus élevée que sous 100 MPa. Quant à l'essai à 1550°C, la vitesse moyenne de déformation est 10 fois plus élevée qu'à 1450°C sous 100 MPa. Pour analyser l'effet de l'orientation cristallographique de la phase alumine, deux essais à 1450°C sous 200 MPa ont été

effectués : l'un avec une direction de croissance majoritairement $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (figure V.6-a) et l'autre avec une direction majoritairement $\langle 0001 \rangle$ (figure V.6-b). Les directions de croissance du grenat et de la zircone sont, en revanche, inchangées d'une éprouvette à l'autre. Les résultats montrent peu de différences entre les deux essais avec une tenue à la déformation toutefois légèrement supérieure lorsque l'éprouvette est déformée suivant la direction $\langle 0001 \rangle$. Ce résultat est en accord avec la figure I.28 qui montre que l'alumine orientée suivant l'axe \vec{c} présente une meilleure tenue au fluage que l'axe $[10\bar{1}0]$. Il est toutefois nécessaire de noter que la différence de vitesse de déformation en fonction de l'orientation de l'alumine est beaucoup plus faible dans le cas des composites eutectiques que dans le cas des monocristaux (*cf.* figure I.27). L'effet limité de l'orientation cristallographique des phases sur la déformation en fluage déjà mis en évidence sur les eutectiques binaires est confirmé par ces résultats dans le cas d'eutectiques ternaires.

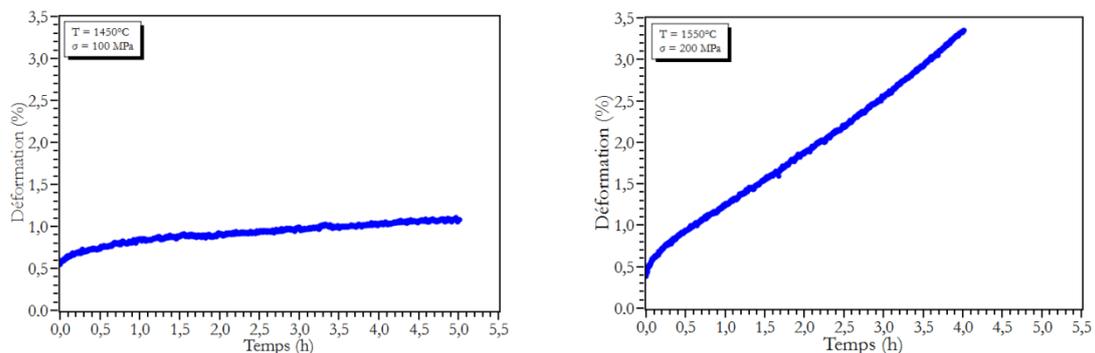


Figure V. 5 – courbes de déformation du composite AEZ 65/16/19 élaboré par four à image à 10 mm/h.

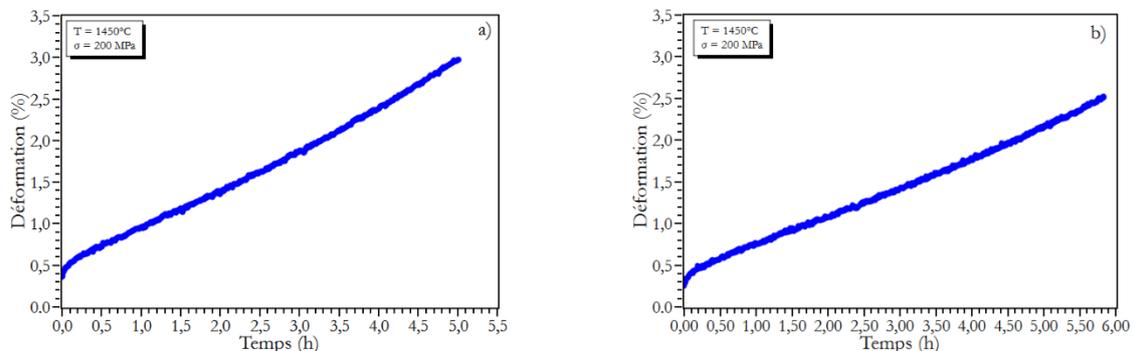


Figure V. 6 – courbes de déformation du composite AEZ 65/16/19 élaboré par four à image à 10 mm/h à 1450°C sous 200 MPa avec une direction de croissance majoritaire de l'alumine $10\bar{1}0$ (a) et 0001 (b).

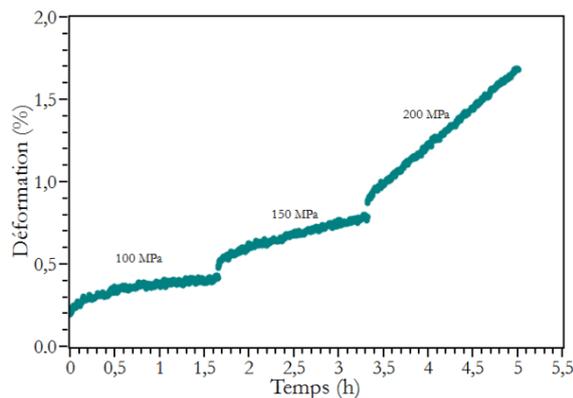
| Température | Contrainte (MPa) | Stade atteint | Déformation totale (%) | Vitesse minimum de déformation (s ⁻¹) |
|----------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---|
| 1 450°C (0,845xT _f) | 100 | II | 0,53 | 1,45.10 ⁻⁷ |
| | 200 ¹ | III | 2,61 | 1,19.10 ⁻⁶ |
| | 200 ² | III | 2,27 | 8,82.10 ⁻⁷ |
| 1 550°C (0,904 xT _f) | 100 | III | 2,94 | 1,71.10 ⁻⁶ |

Tableau V. 6 – données de déformation du composite AEZ 65/16/19 élaboré par four à image à 10 mm/h ; direction de croissance majoritaire de l'alumine $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ ¹ et $\langle 0001 \rangle$ ².

V.2.2. Composite eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SAP} - \text{ZrO}_2$

En raison de l'existence de régions d'orientation différente de la pérovskite au sein du même barreau (*cf.* figures III.52 à III.54) et des domaines d'orientation au sein du même cristal (*cf.* figure III. 43), les phases sont sollicitées en compression selon des axes cristallographiques multiples.

Il a été déterminé dans une étude précédente que le composite ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ présentait une valeur d'exposant de sensibilité à la contrainte comprise entre 2 et 3 à 1450°C. Afin de vérifier si tel est également le cas pour le composite à base de samarium, une première évaluation rapide de la tenue en fluage du matériau a été effectuée par sauts de contrainte à 1450°C entre 100 et 200 MPa sans décharge. La courbe de fluage obtenue est présentée en figure V.7. Après la première heure de déformation, le stade secondaire semble être atteint sous 100 MPa. Pour les deux autres contraintes, le stade III n'est pas atteint. Le taux de déformation ayant peu d'effet sur la valeur de n (Perriere, 2008), nous pouvons calculer n simplement à partir des vitesses de déformation minimum. Les résultats présentés dans le tableau de la figure V.7 présentent des valeurs plutôt en accord avec les résultats obtenus sur le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$.



| Contrainte | Vitesse minimum de déformation (s^{-1}) | n | |
|------------|--|------|------|
| 100 MPa | $1,21 \cdot 10^{-7}$ | 2,57 | x |
| 150 MPa | $3,50 \cdot 10^{-7}$ | | 4,35 |
| 200 MPa | $1,20 \cdot 10^{-6}$ | x | |

Figure V. 7 – évaluation par sauts de contrainte des vitesses de déformation et des exposants de sensibilité à la contrainte pour le composite ASZ 55/20/25 déformé à 1450°C.

Afin d'étudier les mécanismes de déformation en stade secondaire de fluage sous 200 MPa, un nouvel essai a été effectué à charge constante (figure V.8). Nous constatons que la vitesse de déformation est plus faible que celle obtenue lors de l'essai par saut de contrainte ($7,64 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ contre $1,20 \cdot 10^{-6}$). En tenant compte de cette nouvelle vitesse de déformation, l'exposant de sensibilité à la contrainte entre 150 et 200 MPa passe de 4,35 à 2,78 ce qui est d'avantage en accord avec les résultats de précédentes études. Ainsi, l'histoire thermique du matériau pourrait influencer sa vitesse de déformation.

La figure V.8 présente également la courbe de déformation à 1550°C sous 100 MPa. Comme le montre le tableau V.7, les vitesses de déformation sont très proches entre cet essai ($6,86 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$) et celui à 1450°C sous 200 MPa, alors qu'on attendrait une vitesse de déformation plus faible à 1450°C sous 200 MPa. Cependant la déformation a atteint le stade III pour cet essai, il est alors possible de supposer que la présence d'un défaut non détecté dans le matériau avant fluage soit à l'origine de la diminution de la tenue en fluage du matériau.

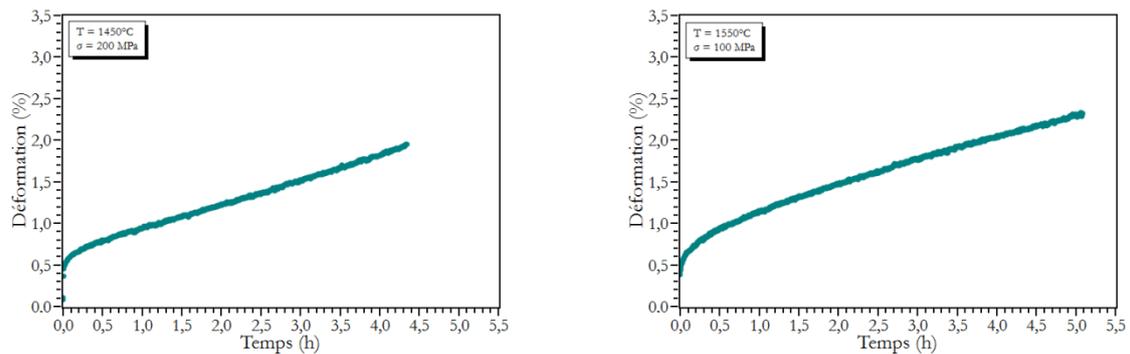


Figure V. 8 – courbes de déformation du composite ASZ 55/20/25 élaboré par four à image à 10 mm/h.

| Température | Contrainte (MPa) | Stade atteint | Déformation totale (%) | Vitesse minimum de déformation (s ⁻¹) |
|--------------------------------|------------------|---------------|------------------------|---|
| 1 450°C (0,86xT _f) | 200 | III | 1,84 | 7,64.10 ⁻⁷ |
| 1 550°C (0,92xT _f) | 100 | II | 1,92 | 6,86.10 ⁻⁷ |

Tableau V. 7 – données de déformation du composite ASZ 55/20/25 élaboré par four à image à 10 mm/h, ¹extrapolation à 5 heures de déformation.

V.2.3. Composite eutectique ternaire Al₂O₃ – YAG – SAP

Parmi les nouvelles compositions sur lesquelles nos recherches ont porté, nous avons vu au chapitre III, que le composite eutectique AYS 77/7/76 présentait une ténacité remarquable en l'absence d'une phase zircone. Il nous a paru intéressant de prolonger nos travaux sur cette composition en étudiant son comportement en fluage et ainsi en évaluer les potentialités thermomécaniques vis à vis des autres systèmes eutectiques ternaires jusqu'alors considérés. Des essais de sauts de contrainte et de sauts de température ont été réalisés afin de déterminer l'exposant de sensibilité à la contrainte n et l'énergie d'activation Q associés aux mécanismes qui contrôlent la déformation plastique de ce composite.

La figure V.9 présente les vitesses de déformation obtenues lors de l'essai par sauts de contrainte à 1450°C avec les valeurs de n associées à chaque saut. Cette valeur augmente lorsque la contrainte augmente. En dessous de 100 MPa, l'exposant de sensibilité à la contrainte est proche de 1. Cette valeur peut être associée à une déformation plastique contrôlée par la diffusion (Poirier, 1985). Au-delà de cette contrainte, les valeurs de n sont proches de 3 traduisant un mécanisme de déformation contrôlé par le mouvement de dislocations (Poirier, 1985). Ainsi, la déformation plastique semble gouvernée par différents mécanismes selon la valeur de la contrainte appliquée.

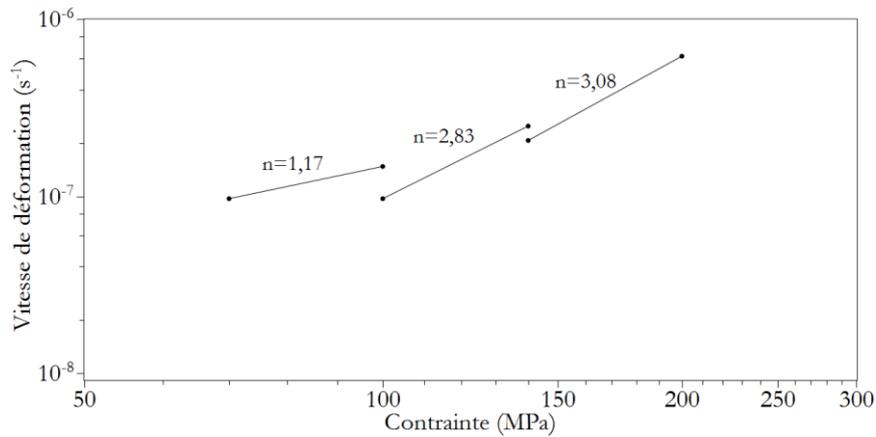


Figure V. 9 – Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée à 1450°C pour le composite AYS 77/7/16.

La variation de la vitesse de déformation en fonction de la température sous une contrainte de 70 MPa représentée en figure V.10 montre également une évolution des mécanismes de déformation en fonction de la température. En dessous de 1490°C, l'énergie d'activation de l'ordre de 300 kJ.mol⁻¹ est comparable à celle de la diffusion de l'oxygène dans le grenat (Corman, 1993). Au-dessus de cette température, l'énergie d'activation est proche de 600 kJ.mol⁻¹, valeur proche de l'énergie d'activation de l'auto-diffusion de l'oxygène dans l'alumine (Prot and Monty, 1996a). Ces énergies varient peu avec l'évolution de la déformation. A chaque palier, les vitesses de déformation lors de la descente en température sont plus basses que lors de la montée. Un tel comportement a déjà été observé lors d'autres essais par saut de contrainte ou saut de température (Martinez Fernandez *et al.*, 2003; Perriere, 2008), les vitesses de déformation étant dépendantes de l'histoire du matériau (Martinez Fernandez *et al.*, 2003).

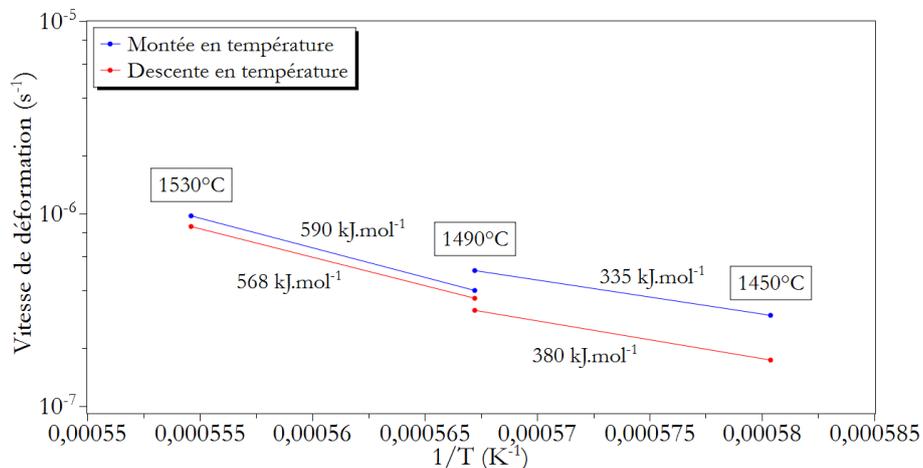


Figure V. 10 – Evolution de la vitesse de déformation en fonction de la température sous une contrainte de 70 MPa pour le composite AYS 77/7/16.

V.2.4. Comparaison du comportement macroscopique en fluage des composites eutectiques solidifiés

V.2.4.1. Comparaison des différentes compositions

Les composites eutectiques étudiés présentent des vitesses de déformation faibles compte tenu des températures imposées. Les vitesses de déformation de tous les eutectiques à 1450°C sous

une contrainte de 100 MPa sont proches, comprises entre 9.10^{-6} et $1,5.10^{-7}$ s⁻¹. Cette faible différence de vitesses semblerait indiquer des mécanismes de déformation similaires. Le composite AEZ 65/16/19 présente cependant une vitesse de déformation plus élevée. Sous une plus forte contrainte ou à une plus forte température, les différences de vitesses de déformation sont plus marquées (figure V.11). Du point de vue tenue à la déformation en fluage, en se rapportant à l'eutectique AYZ qui présente les vitesses déformations les plus basses il serait possible d'établir, entre ces différentes compositions, le classement suivant à partir des données du tableau V.8 :

$$\text{AYZ 65/16/19} > \text{AYS 77/7/16} > \text{ASZ 55/20/25} > \text{AEZ 65/16/19}$$

| Conditions | AEZ/AYZ | ASZ/AYZ | AYS/AYZ |
|------------------|-----------|---------|---------|
| 1450°C - 100 MPa | 1,68 | 1,40 | 1,12 |
| 1450°C - 200 MPa | 5,89/4,36 | 3,78 | 2,65 |
| 1550°C - 100 MPa | 3,57 | 1,43 | x |

Tableau V. 8 – rapport des vitesses de déformation des composites eutectiques AEZ 65/16/19, ASZ 55/20/25 et AYS 77/7/19 par rapport au composite AYZ 65/16/19.

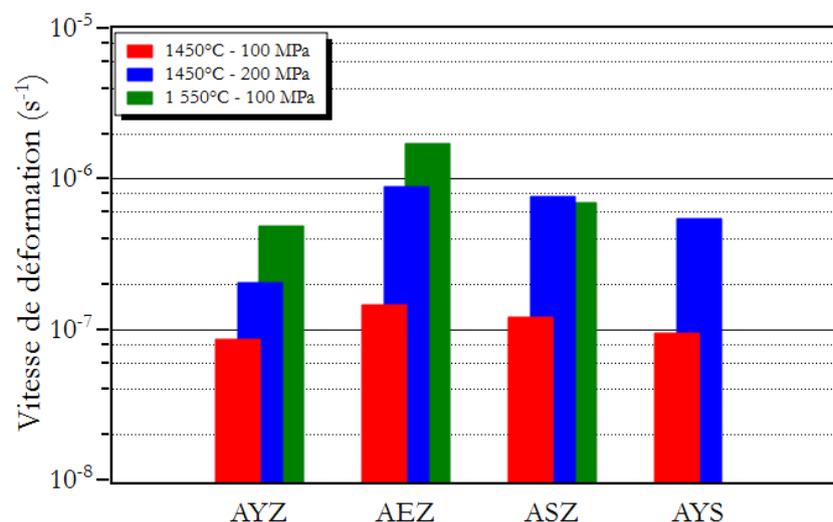


Figure V. 11 –vitesse de déformation des composites eutectiques solidifiés ternaire avec une phase zircon.

Il faut rappeler que pour le composite AEZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h, les phases sont moins enchevêtrées (chapitre III), ce qui pourrait être à l'origine de la vitesse de déformation plus élevée de ce matériau par rapport à celle de l'eutectique AYZ 65/16/19 qui présente les mêmes phases constitutives. Il est probable que l'eutectique AEZ 65/16/19 solidifié à 6 mm/h présenterait des vitesses de déformation plus proches de celles du composite contenant du grenat à l'yttrium puisque, pour cette vitesse de solidification, la microstructure est d'avantage interconnectée.

Pour le composite eutectique AYS 77/7/16 solidifié à 6 mm/h la vitesse de déformation à 1450°C sous 100 MPa est similaire à celle du composite AYZ 65/16/19 tandis que sous 200 MPa elle se rapproche de celle du composite ASZ 55/20/25 (cf. figure V.10). Le tableau V.9 compare les valeurs d'exposant de sensibilité à la contrainte et d'énergie d'activation pour ce composite avec celles obtenues lors d'une précédente étude (Perriere, 2008) sur les composites Al₂O₃ – YAG et Al₂O₃ – GdAP. Les valeurs obtenues pour le composite AYS 55/20/25 sont similaires à celles des composites binaires ce qui montre que le comportement en fluage de ce nouvel eutectique est proche de celui des composites binaires. La microstructure fortement

interconnectée, très isotrope avec des tailles de domaines comparables, de ces 3 compositions eutectiques peut expliquer une telle similitude.

| | | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{SmAP}$ |
|--|-------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|--|
| n à 1450°C | 70 → 100 MPa | 1,14 | 1,20 | 1,17 |
| | 100 MPa → 140 MPa | 2,06 | 2,10 | 2,83 |
| | 140 MPa → 200 MPa | 2,99 | 2,72 | 3,08 |
| Q (kJ.mol⁻¹) sous 70 MPa | 1450 → 1490°C | 350 | 440 | 335 |
| | 1490 → 1530°C | 637 | 600 | 590 |

Tableau V. 9 – exposants de sensibilité à la contrainte n et énergies d'activation Q des composites $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAP}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{SmAP}$.

Si nous considérons la nature structurale des phases associées dans ces composites, une comparaison peut être effectuée entre les vitesses de déformation obtenues pour le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ (Perriere, 2008) et celle du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ qui présentent une microstructure et des phases similaires. Du fait de leurs caractéristiques proches, nous obtenons logiquement des valeurs d'exposant de sensibilité à la contrainte du même ordre. Par ailleurs, les énergies d'activation sont supposées également similaires. A 1 450°C sous 100 MPa, les vitesses de déformation sont proches (entre 10^{-7} et $2 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$). De même, la vitesse de déformation du composite ASZ 55/20/25 déformé à 1550°C sous 100 MPa est proche de celle du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3 - \text{ZrO}_2$ déformé à 1 525°C sous 100 MPa (entre $6 \cdot 10^{-7}$ et 10^{-6} s^{-1}). La figure V.12 présente l'évolution de la vitesse de déformation des eutectiques à base de pérovskite et d'autres oxydes en fonction de la température sous une contrainte de 200 MPa. La vitesse de déformation du composite ASZ 55/20/25 est à peine supérieure à celles des composites binaires et ternaires à base de gadolinium à 1450°C. Ces trois composites ont également des vitesses de déformation proches de celles des monocristaux de pérovskite YAlO_3 (YAP) et d'alumine orientée à 42° du plan (0001) activant le glissement basal. Ceci suggère que les phases alumine et pérovskite des composites eutectiques se déforment simultanément.

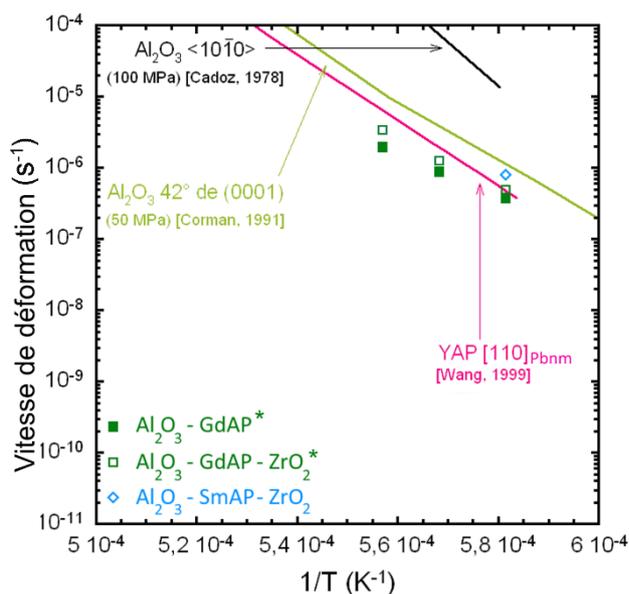


Figure V. 12 – Evolution, en fonction de l'inverse de la température, sous une charge de 200 MPa, des vitesses de déformation du YAP et du saphir, comparées à quelques systèmes à base de samarium, *valeurs extraites de (Perriere, 2008).

Il est également possible de comparer les différents matériaux en fonction du rapport entre la température d'essai et la température de fusion (cf. figure V.13). Les composites AYZ 65/16/19,

AEZ 65/16/19 et AYS 77/7/16 déformés à 1450°C présentent une température relative similaire à celles des eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG}$ déformé à 1550°C (cf. tableau V.10). Pour le même écart à la température de fusion, le composite AYZ 65/16/19 présente la meilleure tenue en fluage avec une vitesse de déformation sous 200 MPa inférieure à celle des binaires sous 100 MPa alors que pour le composite AEZ 65/16/19 dans les mêmes conditions la vitesse de déformation est supérieure. Le composite AYS 77/7/16 présente également une meilleure résistance à la déformation que les binaires bien que les microstructures soient proches.

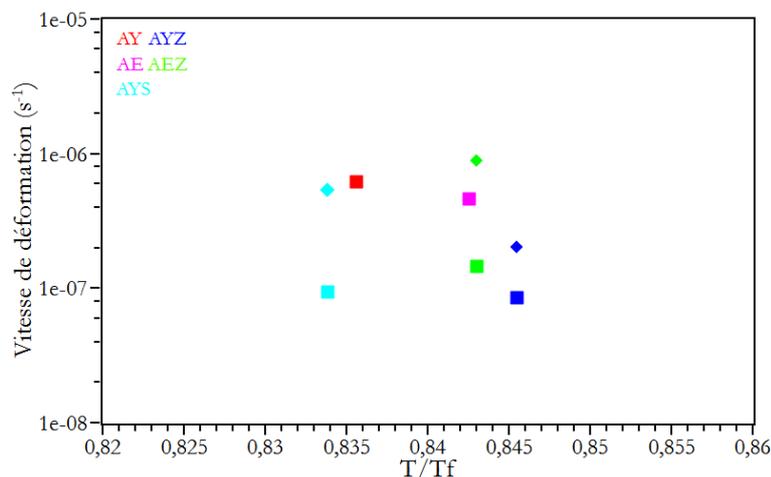


Figure V. 13 – évolution de la vitesse de déformation de quelques composites eutectiques solidifiés en fonction du rapport entre la température d'essai et la température de fusion des eutectiques, (□) 100 MPa (◇) 200 MPa.

| | Température | AY | AE | AYZ | AEZ | ASZ | AGZ | AYS |
|------------------|-------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|
| T/T _f | 1450°C | 0,795 | 0,801 | 0,845 | 0,843 | 0,86 | 0,87 | 0,83 |
| | 1525°C | 0,836 | 0,843 | x | x | x | x | x |
| | 1550°C | x | x | 0,904 | 0,901 | 0,92 | 0,93 | x |

Tableau V. 10 – rapport des températures des essais de fluage sur la température de fusion pour différents eutectiques.

V.2.4.2. Influence de la méthode d'élaboration sur le comportement macroscopique en fluage

La figure V.14 compare les vitesses de déformation à 1 450°C des composites $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ élaborés au four à image à 10 mm/h, par EFG à 6 mm/h et par Micro-Pulling Down à 6 mm/h. Sous une contrainte de 100 MPa, les trois eutectiques présentent des vitesses de déformation proches autour de 10^{-7} s^{-1} . Sous plus forte contrainte, les composites élaborés au four à image et par Micro-Pulling Down présentent des vitesses de déformation très proches et deux fois plus faibles que dans le cas de l'EFG. A 1550°C, les vitesses de déformation des composites solidifiés au four à image et par Micro-Pulling Down sont également proches. Ainsi, l'effet de la méthode d'élaboration sur la tenue en fluage du matériau reste faible. La légère différence notée à forte contrainte pour les eutectiques préparés par EFG pourrait trouver explication dans la conduite des essais de fluage. En effet, les essais de fluage sur les eutectiques solidifiés par EFG ont été réalisés sur des éprouvettes brutes de solidification. En raison de l'atmosphère utilisée pour ce procédé de tirage (argon), le matériau présente un déficit en oxygène qui est habituellement corrigé pour la synthèse de monocristaux d'alumine par un traitement thermique. Le lot d'éprouvettes issu de l'élaboration en EFG n'a pas subi ce traitement thermique alors que les éprouvettes issues de barreaux solidifiés par Micro-Pulling Down (technique utilisant également une atmosphère neutre) ont subi un traitement à 1450°C pendant 48 heures avant déformation. Ainsi, la stœchiométrie des éprouvettes issues de la solidification par Micro-Pulling

Down est très proche de celle des éprouvettes issues de barreaux solidifiés sous air au four à image. A l'inverse, les éprouvettes provenant de plaques solidifiées par EFG sont sous stœchiométriques. Lors de la montée en température, ces éprouvettes s'enrichissent en oxygène mais probablement pas suffisamment en comparaison d'un traitement à 1450°C pendant 48 heures subi par les deux autres eutectiques. Ce déficit en oxygène pourrait être à l'origine d'un phénomène de diffusion exacerbé par un taux de lacunes très élevé et pourrait donc expliquer le fait que ces matériaux présentent une déformation plus importante que leurs homologues obtenus au four à image et par Micro-Pulling Down. Une analyse locale des micro-mécanismes de déformation en Microscopie Electronique en Transmission devrait apporter des informations de nature à expliquer cette différence de comportement, ceci faisant l'objet du paragraphe suivant.

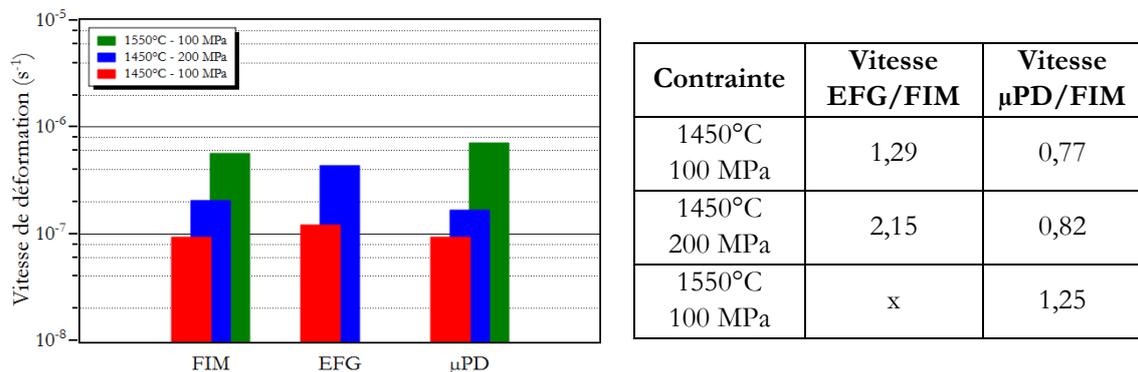


Figure V. 14 – comparaison des vitesses de déformation pour le composite AYZ. 65/16/19 élaboré au four à image à 10 mm/h, par EFG et μPD à 6 mm/h.

V.3. Mécanismes de déformation

V.3.1. Micro-mécanismes de déformation des phases isolées

Afin de comprendre les micro-mécanismes de déformation des composites eutectiques, il est nécessaire de connaître les différents mécanismes existant dans les phases isolées. Ce paragraphe fait état des différents mécanismes de déformation à haute température mentionnés dans la littérature pour les phases alumine alpha, grenat, pérovskite et zircon.

V.3.1.1. L'alumine

La déformation plastique de l'alumine alpha a été largement étudiée dans la littérature. Le tableau V.11 regroupe tous les vecteurs de Burgers théoriquement possibles et observés dans l'alumine α et analysés dans un article de synthèse ((Heuer and Castaing, 1984).

Trois systèmes de glissement peuvent être activés en fonction de la température et de la contrainte appliquées (cf. figures V.15 et V.16) :

- le glissement basal $\langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$ en figure V.15-a ;
- le glissement prismatique $\langle 10\bar{1}0 \rangle \{11\bar{2}0\}$ en figure V.15-b ;
- le glissement pyramidal ou rhomboédrique $\langle 10\bar{1}1 \rangle \{10\bar{1}1\}$ (ou $\langle \bar{1}101 \rangle \{1\bar{0}12\}$ ou $\langle \bar{1}101 \rangle \{2\bar{1}13\}$) en figure V.15-c.

Pour ces trois systèmes, la contrainte d'écoulement suit une loi logarithmique en fonction de la température (Mitchell *et al.*, 1985). L'activation thermique s'interprète par un mécanisme de Peierls contrôlant le glissement des dislocations (Mitchell *et al.*, 1999).

| Vecteur de Burgers | Longueur (nm) | Type | Observation |
|---------------------------------|---------------|-----------|-------------|
| $1/3\langle 11\bar{2}0 \rangle$ | 0,475 | Parfaite | Oui |
| $1/3\langle 10\bar{1}1 \rangle$ | 0,512 | | Oui |
| $1/3\langle \bar{2}021 \rangle$ | 0,698 | | Oui |
| $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ | 0,822 | | Oui |
| $1/3\langle 21\bar{3}1 \rangle$ | 0,844 | | Non |
| $1/3\langle \bar{1}012 \rangle$ | 0,908 | | Non |
| [0001] | 1,297 | Partielle | Oui |
| $1/3\langle 10\bar{1}0 \rangle$ | 0,432 | | Oui |
| $1/3[0001]$ | 0,432 | | Oui |

Tableau V. 11 – vecteurs de Burgers dans l'alumine (Heuer and Castaing, 1984).

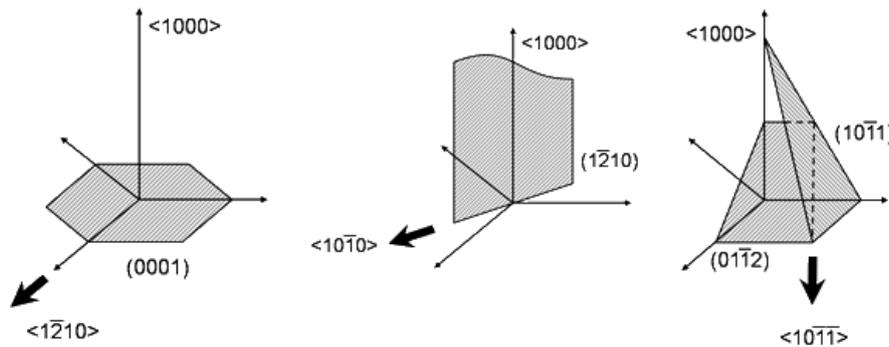


Figure V. 15 – systèmes de glissement dans l'alumine (Perriere, 2008).

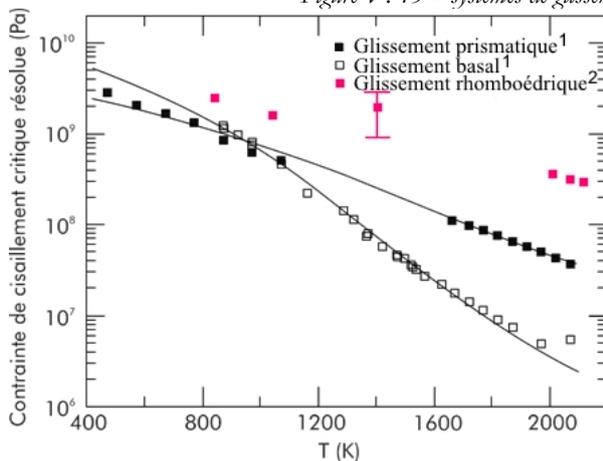


Figure V. 16 – évolution de la contrainte d'écoulement en fonction de la température de déformation pour les trois systèmes de glissement de l'alumine alpha 1 : Castillo-Rodriguez *et al.*, 2008 - 2 : Mitchell *et al.*, 1985.

Le système de **glissement basal** $\langle 11\bar{2}0 \rangle \{0001\}$ est le système le plus facile pour les températures supérieures à 700°C (Heuer and Castaing, 1984). Les dislocations basales peuvent se dissocier en deux dislocations partielles non colinéaires au-delà de 1400°C (*cf.* figure V.17) suivant la réaction de dissociation (Castillo-Rodriguez *et al.*, 2010) :

$$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{3}\langle 01\bar{1}0 \rangle \quad [\text{V.1}]$$

Il est possible de former des réseaux de dislocations basales par réaction entre deux dislocations basales suivant la réaction V.2 (Cadoz *et al.*, 1982).

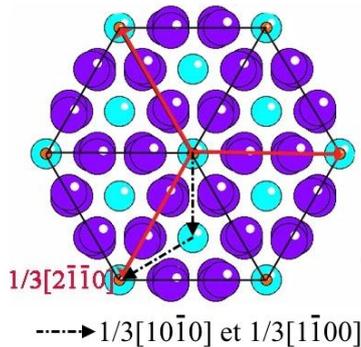
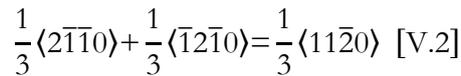
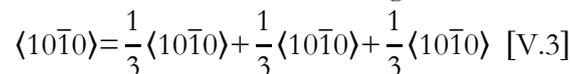


Figure V. 17 – Projection de l'alumine suivant $[0001]$ avec les atomes d'aluminium en bleu, l'oxygène en violet et les sites non occupés en orange montrant la dissociation d'une dislocation basale en dislocations partielles non colinéaires.

Le **glissement prismatique** $\langle 10\bar{1}0 \rangle \{11\bar{2}0\}$ est activé à basse température. Le vecteur de Burgers des dislocations prismatiques $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ correspond à une direction compacte du sous-réseau d'oxygènes (*cf.* figure V.18). Du fait de leur grande longueur, les dislocations prismatiques ont tendance à se dissocier en trois dislocations partielles colinéaires du type $1/3 \langle 10\bar{1}0 \rangle$ entourant une faute d'empilement de faible énergie dans le sous-réseau cationique suivant l'équation V.3 (Bilde-Sørensen *et al.*, 1976; Castillo-Rodriguez *et al.*, 2010; Lagerlof *et al.*, 1994).



A haute température, ces dislocations se décomposent en deux dislocations basales (Cadoz *et al.*, 1982; Heuer and Castaing, 1984) suivant l'équation V.4. La plus petite longueur du vecteur de Burgers des dislocations basales (0,475 nm) est bien en accord avec la prédominance du glissement basal à haute température.

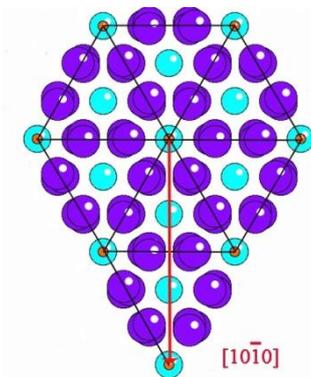
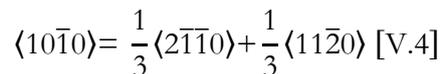
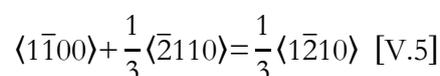


Figure V. 18 – Projection de l'alumine alpha suivant l'axe $[0001]$ montrant une dislocation prismatique (Nakamura *et al.*, 2002) (Nakamura *et al.*, 2002).

Enfin, les dislocations $\langle 1\bar{1}00 \rangle$ peuvent réagir avec une dislocation basale le produit de la réaction donnant une autre dislocation basale :



Les **glissements pyramidaux** $\{10\bar{1}1\}\langle 10\bar{1}1\rangle$ (ou $\{\bar{1}012\}\langle \bar{1}101\rangle$ ou $\{2\bar{1}\bar{1}3\}\langle \bar{1}101\rangle$) sont rarement observés car ils sont activés sous forte contrainte ou à très haute température. Le vecteur de Burgers $1/3\langle 10\bar{1}1\rangle$ correspond à un vecteur unitaire de la maille structurale rhomboédrique de l'alumine. Ce type de glissement peut aussi survenir sous de fortes contraintes suite à la réaction entre une dislocation basale et une dislocation prismatique (Lagerlof *et al.*, 1994):

$$\langle 10\bar{1}0\rangle + \frac{1}{3}\langle \bar{1}\bar{1}20\rangle = \frac{1}{3}\langle 10\bar{1}1\rangle + \frac{1}{3}\langle 1\bar{1}0\bar{1}\rangle \quad [\text{V.6}]$$

V.3.1.2. Le grenat

La structure cristallographique du grenat rend difficile la caractérisation des défauts par MET en contraste de diffraction. En effet, le grand paramètre de maille de cette structure entraîne un réseau réciproque très resserré. De ce fait la détermination du vecteur de Burgers des dislocations émises est rendu difficile en conditions deux ondes car plusieurs réflexions très rapprochées peuvent alors être excitées simultanément (Voegelé *et al.*, 1998). En fait, les meilleures images en deux ondes sont obtenues pour les réflexions présentant des distances d'extinction faibles ce qui réduit les réflexions utilisables. Ces difficultés, sont généralement évitées en utilisant d'autres méthodes telles que la Haute Résolution ou le LACBED (Large Angle Convergent Beam Electron Diffraction) qui font l'objet de la majorité des publications relatives à l'étude de ces défauts.

La déformation plastique du grenat n'est observée qu'à haute température ($T > 0,6T_f$). Les dislocations dans le grenat auraient un cœur étendu et non plan rendant le glissement des dislocations très difficile avec des frictions de réseau si la température est trop basse. A haute température, l'activation de la diffusion permet le glissement des dislocations par traînage visqueux du cœur d'où l'observation d'un comportement plastique (Voegelé, 1998).

Trois types de dislocations sont possibles dans les grenats déformés en fluage en compression : $1/2\langle 111\rangle$, $\langle 100\rangle$ et $\langle 110\rangle$ dont les longueurs des vecteurs sont réunis dans le tableau V.12. Le vecteur de Burgers $1/2\langle 111\rangle$, vecteur de translation le plus court dans la structure grenat, est le plus communément observé aussi bien dans le YAG que dans les grenats silicates ou germanate (Cordier *et al.*, 1996; Garem *et al.*, 1982; Karato *et al.*, 1994). Les dislocations $\langle 100\rangle$ ont été aussi observées dans une moindre mesure associées à des réactions de jonction . Les dislocations $\langle 110\rangle$ sont observées seulement à basse température et à très forte contrainte (Garem *et al.*, 1985; Voegelé, 1998).

| Vecteur de Burgers | Longueur (nm) |
|---------------------------|----------------------|
| $1/2\langle 111\rangle$ | 1,038 |
| $\langle 100\rangle$ | 1,201 |
| $\langle 110\rangle$ | 1,698 |

Tableau V. 12 – vecteurs de Burgers dans le YAG.

La grande taille des vecteurs de Burgers conduit à des phénomènes de dissociation qui permettent de diminuer l'énergie du cœur (Cordier *et al.*, 1996). Plusieurs dissociations de dislocations qui n'affectent pas le sous réseau cationique octaédrique sont possibles (Rabier *et al.*, 1976).

Pour la déformation du grenat ($Y_3Al_5O_{12}$, $Gd_3Ga_5O_{12}$, ...) selon $\langle 001 \rangle$ à haute température, le système de glissement prédominant est $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle\{110\}$ (Garem *et al.*, 1982; Karato *et al.*, 1995; Rabier and Garem, 1984). L'interaction entre ces dislocations peut conduire à la formation de dislocations $\langle 100 \rangle$ suivant la réaction (Rabier *et al.*, 1976) :

$$\frac{1}{2}[111] + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = [001] \quad [V.7]$$

Le glissement $\langle 001 \rangle\{100\}$ a été observé sur du grenat germanate à basse température (950°C) sous une pression hydrostatique de 1,5 GPa sollicité selon l'axe $\langle 111 \rangle$ et n'apparaît pas à haute température. L'activation de ce système de glissement est attribuée aux forces de Peierls très élevées à basse température (Garem *et al.*, 1985).

V.3.1.3. La pérovskite

Les dislocations dans la pérovskite orthorhombique présentent une grande variété de vecteurs de Burgers en comparaison avec les pérovskites de structure cubique, où seules les dislocations $\langle 100 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ sont activées. Cette grande variété provient de la perte de l'équivalence des trois directions simples du réseau (Z. C. Wang *et al.*, 1999). Elles sont souvent décrites en utilisant une maille pseudo cubique dérivée de la maille orthorhombique selon les matrices de transformation rappelées dans l'annexe 3. Ainsi, les vecteurs et plans ayant la mention « pc » correspondent à la description pseudo-cubique tandis que la mention « ortho » correspond à la maille orthorhombique (symétrie $Pnma$). Deux systèmes de glissement sont majoritairement observés : $\langle 110 \rangle\{1\bar{1}0\}_{pc}$ est activé dès la température ambiante et $\langle 001 \rangle\{100\}_{pc}$ est activé à haute température (Cordier *et al.*, 2004). Deux autres systèmes de glissement ont été proposés : $\frac{1}{2}[110](001)_{pc}$ et $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](112)_{pc}$ (Z. C. Wang *et al.*, 1999). La correspondance entre les deux systèmes figure en tableau V.13.

| Pseudo-cubique | Orthorhombique $Pnma$ |
|---|--|
| $\langle 110 \rangle\{1\bar{1}0\}_{pc}$ | $\langle 11\bar{1} \rangle\{1\bar{2}\bar{1}\}$ |
| $\langle 001 \rangle\{100\}_{pc}$ | $\langle 101 \rangle\{10\bar{1}\}$ |
| $\frac{1}{2}[110](001)_{pc}$ | $[100](010)$ |
| $\frac{1}{2}[1\bar{1}0](112)_{pc}$ | $[001](120)$ |

Tableau V. 13 – correspondance des systèmes de glissement entre la description pseudo-cubique dans la littérature et la description orthorhombique $Pnma$ de la maille pérovskite.

- De nombreux défauts ont été observés dans la pérovskite $YAlO_3$ (Z. C. Wang *et al.*, 1999). Ces défauts, dont les vecteurs de Burgers ont été convertis en $Pnma$ pour les besoins de ce mémoire (*cf.* annexe 3), sont listés ci-dessous :
- des dislocations isolées avec un vecteur de Burgers du type $[100]$, $[010]$ et $[001]$;
- des réseaux de dislocations tels que $[100] + [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = [01\bar{1}]$;
- des boucles de dislocations avec un vecteur de Burgers $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$;
- des fautes d'empilement dans le plan $(\bar{1}01)$ associés à des dislocations partielles issues de dissociations par montée $[\bar{1}01] = \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$;
- des macles parallèles au plan (101) .

Les normes des vecteurs de Burgers sont indiquées en tableau V.14.

| Vecteur de Burgers | Longueur (nm) |
|-----------------------|---------------|
| $\langle 100 \rangle$ | 0,52912 |
| $\langle 010 \rangle$ | 0,7474 |
| $\langle 001 \rangle$ | 0,52904 |
| $\langle 101 \rangle$ | 0,748 |
| $\langle 110 \rangle$ | 0,916 |
| $\langle 111 \rangle$ | 1,058 |

Tableau V. 14 – vecteurs de Burgers dans la pérovskite (structure $Pnma$).

V.3.1.4. La zirconite

Dans le cas des monocristaux de zirconite stabilisée sous forme cubique par de l'yttrium, le taux de substitution a un effet marqué sur la vitesse de déformation. Lorsque la proportion en yttrine augmente de 9,4%_{mol} à 21%_{mol}, la vitesse de déformation diminue d'un ordre de grandeur (Gomez-Garcia *et al.*, 1997). D'après les taux de substitution déterminés dans le chapitre III, voisins de 17-18%_{mol}, les conditions sont favorables pour obtenir une vitesse de déformation de la zirconite parmi les plus basses (environ 10^{-6} s^{-1}). La déformation plastique de la zirconite met en jeu le mouvement de dislocations de vecteur de Burgers $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ de 0,365 nm de longueur. La plupart des investigations ont été menées sur de la zirconite déformée en compression selon un axe de type $\langle 112 \rangle$ conduisant à l'observation de trois systèmes de glissement : le système primaire $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{001\}$ et deux systèmes secondaires $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{110\}$ et $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle\{111\}$ (Messerschmidt *et al.*, 1997). La déformation selon l'axe $\langle 001 \rangle$ à 1400°C permet de supprimer le glissement dans les plans du cube $\{001\}$ et donc d'activer les deux autres systèmes (Baufeld *et al.*, 1998; Tikhonovsky, 2001). En dessous de 1450°C la déformation fait intervenir le glissement dévié et la montée de dislocations tandis qu'au-delà de 1450°C, la montée devient prédominante (Martinez-Fernandez *et al.*, 1990). Plusieurs types de défauts ont pu être observés tels que des dislocations coin isolées droites ou courbes, des boucles, des dipôles et des réseaux de dislocations $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$ (Cheong *et al.*, 1989; Gallardo-López *et al.*, 2003).

V.3.2. Mécanismes de déformation des eutectiques à 1450°C sous 100 MPa

Les différents mécanismes de déformation ont été étudiés en Microscopie Electronique en Transmission sur des lames minces dont la normale correspond à la direction de compression (qui est également la direction de solidification du barreau d'origine). Les composites étudiés sont les ternaires alumine – grenat – zirconite AEZ 65/16/19 et AYZ 65/16/19 présentant les directions de croissance $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ pour l'alumine et $\langle 001 \rangle$ pour le grenat et la zirconite. L'objectif est de mettre en évidence une différence éventuelle dans les mécanismes de déformation entre les deux composites.

Les essais de fluage en compression à 1 450°C et 100 MPa correspondent au mécanisme à « basse température » et « basse contrainte » contrôlée par la diffusion avec une énergie d'activation d'environ 400 kJ.mol⁻¹ (Perriere, 2008).

Les défauts majoritairement observés sont des défauts plans dans l'alumine (micro-macles ou fautes d'empilement). Ces défauts plans peuvent relier directement deux nodules de zirconite comme le montre la figure V.19 ou être situés au milieu de la matrice d'alumine et bordés par des

dislocations partielles à proximité d'interfaces alumine – zircon. C'est le cas du défaut présenté en figure V.20 de plan $(1\bar{2}10)$ et bordé par des dislocations partielles $1/3[1\bar{1}00]$.

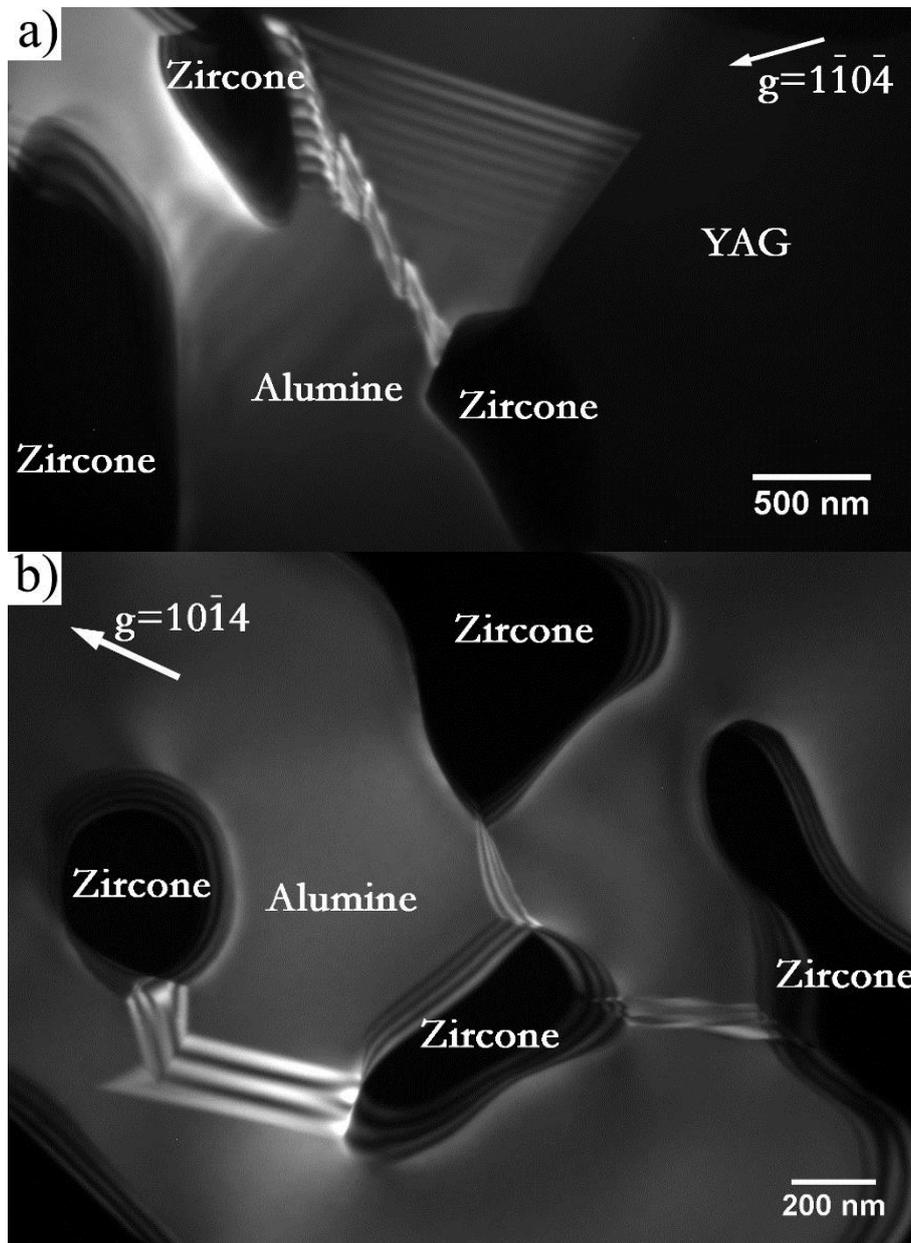


Figure V. 19 – Micrographie en champs sombre montrant des défauts plan reliant des interfaces alumine – zircon (a : eutectique AYZ 65/16/19 ; b : AEZ 65/16/19 solidifiés FIM).

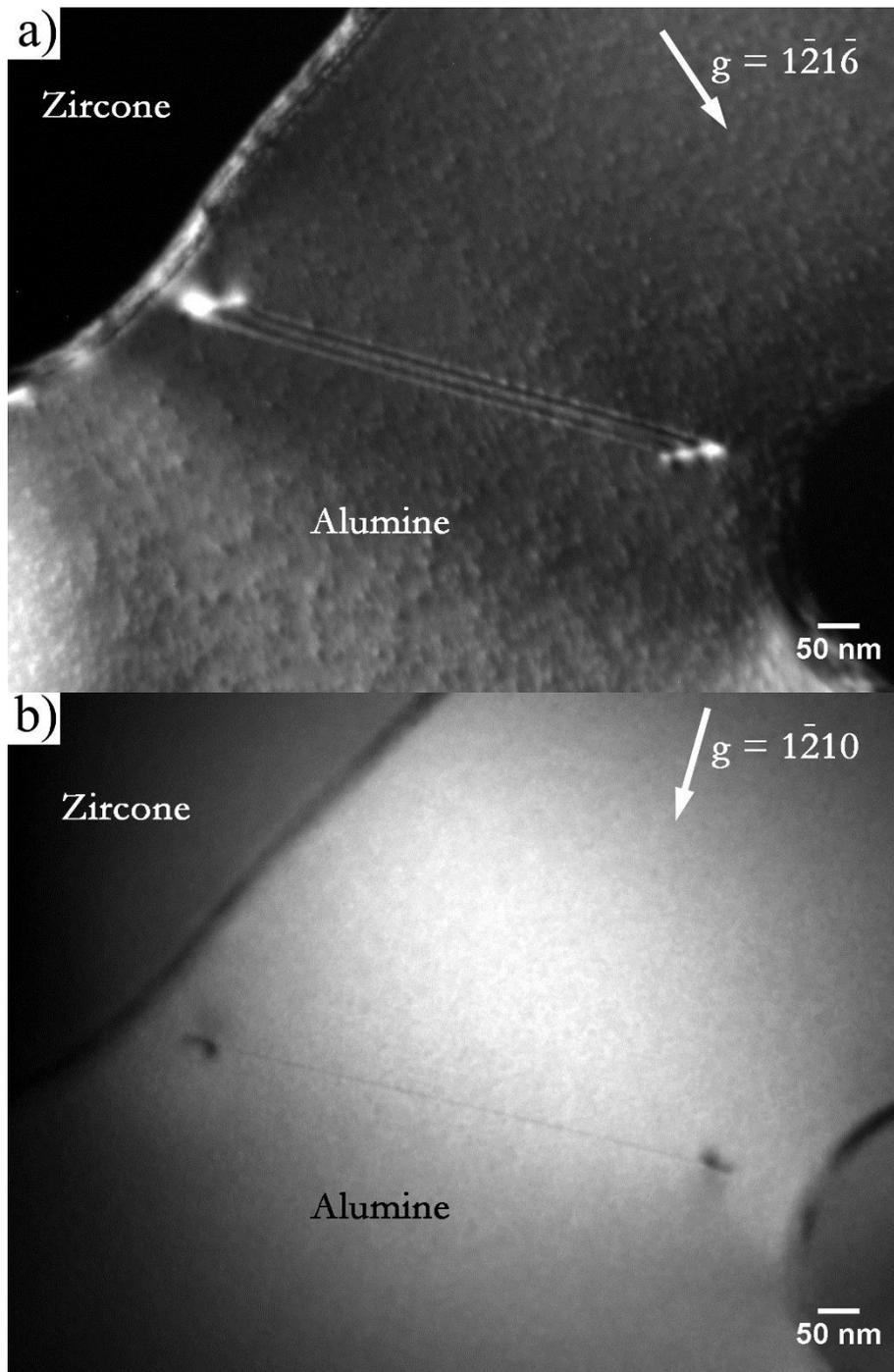


Figure V. 20 – (a) micrographie en champs sombre d'un défaut incliné dans le plan $(1\bar{2}10)$ de l'alumine bordé par deux dislocations partielles $b = 1/3[1\bar{1}00]$; (b) défaut parallèle au faisceau électronique (AYZ 65/16/19 solidifié au FIM).

Ce type de défaut est également présent dans le composite AYZ 65/16/19 solidifié par EFG à 6 mm/h. Sur la figure V.21-a deux défauts plans perpendiculaires dans l'alumine relient deux nodules de zirconie. Le défaut proche de la verticale est parallèle au plan basal de l'alumine (figure V.21-b) et celui proche de l'horizontale est parallèle au plan $(1\bar{2}10)$ (figure V.21-c).

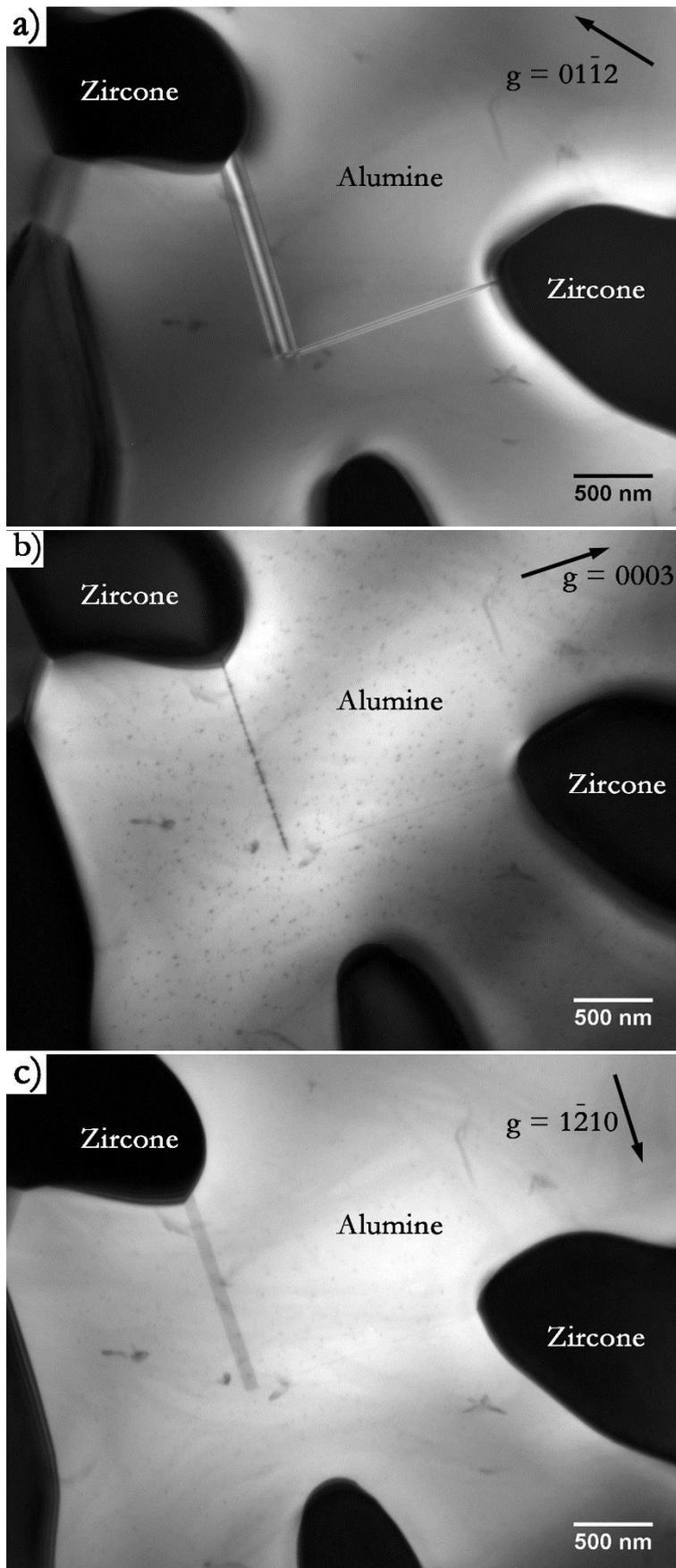


Figure V. 21 – (a) micrographie en champ clair de défauts plans dans l'alumine dans le composite AYZ 65/16/19 solidifié par EFG ; (b) défaut parallèle au plan basal parallèle au faisceau électronique ; (c) défaut parallèle au plan $(1\bar{2}10)$ parallèle au faisceau électronique.

Quelques dislocations isolées et boucles de dislocation sont également observées. Les boucles figure V.22-a présentent un vecteur de Burgers $1/3[10\bar{1}0]$ en condition d'extinction pour les vecteurs de diffraction $\bar{1}2\bar{1}\bar{6}$ (figure V.22-b) et $\bar{1}2\bar{1}0$ (figure V.22-c). La boucle du bas est visible entièrement ce qui signifie qu'elle est contenue dans un plan proche du plan de la lame, en l'occurrence ici le plan $(11\bar{2}0)$, alors que les deux autres boucles sont coupées et donc contenues dans un plan très incliné par rapport au plan de la lame. L'image V.22-d montre enfin que celles-ci contiennent plusieurs petites boucles. Ces nouvelles boucles ont été formées sous le faisceau électronique, ce qui montre la sensibilité de l'alumine à l'irradiation.

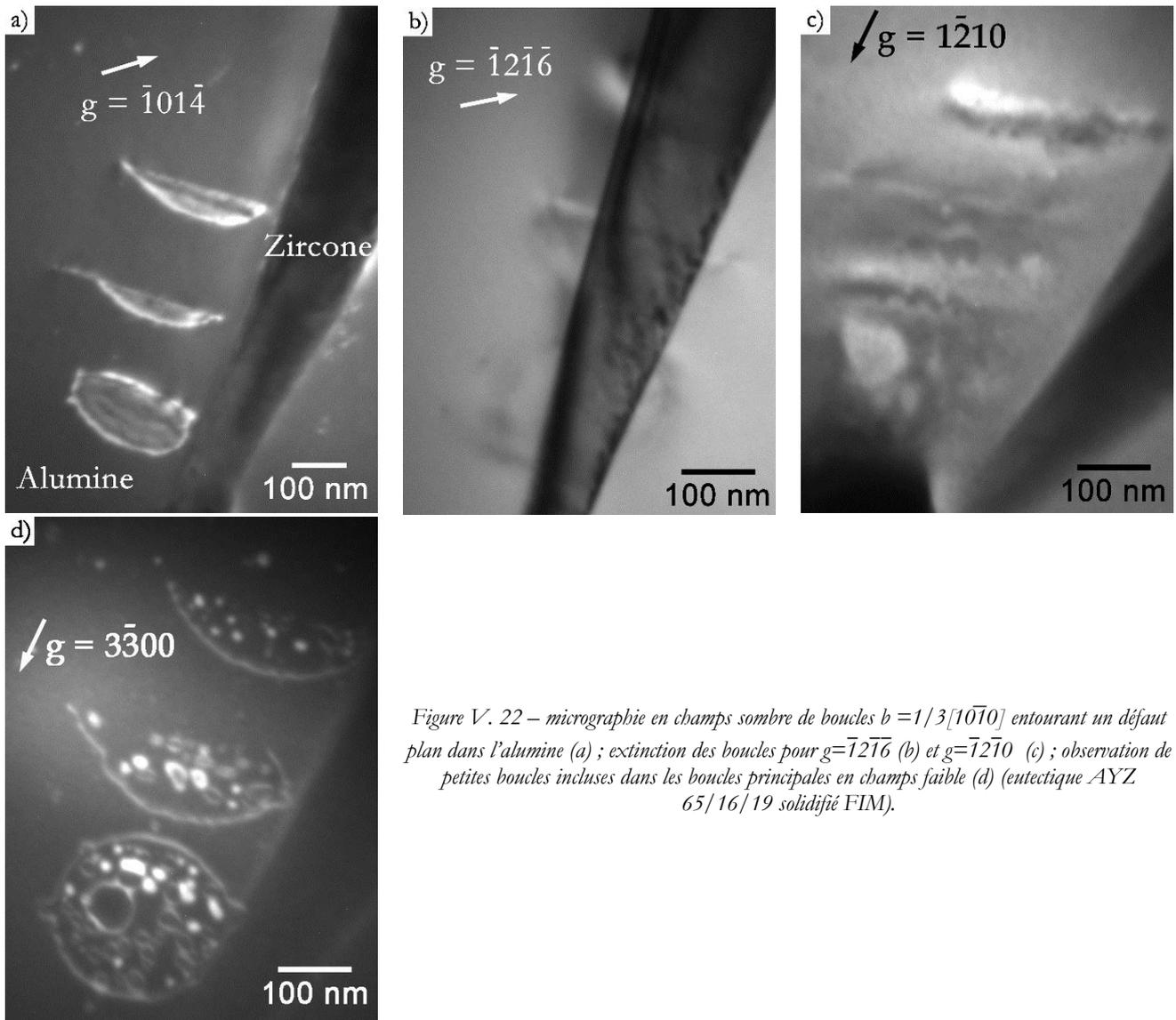


Figure V. 22 – micrographie en champs sombre de boucles $b = 1/3[10\bar{1}0]$ entourant un défaut plan dans l'alumine (a) ; extinction des boucles pour $g = \bar{1}2\bar{1}\bar{6}$ (b) et $g = \bar{1}2\bar{1}0$ (c) ; observation de petites boucles incluses dans les boucles principales en champs faible (d) (eutectique AYZ 65/16/19 solidifié FIM).

Un réseau de dislocations coin, dont la ligne est $[\bar{1}2\bar{1}0]$, contenues dans le plan $(10\bar{1}\bar{2})$ est présenté en figure V.23-a. Il s'agit ici d'un cas très particulier puisque le vecteur de Burgers de ces dislocations est $1/3[20\bar{2}\bar{1}]$ avec un contraste symétrique, caractéristique de $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$, par exemple pour les vecteurs de diffraction $2\bar{1}\bar{1}\bar{6}$ (figure V.23-b) et $10\bar{1}4$ (figure V.23-c). Cette configuration résulte d'un processus de montée et ce type de dislocation a été très rarement observé (Snow and Heuer, 1973).

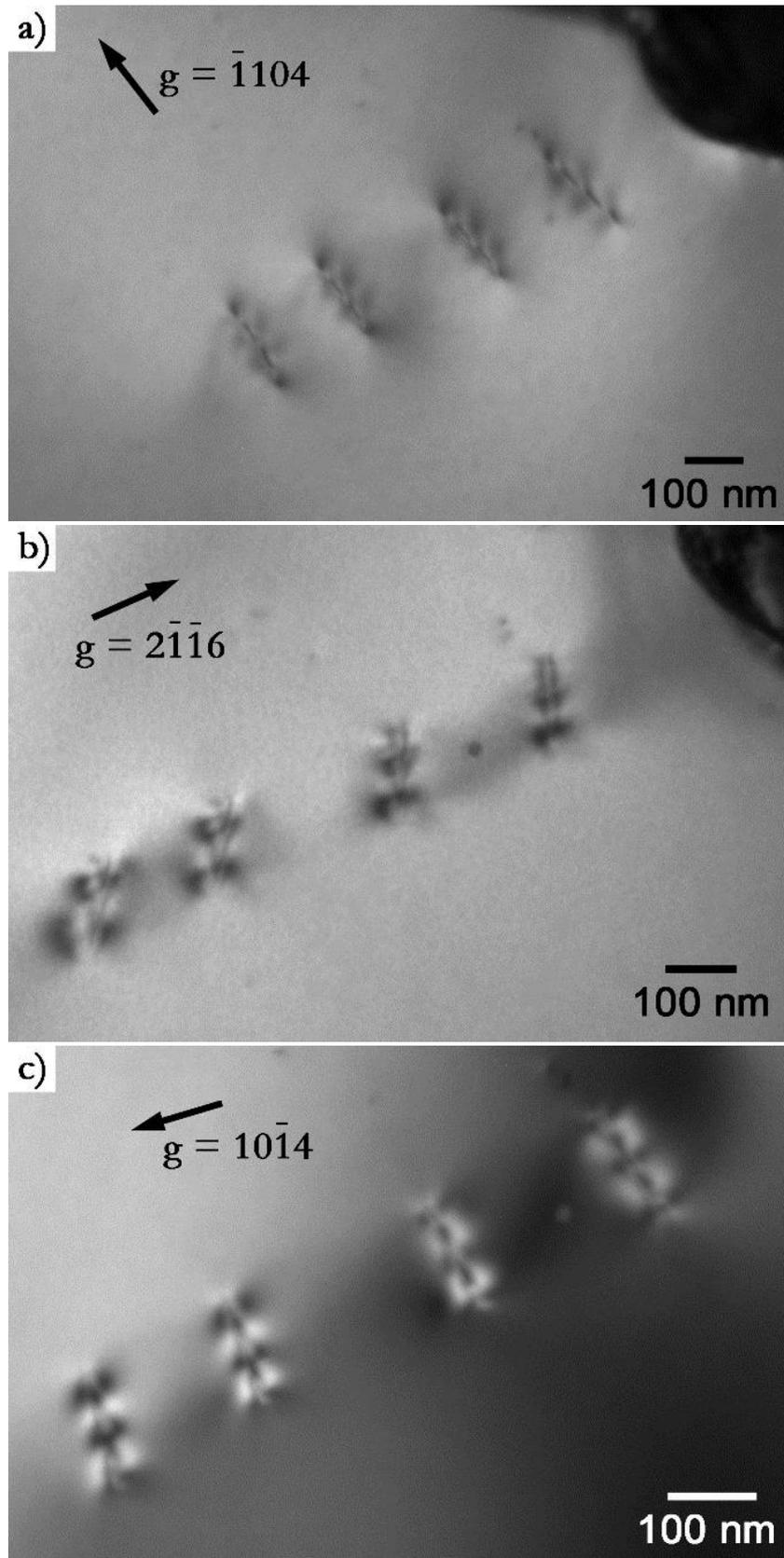


Figure V. 23 – (a) micrographies en champs clair présentant un alignement de dislocations coin de vecteur de Burgers $1/3[20\bar{2}\bar{1}]$ contenus dans le plan $(10\bar{1}\bar{2})$; contraste symétrique pour $g=2\bar{1}\bar{1}6$ (b) et $g=10\bar{1}4$ (c) (composite AYZ 65/16/19 solidifié au FIM).

La phase grenat contient de nombreux précipités de zircon (cf. figure V.24), ce qui témoigne de l'existence de processus de diffusion du zirconium pendant la déformation. Aucune dislocation n'a été mise en évidence.

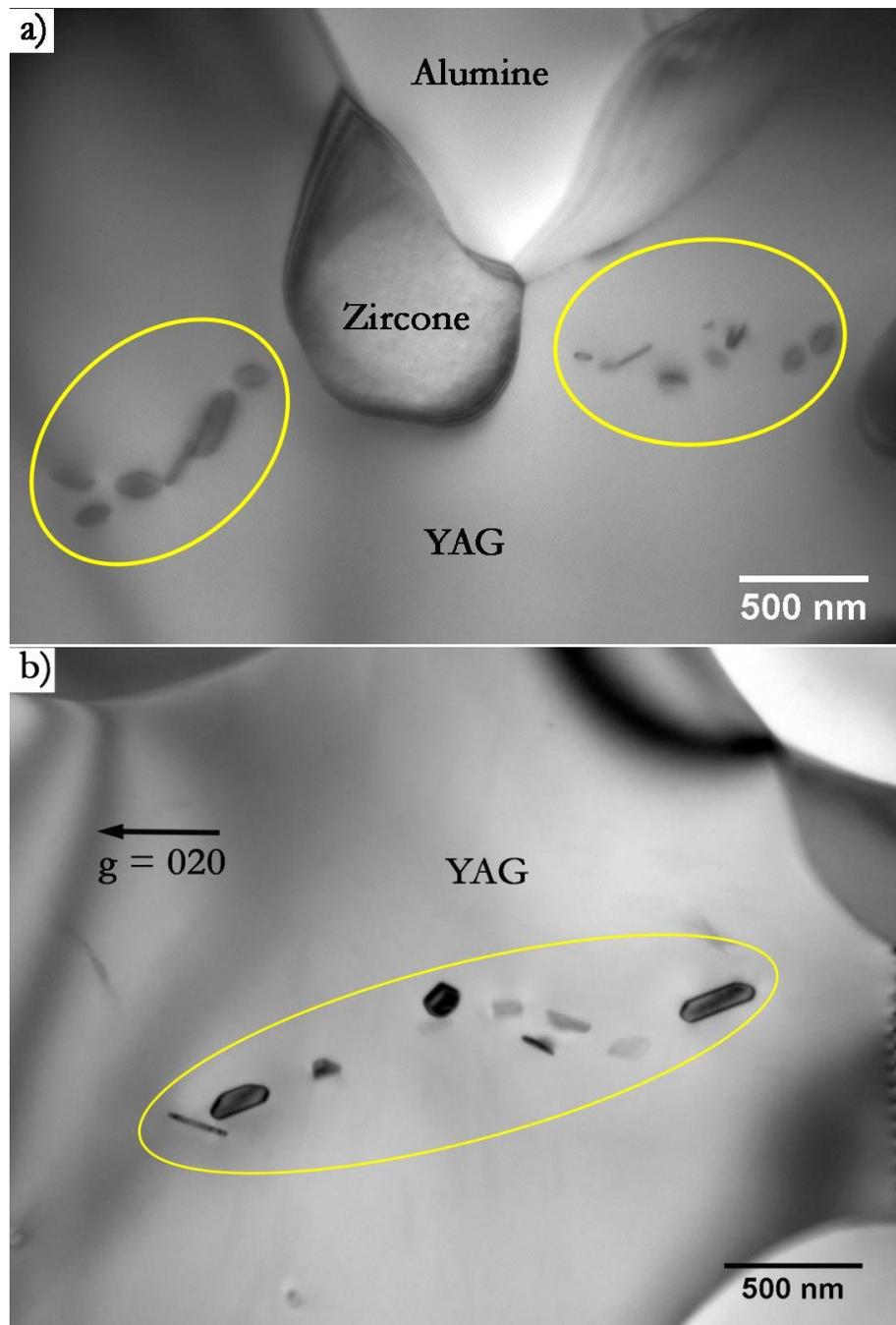


Figure V. 24 – micrographie en champs clair de précipités de zircon (ellipses jaunes) dans la phase YAG dans le composite AYZ 65/16/19 solidifié au FIM (a) et par EFG (b).

Enfin, dans la zircon, quelques dislocations contenues dans un défaut plan ont pu être observées comme l'illustre la figure V.25.

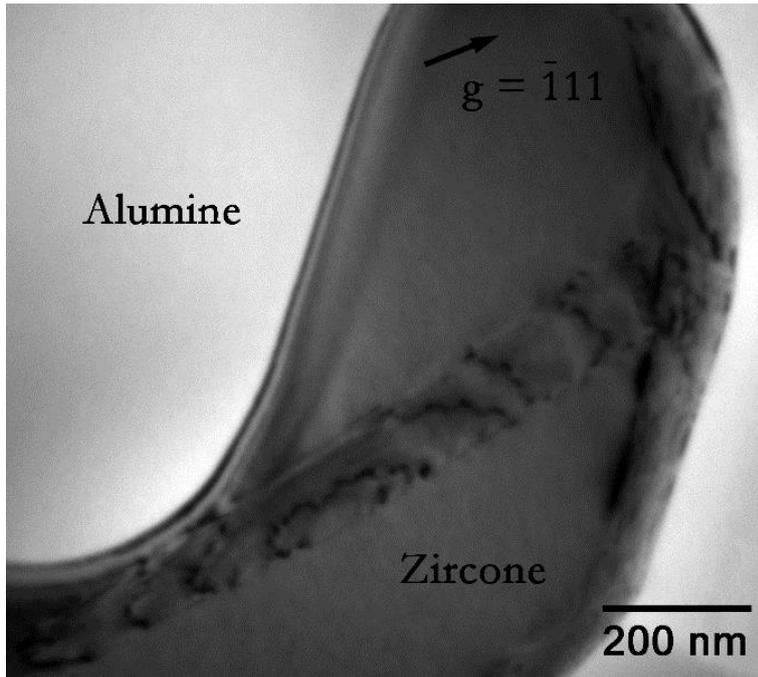


Figure V. 25 – micrographie en champs clair montrant des dislocations contenues dans un défaut plan.

V.3.3. Mécanismes de déformation des eutectiques à 1450°C sous 200 MPa

Dans cette partie sont étudiés les mécanismes de déformation activés à 1450°C sous 200 MPa ; conditions pour lesquelles le mouvement de dislocations est activé. Dans cette partie, les vecteurs de Burgers ont différentes désignations indiquées dans le tableau V.15.

| Alumine | Pérovskite | Zircone |
|-----------------------------|-------------------------|--|
| $A_A=1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ | $A_P = 1/2 [\bar{1}11]$ | $A_Z= 1/2 [101]$ $B_Z=1/2 [011]$ $C_Z=1/2 [1\bar{1}0]$ |
| $B_A=1/3[1\bar{2}10]$ | $B_P = 1/2 [10\bar{1}]$ | |
| $C_A=1/3[11\bar{2}0]$ | $C_P = 1/2 [11\bar{1}]$ | |
| $D_A=1/3[01\bar{1}\bar{1}]$ | $D_P = 1/2 [101]$ | |
| $E_A=1/3[10\bar{1}1]$ | $E_P = 1/2 [0\bar{1}0]$ | |
| $F_A=1/3[1\bar{1}0\bar{1}]$ | $F_P = 1/2 [1\bar{1}1]$ | |

Tableau V. 15 – dénomination des différents vecteurs de Burgers

V.3.3.1. Eutectiques alumine – grenat – zircone

V.3.3.1.1. Eutectiques solidifiés au four à image

Sous une contrainte de 200 MPa, une activité de dislocations est observée dans les trois phases dans les composites élaborés au four à image (figure V.26). Le composite Al_2O_3 –ErAG– ZrO_2 présente une densité de dislocations plus importante en accord avec une vitesse et un taux de déformation plus élevés.

La figure V.27 met en évidence le rôle des interfaces en tant que sources de dislocations probablement corrélé au fort niveau de contrainte localisé en ces endroits.

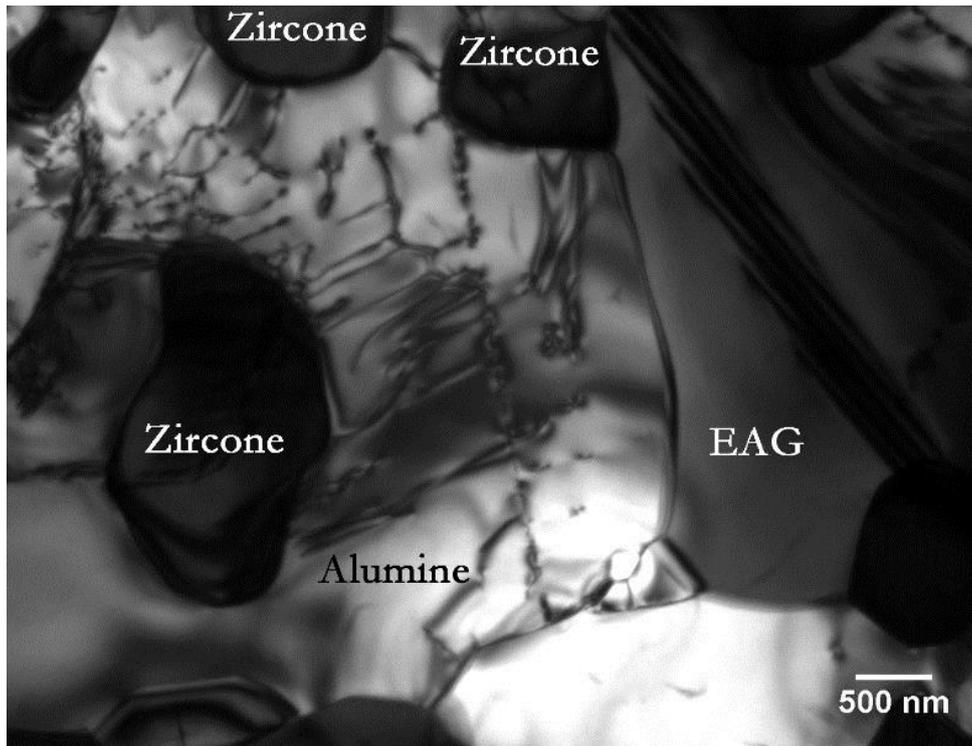


Figure V. 26 – micrographie en champs clair montrant des dislocations dans les trois phases du composite AEZ 65/16/19.

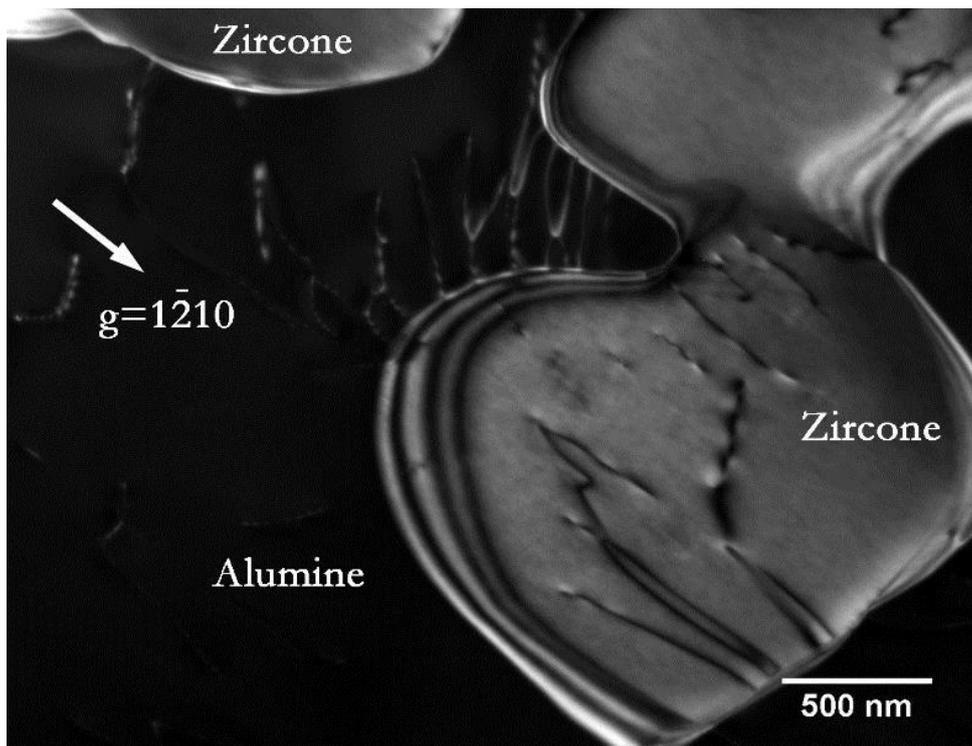


Figure V. 27 – micrographie en champs sombre montrant des dislocations dans les phases alumine et zircone semblant provenir des interfaces (composite AEZ 65/16/19).

Il existe de grandes hétérogénéités de densité de dislocations, en particulier concernant l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ErAG-ZrO}_2$ comme le montre la figure V.28 avec pour la phase alumine, une densité de dislocations particulièrement importante dans les zones étroites (cf. figure V.29). Il faut une contrainte très élevée pour pouvoir courber les dislocations et leur permettre de franchir ces zones étroites.



Figure V. 28 – micrographie en champs clair montrant l'hétérogénéité de la densité de dislocation dans la phase alumine du composite AEZ 65/16/19.

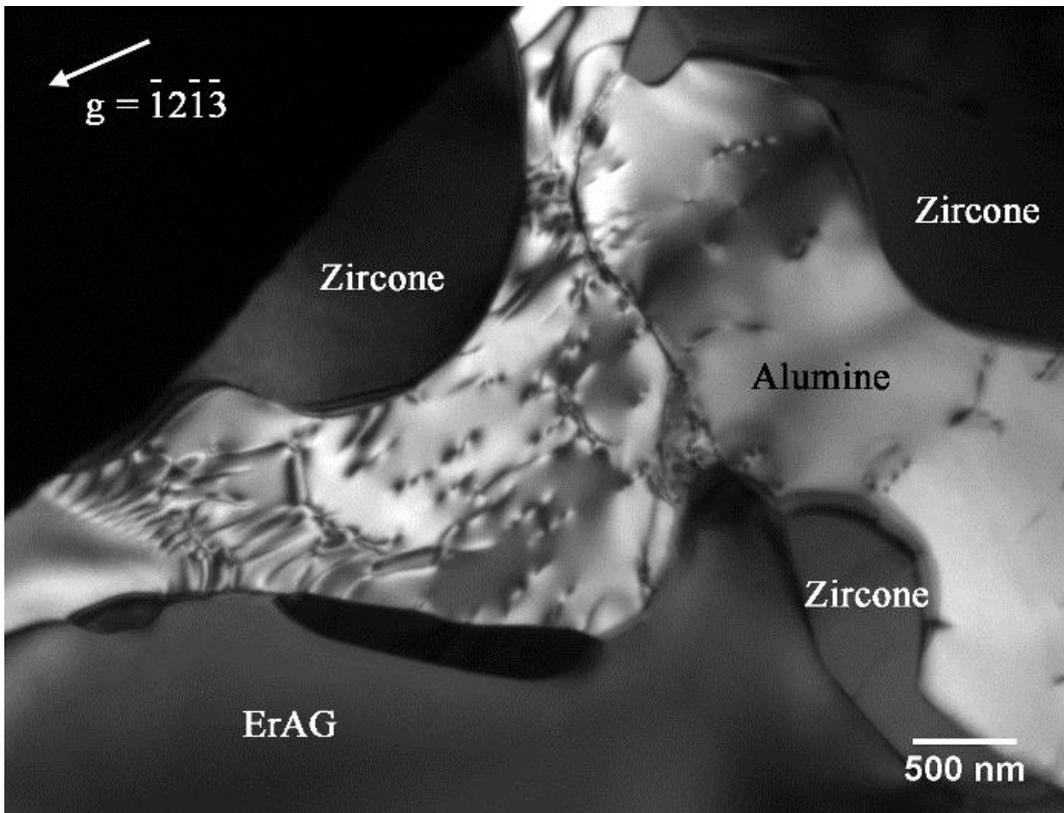


Figure V. 29 – micrographie en champs sombre montrant la concentration de dislocations dans une zone étroite de l'alumine du composite AEZ 65/16/19.

Défauts dans la phase alumine

Dans le composite solidifié $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$, l'alumine présente des dislocations isolées ou arrangées en réseaux. La lame ayant été découpée perpendiculairement à la direction $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, les plans (0001) de l'alumine sont perpendiculaires à la lame ce qui ne facilite pas l'observation de glissement basal.

La figure V.30 présente un arrangement résultant de l'interaction entre dislocations basales. Les vecteurs de Burgers et quelques angles entre ces vecteurs et les lignes de dislocations sont indiqués en tableau V.16. Les dislocations présentées ont un caractère mixte. Les dislocations isolées ont un vecteur de Burgers $A_A = 1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ ou $B_A = 1/3[1\bar{2}10]$ et les deux réseaux de dislocations sont constitués aussi de dislocations A_A, B_A et $C_A = 1/3[11\bar{2}0]$ suivant la réaction :

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] + \frac{1}{3}[1\bar{2}10] = \frac{1}{3}[2\bar{1}\bar{1}0]$$

Les dislocations de vecteur de Burgers A_A sont éteintes pour le vecteur de diffraction $01\bar{1}4$ (cf. figure V.30-b) tandis que les dislocations C_A sont éteintes pour le vecteur de diffraction $\bar{1}10\bar{2}$ (cf. figure V.30-c). Il existe parfois des nœuds où seulement deux dislocations de vecteur de Burgers différents sont en interaction, localisées par les flèches. En ces nœuds, il doit alors exister une troisième dislocation perpendiculaire au plan de la lame (et donc invisible), probablement située dans le plan basal de l'alumine, ayant le vecteur de Burgers manquant afin de compléter l'équation de réaction présentée précédemment.

Seules certaines dislocations sont localisées dans le même plan $2\bar{1}\bar{1}0$ (dislocations avec un astérisque) qui n'est pas un plan de glissement. L'absence de plan de glissement bien défini et le fait que toutes les dislocations des réseaux ne sont pas dans le même plan démontrent un processus de déformation contrôlé par la montée de dislocations. Ceci est en accord avec la valeur de l'exposant de sensibilité à la contrainte entre 2 et 3 obtenue par Perrière (Perrière, 2008) et compatible avec le modèle Nabarro-Climb.

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Vecteur de Burgers \vec{b} | B_A | A_A | C_A | B_A | C_A | A_A | B_A | C_A | A_A | C_A |
| Angle entre \vec{b} et l | x | x | x | 20° | 70° | x | 64° | x | x | 32° |
| Dislocation | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | |
| \vec{b} | B_A | A_A | C_A | B_A | C_A | A_A | B_A | A_A | B_A | |
| Angle entre \vec{b} et l | 54° | 56° | 26° | 65° | x | x | x | x | x | |

Tableau V. 16 – vecteurs de Burgers et angle entre \vec{b} et la ligne de dislocation l pour la figure V.30.

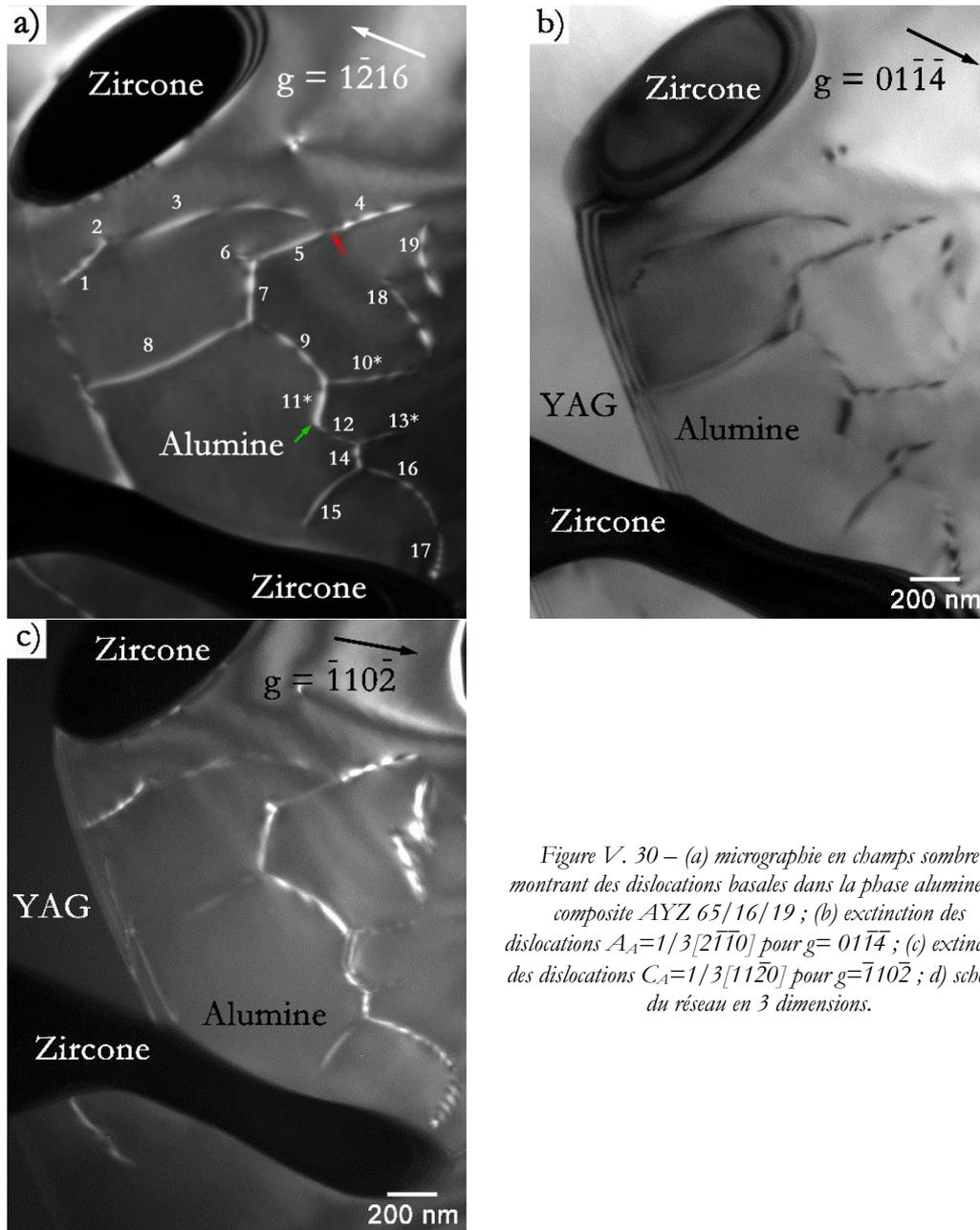


Figure V. 30 – (a) micrographie en champs sombre montrant des dislocations basales dans la phase alumine du composite AYZ 65/16/19 ; (b) extinction des dislocations $A_A=1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$ pour $g=01\bar{1}\bar{4}$; (c) extinction des dislocations $C_A=1/3[1\bar{1}\bar{2}0]$ pour $g=\bar{1}10\bar{2}$; d) schéma du réseau en 3 dimensions.

Des configurations de dislocations similaires sont observées dans le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$. En figure V.31, le réseau est constitué de dislocations basales C_A et rhomboédriques $D_A = 1/3[01\bar{1}\bar{1}]$ (éteintes pour le vecteur de diffraction $1\bar{2}\bar{1}3$ en figure V.31-b) et $E_A = 1/3[10\bar{1}\bar{1}]$ suivant la réaction :

$$\frac{1}{3}[1\bar{1}\bar{2}0] = \frac{1}{3}[01\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{3}[10\bar{1}\bar{1}]$$

La boucle de dislocation C_A est située dans le plan $(10\bar{1}\bar{4})$ soit à 38° du plan basal de l'alumine.

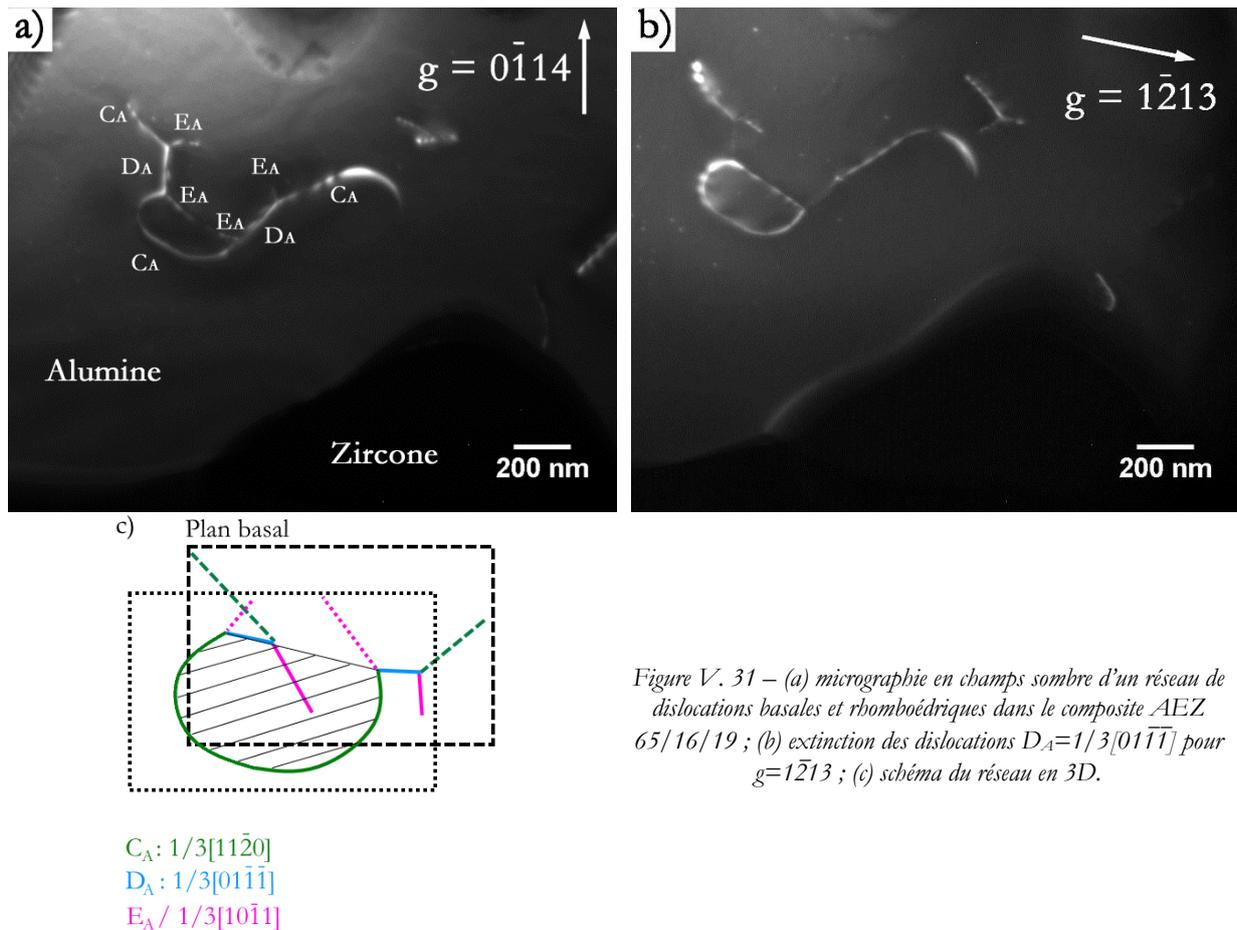


Figure V. 31 – (a) micrographie en champs sombre d'un réseau de dislocations basales et rhomboédriques dans le composite AEZ 65/16/19 ; (b) extinction des dislocations $D_A=1/3[01\bar{1}\bar{1}]$ pour $g=1\bar{2}13$; (c) schéma du réseau en 3D.

A proximité de ce réseau, des dislocations sont présentes dans un joint de macle dont le plan se situe entre les plans $(1\bar{1}00)$ et $(2\bar{1}\bar{1}0)$ de l'alumine (cf. figure V.32-a). Ces dislocations peuvent provenir d'une interaction de dislocations de matrice avec le joint. Les dislocations 2, 4, 6, 8, 12, 15, 25, 28, 30 et 31 ont un vecteur de Burgers $1/3[10\bar{1}0]$ et sont éteintes avec un vecteur de diffraction $g = 1\bar{2}13$ (figure V.32-b). Les autres dislocations ont un vecteur de Burgers $1/3[1\bar{1}00]$ en condition d'extinction pour un vecteur de diffraction $g = 11\bar{2}\bar{6}$ (figure V.32-c). Pour les dislocations 1 à 12 sur la partie droite du joint, il y a une alternance des deux types de dislocations, leur somme conduisant à une dislocation basale $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$. En revanche, les dislocations au milieu du joint sont majoritairement $1/3[1\bar{1}00]$.

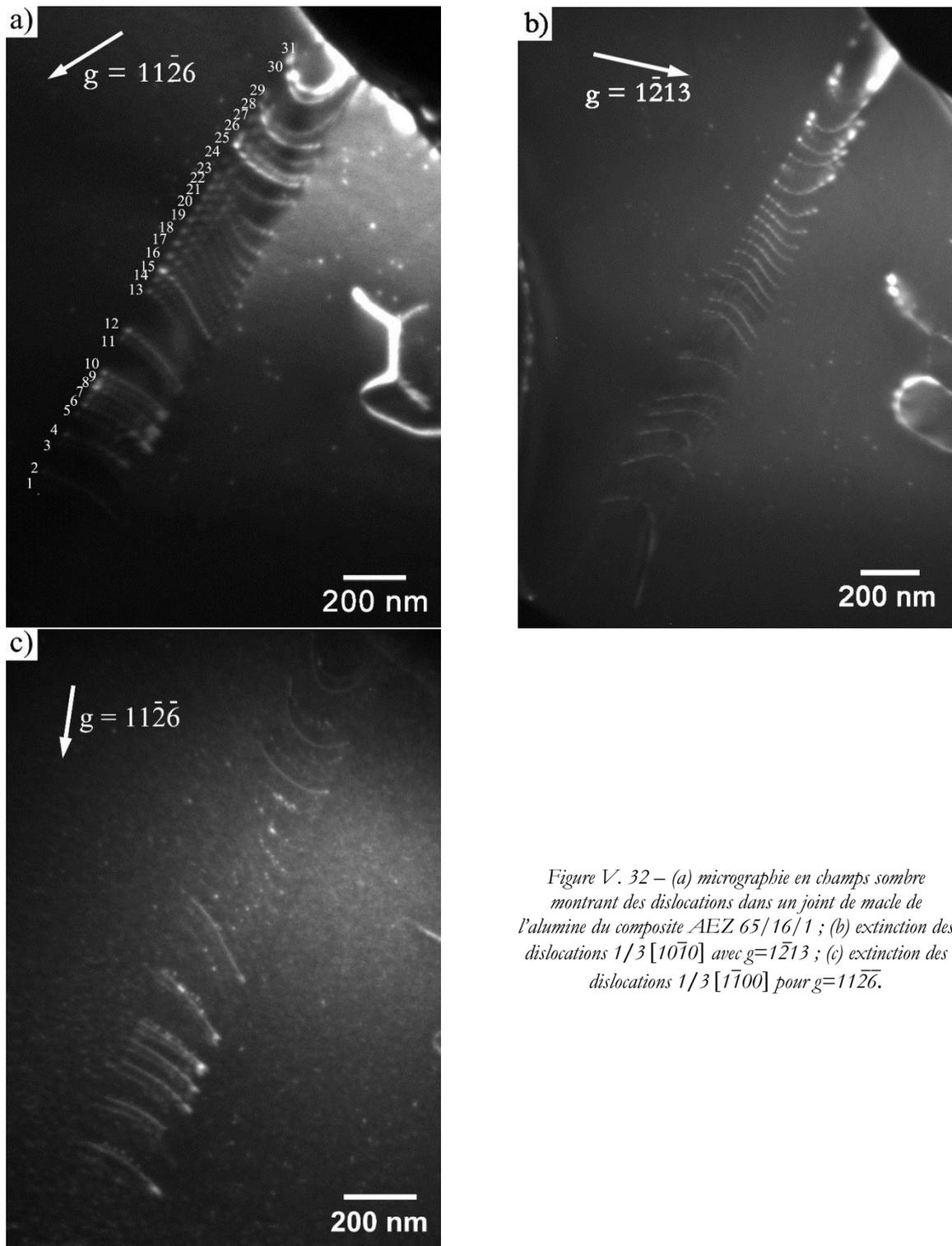


Figure V. 32 – (a) micrographie en champs sombre montrant des dislocations dans un joint de macle de l'alumine du composite AEZ 65/16/1 ; (b) extinction des dislocations $1/3 [10\bar{1}0]$ avec $g=1\bar{2}13$; (c) extinction des dislocations $1/3 [1\bar{1}00]$ pour $g=11\bar{2}\bar{6}$.

Défauts dans la phase de structure grenat

Les phases grenat contiennent des réseaux de dislocations parallèles entre elles et reliées aux interfaces. La figure V.33-a présente un exemple de réseau de dislocations coin de vecteur de Burgers $[010]$, de ligne (100) contenues dans le plan (001) correspondant au plan de la lame. Compte-tenu de l'orientation de cette phase (l'axe $[001]$ est parallèle au faisceau électronique), ce système de glissement ne devrait pas être activé. Son activation est un nouvel élément en faveur

d'une redistribution des contraintes qui sont localement suffisamment élevées pour permettre ce glissement. Dans quelques cas, cette phase contient des dislocations isolées et de nombreux précipités de zirconie comme dans le cas de la figure V.33-b.

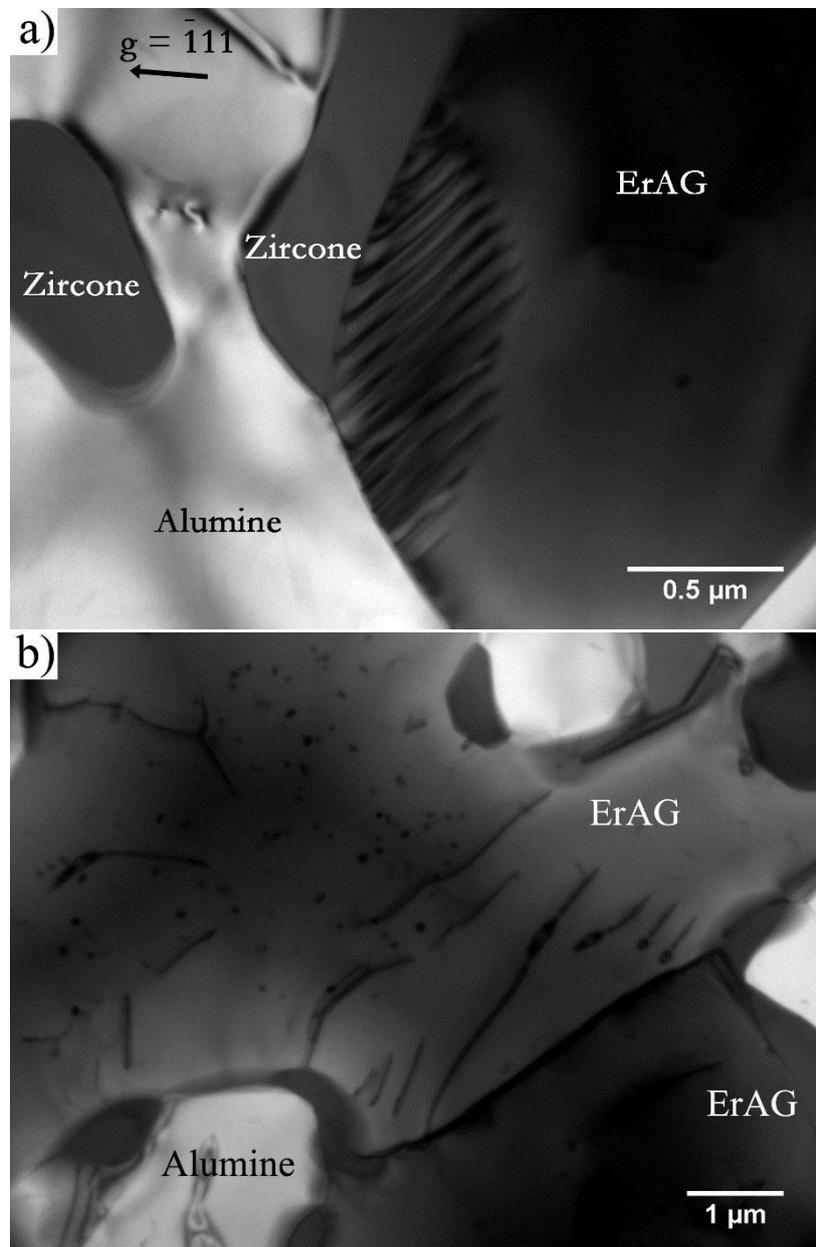


Figure V. 33 – micrographie en champs clair montrant des dislocations dans une phase grenat du composite AYZ 65/16/19 solidifié à 10 mm/h.

Défauts dans la phase zirconie

La phase zirconie dans le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ contient une forte densité de dislocations en comparaison avec le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$. Sur la figure V.34-a, trois types de dislocations sont identifiés. Les vecteurs de Burgers sont : $A_Z = \frac{1}{2}[101]$ (éteintes sur la figure V.34-b pour le vecteur de diffraction $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$), $B_Z = \frac{1}{2}[011]$ et $C_Z = \frac{1}{2}[1\bar{1}0]$. Les dislocations présentent un caractère mixte comme le montre le tableau V.17. Les configurations d'une partie des défauts montre que les systèmes de glissement suivants ont été activés : $[101](\bar{1}\bar{1}\bar{1})$,

[101] $\bar{1}11$), [011](100) et [1 $\bar{1}0$](001). Cependant, dans la majorité des cas les dislocations sont déviées de leur plan de glissement. La zircone ayant été sollicitée selon l'axe [001], les deux derniers systèmes évoqués ne devraient pas apparaître. Ceci témoigne une nouvelle fois de la redistribution des contraintes qui a eu lieu pendant la déformation.

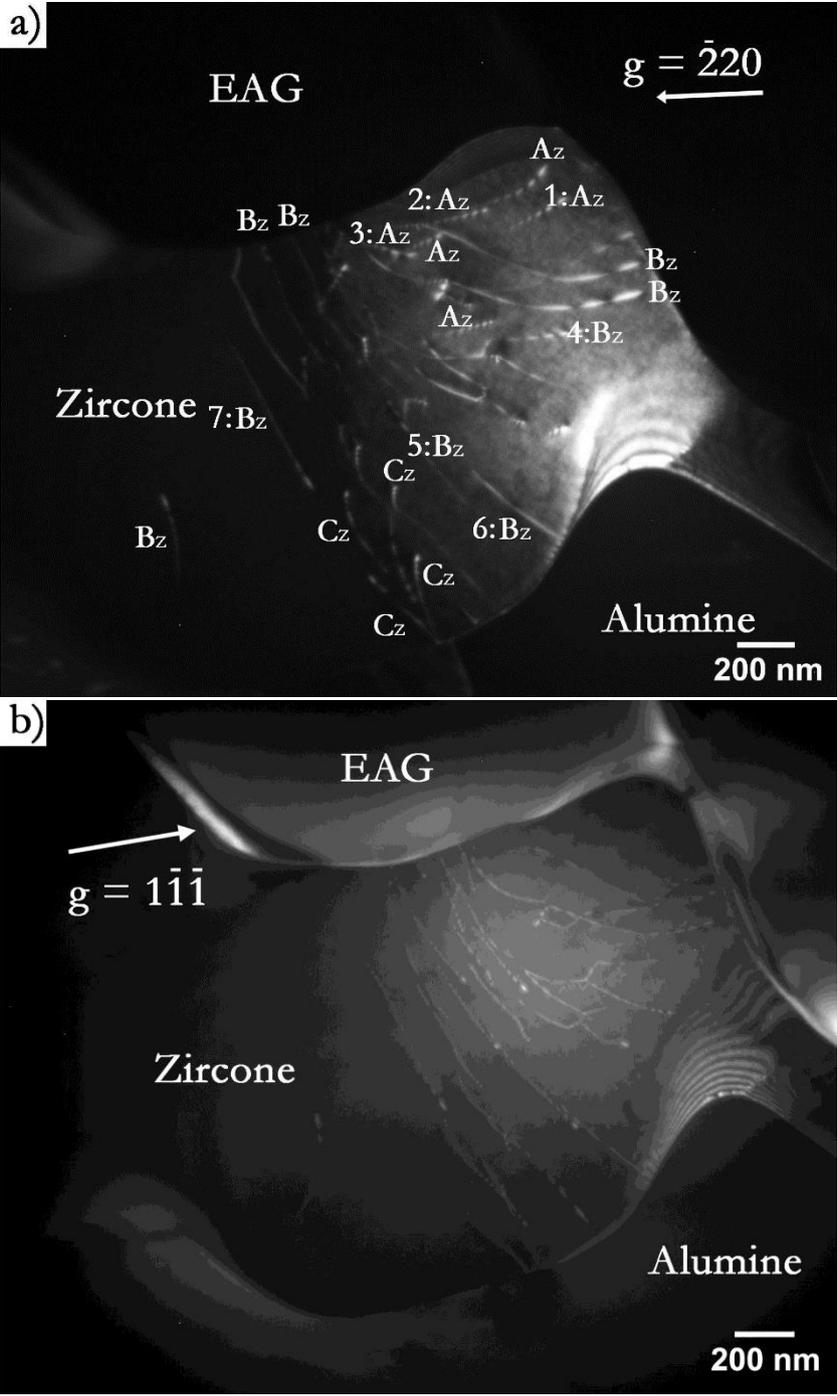


Figure V. 34 – (a) micrographie en champs sombre montrant des dislocations dans une phase zircone du composite AEZ 65/16/19 ;
 b) extinction des dislocations $A_z = \frac{1}{2}[101]$ pour $g=1\bar{1}1$.

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Angle entre \vec{b} et l | 30° | 70° | 40° | 30° | 45° | 56° | 60° |

Tableau V. 17 \vec{b} et la ligne de dislocation l pour la figure V.34.

V.3.3.1.2. Eutectique solidifié par EFG (6 mm/h)

Pour ce mode d'élaboration, un comportement différent est observé pour le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$. Dans le paragraphe précédent, il a été constaté qu'entre les composites eutectiques AYZ 65/16/19 et AEZ 65/16/19 solidifiés au four à image, l'augmentation de la vitesse de solidification s'accompagne d'une augmentation de la densité de dislocations. Or dans le cas du composite AYZ 65/16/19 solidifié par EFG, qui présente une vitesse de déformation intermédiaire, très peu de dislocations ont été observées. Les défauts présents après déformation sont en très grande majorité des défauts plans avec des dislocations partielles dans l'alumine à proximité des interfaces alumine – zircon (cf. figure V.35-a). La figure V.35-b montre la présence de quelques dislocations isolées dans l'alumine. Ainsi, le comportement microscopique de ce matériau se rapproche du comportement à 1 450°C sous une contrainte de 100 MPa.

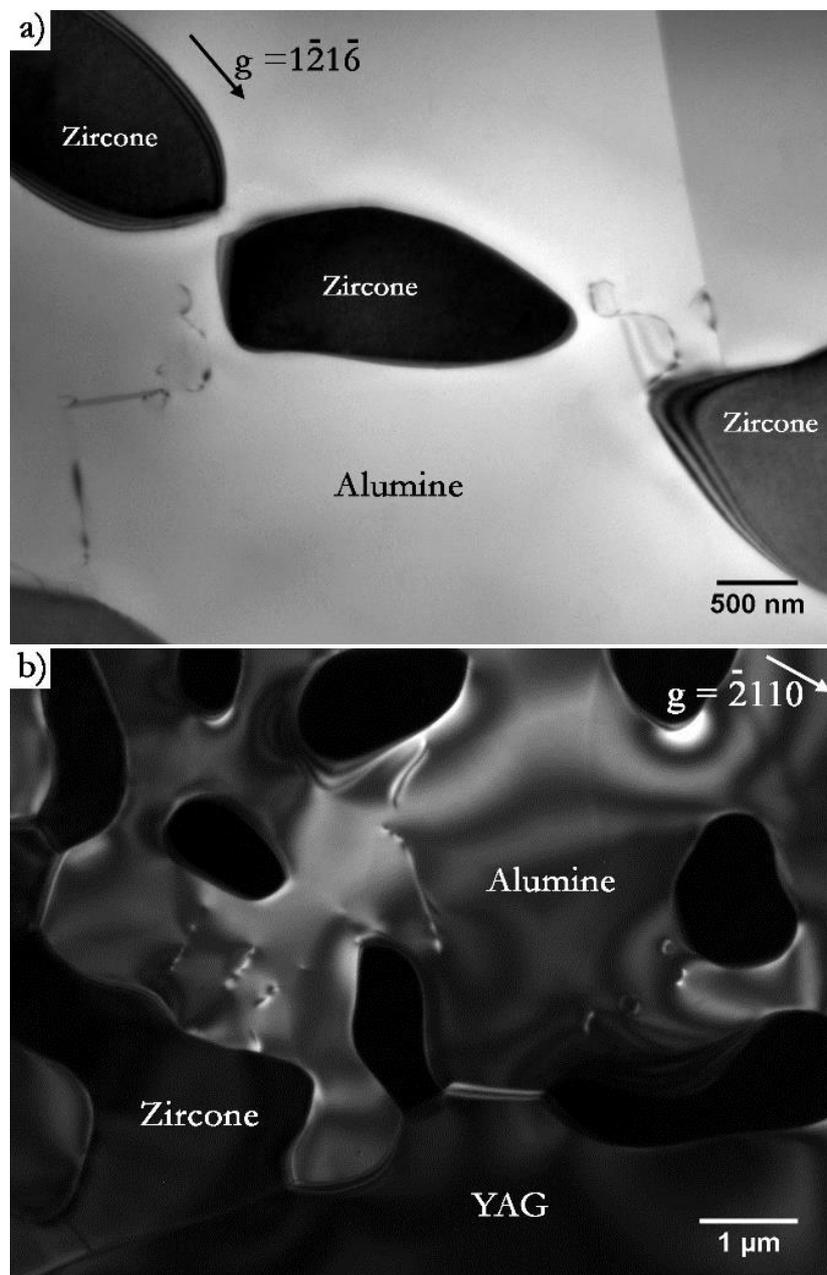


Figure V. 35 – (a) micrographie en champs clair de défauts plans dans la phase alumine ; (b) micrographie en champs sombre de dislocations isolées (eutectique solidifié par EFG à 6 mm/h).

Deux hypothèses peuvent être émises pour expliquer ce changement de comportement : soit l'éprouvette déformée présentait intrinsèquement un défaut (fissure, porosité, ...) qui n'a pas été détecté lors de sa fabrication, soit ce composite se déforme selon un mécanisme différent de celui des composites solidifiés au four à image. Une faible proportion de dislocations a été constatée sur deux éprouvettes différentes déformées dans les mêmes conditions, ce qui pourrait valider plutôt la seconde hypothèse. Par ailleurs, dans le paragraphe III.2.4.2, il a été évoqué la possibilité d'un changement de mécanisme de déformation en lien avec une sous-stœchiométrie en oxygène de ces matériaux solidifiés par EFG. Les observations faites ici semblent confirmer cette hypothèse.

V.3.3.2. Eutectique alumine – pérovskite – zircon

Défauts dans la phase alumine

La déformation de la phase alumine présente les mêmes caractéristiques que celle des eutectiques contenant une phase grenat. La figure V.36-a montre la présence d'un réseau de dislocations formé d'une dislocation basale B_A et de deux dislocations rhomboédriques D_A et $F_A = 1/3[1\bar{1}0\bar{1}]$. Deux dislocations isolées sont visibles de vecteur de Burgers basal C_A et rhomboédrique D_A . La figure V.36-b montre l'extinction des dislocations F_A pour le vecteur de diffraction $11\bar{2}0$. Les angles entre le vecteur de Burgers de chaque dislocation et leur ligne indiqués en tableau V.18 montre qu'elles ont toutes un caractère mixte à l'exception de la première dislocation du réseau qui est coin.

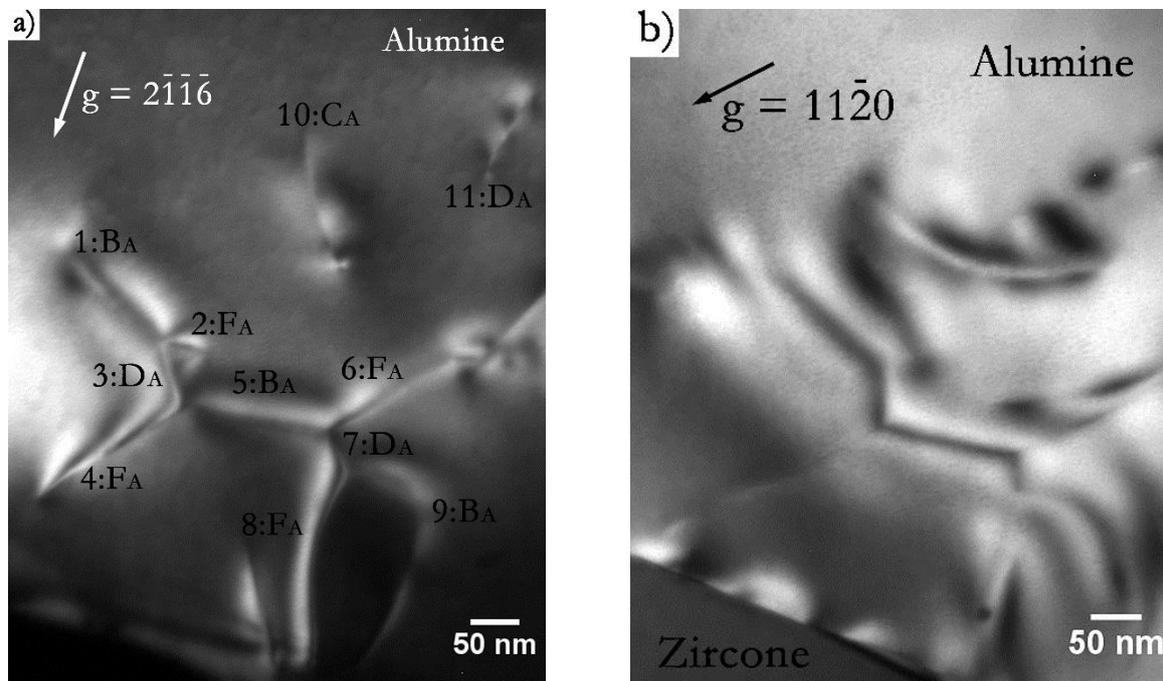


Figure V. 36 – (a) micrographie en champs sombre d'un réseau de dislocations basales et rhomboédriques dans la phase alumine du composite ASZ 55/20/25 ; (b) extinction des dislocations $F_A=1/3[1\bar{1}0\bar{1}]$ pour $g=11\bar{2}0$.

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|----|-----|
| Angle entre \vec{b} et l | 90° | 30° | 45° | 46° | 55° | 46° | 48° | 48° | X | x | 70° |

Tableau V. 18 – angles entre le vecteur de Burgers \vec{b} et la ligne l des dislocations de la figure V.36.

La figure V.37-a présente le cas de deux réseaux de dislocations. Un premier réseau (à gauche sur l'image) est constitué d'une dislocation basale de vecteur de Burgers C_A et deux dislocations rhomboédriques de vecteur de Burgers D_A et E_A . Un second réseau est également présent sur la droite avec 5 dislocations basales et rhomboédriques de vecteur de Burgers B_A , C_A , D_A et E_A clairement visibles. Sur cette image, qui a été réalisée avec le vecteur de diffraction $(10\bar{1}0)$, les dislocations de vecteur de Burgers B_A ont un contraste symétrique. Les dislocations de vecteur de Burgers C_A sont invisibles pour le vecteur de diffraction $(\bar{1}104)$ comme le montre la figure V.37-b. Une sixième dislocation très petite de vecteur de Burgers E_A , donc très inclinée dans la lame, peut être observée (flèche orange). Ainsi, il existe deux réactions possibles entre cette petite dislocation et une des deux dislocations B_A :

$$\frac{1}{3}[1\bar{2}10] + \frac{1}{3}[10\bar{1}1] = \frac{1}{3}[2\bar{2}01]$$

$$\frac{1}{3}[1\bar{2}10] + \frac{1}{3}[02\bar{2}1] = \frac{1}{3}[10\bar{1}1]$$

Par conséquent, ce réseau contient une septième dislocation de vecteur de Burgers $1/3 [2\bar{2}01]$ ou $1/3 [02\bar{2}1]$ perpendiculaire au plan de la lame. Ainsi, ce réseau de dislocations vu en 2 dimensions serait comme schématisé en figure V.37-c.

Les deux dislocations de vecteur de Burgers $C_A = 1/3[11\bar{2}0]$ rattachées à l'interface alumine – zircon et situées en haut de l'image sont purement coin avec une ligne de direction $[0001]$, donc perpendiculaire au plan basal alors que les autres présentent un caractère mixte comme le montre le tableau V.19. Comme dans les cas précédents, les dislocations ne sont pas localisées dans le même plan, ce qui traduit un phénomène de montée. Ces images montrent également que les zones étroites d'alumine bordées de zircon sont des lieux de blocage des dislocations (flèche rouge).

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|------------------------------|-----|-----|-----|---|-----|---|-----|-----|---|-----|
| Angle entre \vec{b} et l | 60° | 60° | 90° | X | 90° | X | 80° | 64° | x | 90° |

Tableau V. 19 – angles entre le vecteur de Burgers \vec{b} et la ligne l des dislocations de la figure V.37.

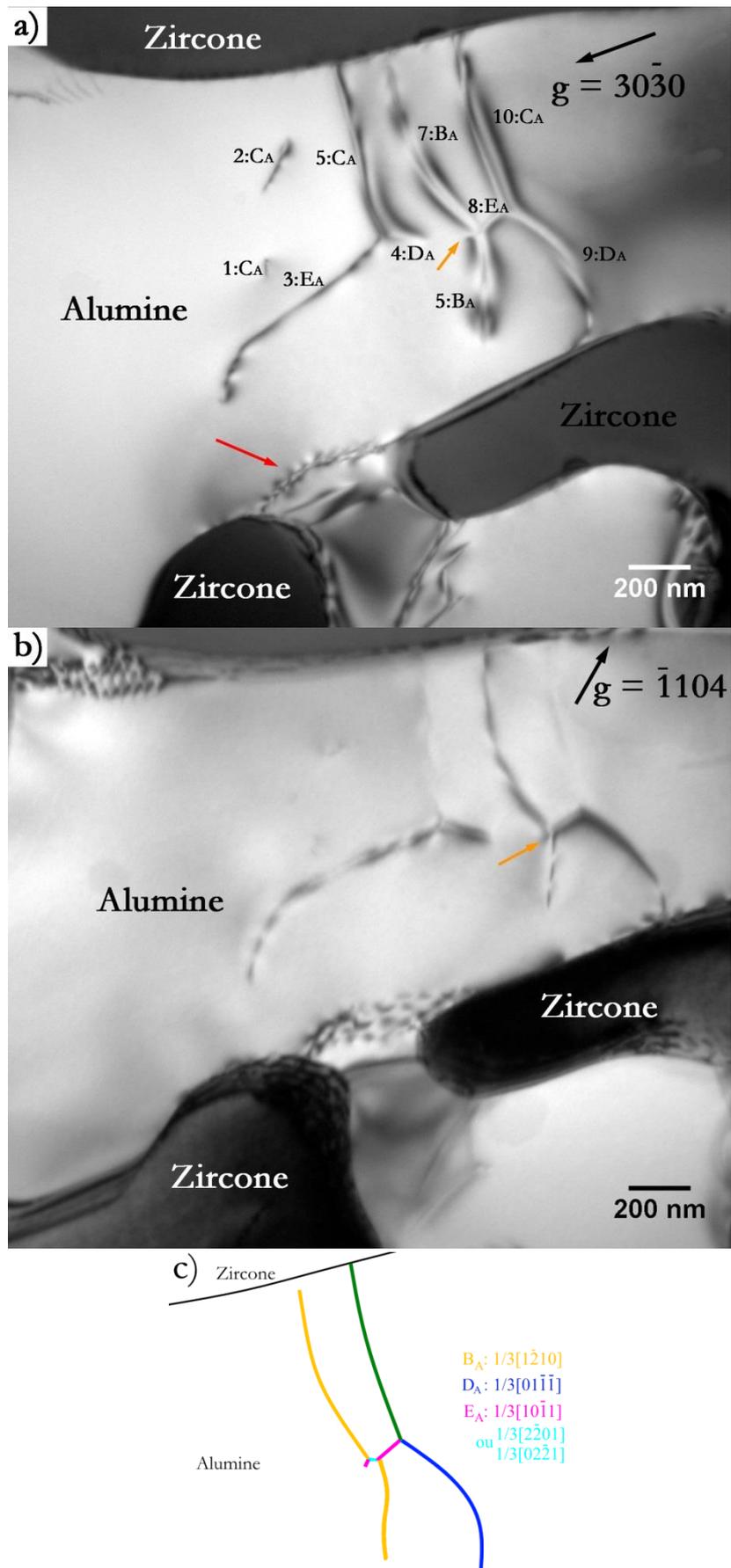


Figure V. 37 – (a) micrographie en champs clair de deux réseaux de dislocations dans la phase alumine du composite ASZ 55/20/25 ; (b) extinction des dislocations $C_A = 1/3[1\bar{1}\bar{2}0]$; (c) schématisation du réseau.

La figure V.38 montre un réseau de dislocations basales de vecteur de Burgers A_A , B_A et C_A . Dans le cas présent, les lignes des dislocations B_A et C_A ne sont pas simples. Les deux dislocations C_A sont majoritairement coin avec un angle de 100° avec leur vecteur de Burgers. La boucle de dislocation A_A est située dans le plan $(\bar{2}110)$ ce qui n'est pas le cas des autres dislocations.

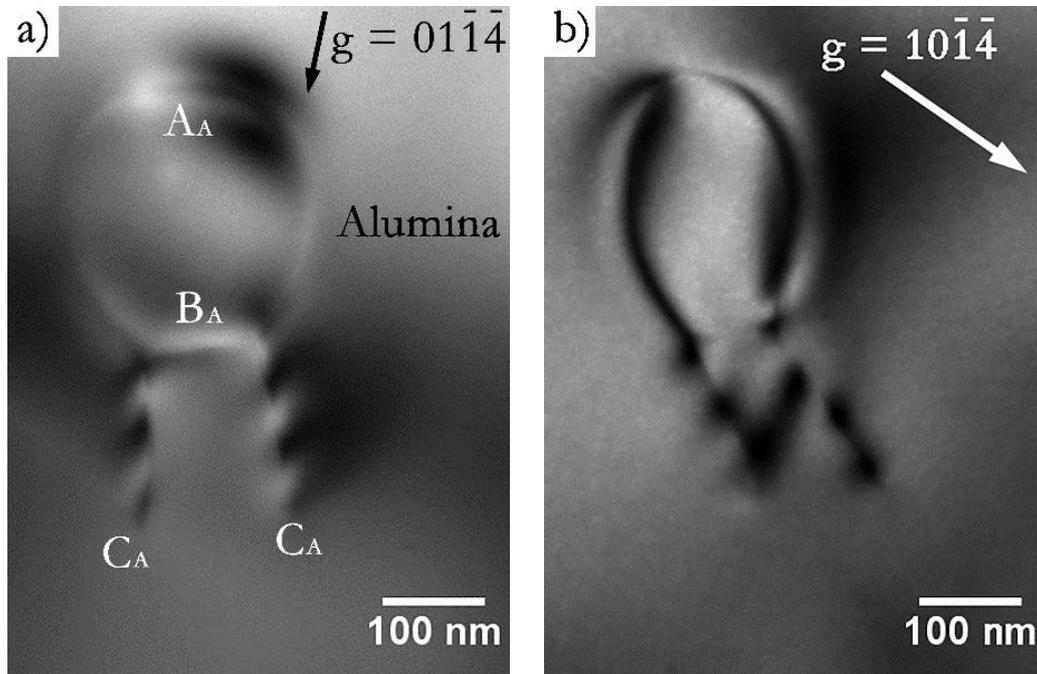


Figure V. 38 – (a) micrographie en champs sombre d'un réseau de dislocations basales dans la phase alumine du composite ASZ 55/20/25 avec extinction de la dislocation $1/3[2\bar{1}\bar{1}0]$; (b) extinction de la dislocation $B_A = 1/3[1\bar{2}\bar{1}0]$.

Enfin, de nombreuses boucles parfaites ont été observées dans l'alumine comme celle présentée en figure V.39 de vecteur de Burgers $1/3[1\bar{2}\bar{1}0]$ et contenue dans un plan proche $(\bar{1}2\bar{1}0)$. Cette boucle est donc de type prismatique.

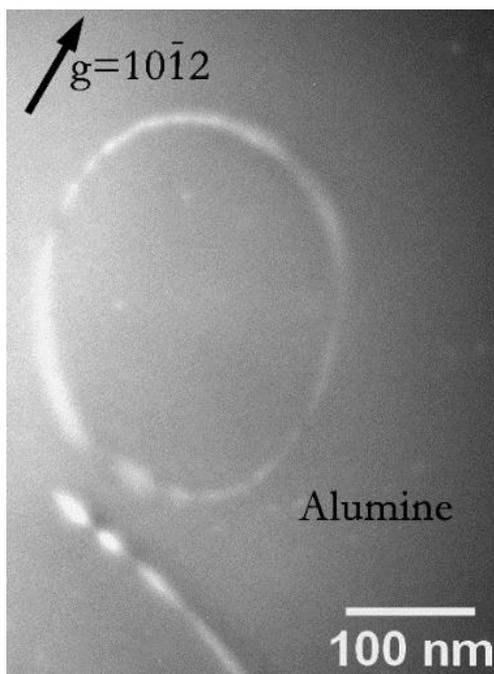


Figure V. 39 – (a) micrographie en champs faible d'une boucle de dislocation $b = 1/3[1\bar{2}\bar{1}0]$ dans la phase alumine du composite ASZ 55/20/25.

Défauts dans la phase de structure pérovskite

Différents types de dislocations sont observées dans la phase pérovskite. Les dislocations peuvent être très droites ou sinueuses (cf. figure V.40). Les dislocations sont souvent très longues, signifiant qu'elles sont contenues dans le plan de la lame. C'est le cas des dislocations présentées en figure V.41 qui sont contenues dans le plan $(\bar{1}2\bar{1})$.

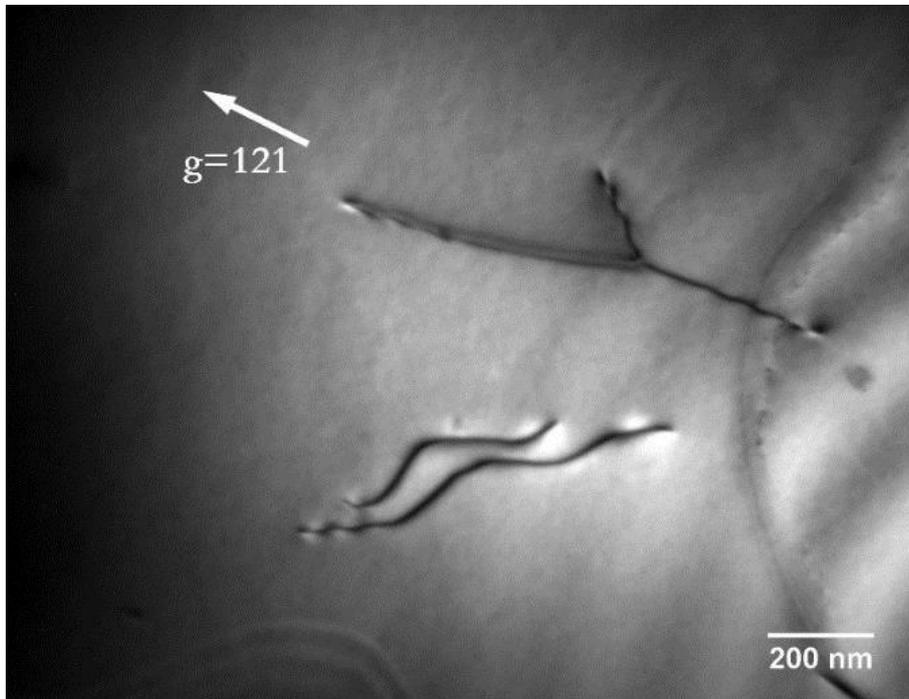


Figure V. 40 – micrographie en champs sombre montrant des dislocations droites et sinueuses dans la phase pérovskite du composite ASZ 55/20/25.

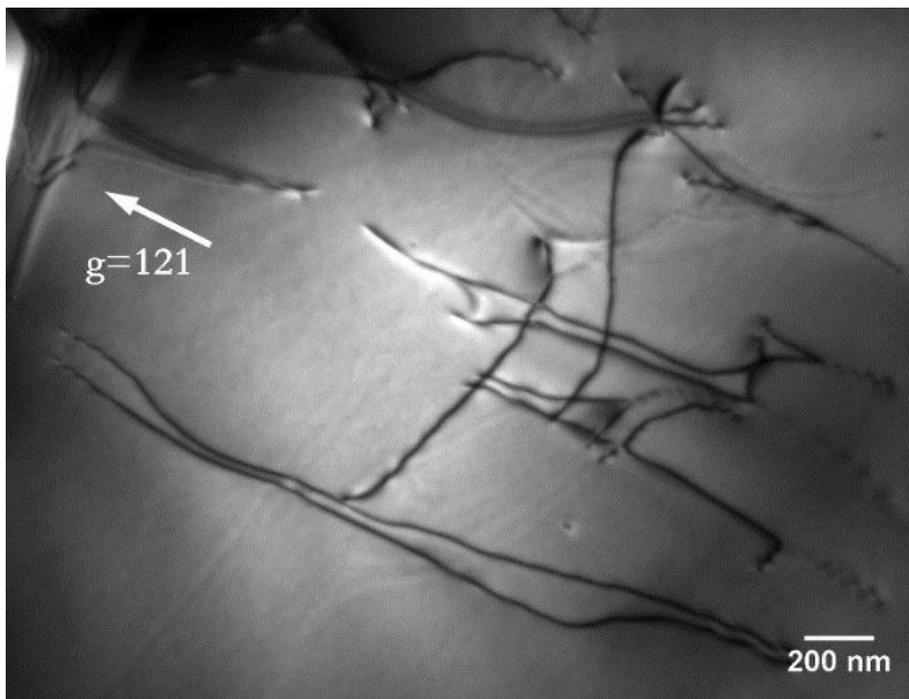


Figure V. 41 – micrographie en champs sombre de dislocations contenues dans le plan de la lame dans la phase pérovskite du composite ASZ 55/20/25.

Sur la figure V.40, des dislocations sont associées à des défauts plans étendus de contraste faible. Ces dislocations sont très probablement dissociées avec les vecteurs de Burgers partiels :

- $A_P = \frac{1}{2} [\bar{1}11]$ (éteint pour $g=\bar{1}\bar{2}1$, cf. figure V.42-b) ;
- $B_P = \frac{1}{2} [10\bar{1}]$;
- $C_P = \frac{1}{2} [11\bar{1}]$.

En se basant sur le tableau V.20, à l'exception de la 5^{ème} dislocation qui possède un caractère mixte, les dislocations A_P sont majoritairement vis tandis que la dislocation B_P est coin. La dislocation C_P est pratiquement perpendiculaire à l'axe de tilt X du porte-objet, celle-ci devient alors trop petite en inclinant le porte-objet ne rendant pas possible la détermination de sa ligne.

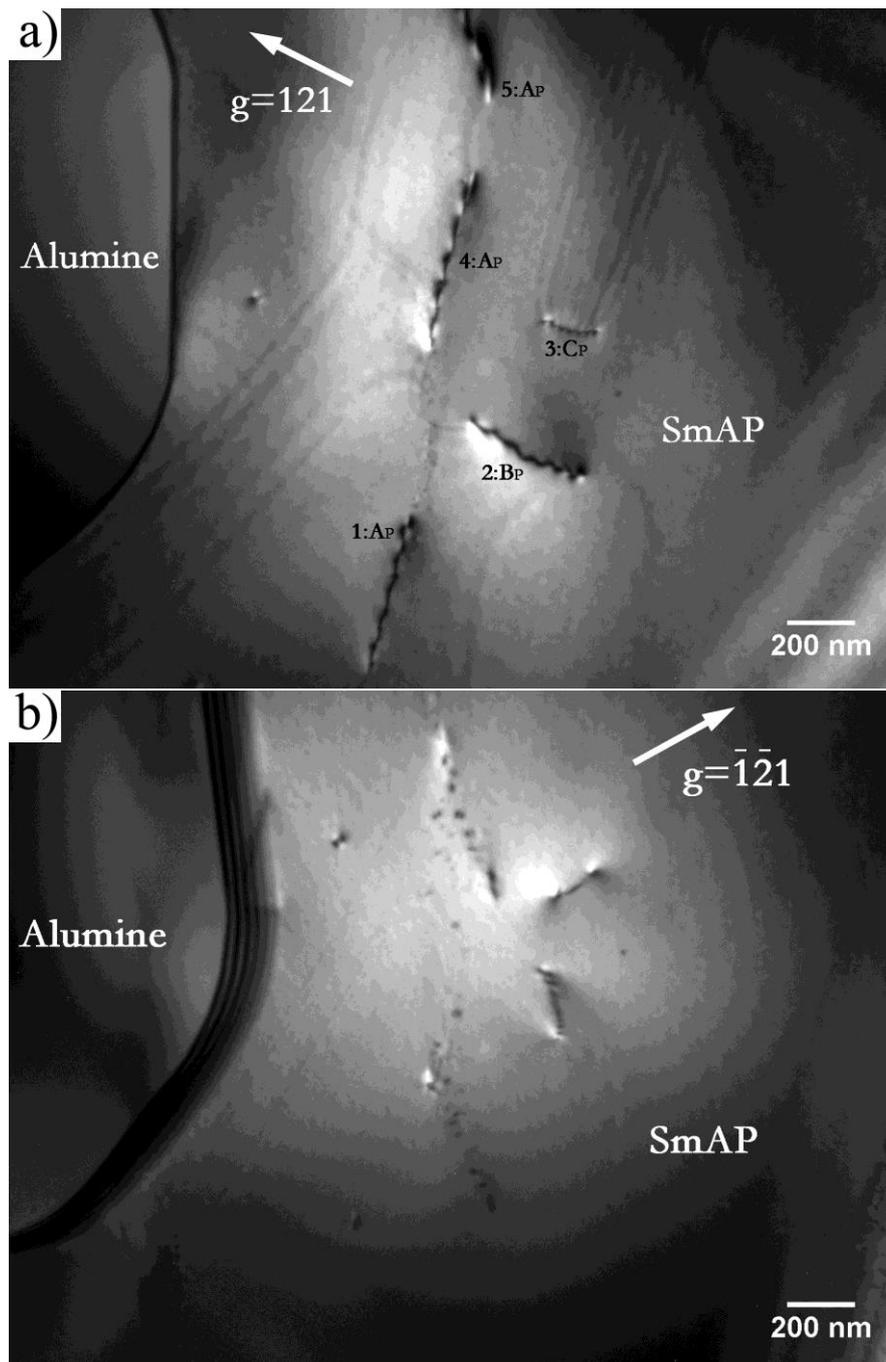


Figure V. 42 – micrographie en champs sombre montrant des défauts plans bordés par des dislocations partielles dans la phase pérovskite du composite ASZ 55/20/25.

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| Angle entre \vec{b} et l | 14° | 90° | X | 10° | 50° |

Tableau V. 20 – angles entre le vecteur de Burgers \vec{b} et la ligne l des dislocations de la figure V.42.

Cette phase contient aussi des boucles de dislocation parfaites comme dans le cas de la boucle présentée en figure V.43-a dans un plan $(\bar{2}3\bar{1})$ et de vecteur de Burgers $[010]$. L'angle entre la normale à la boucle et le vecteur de Burgers est de 50° donc il ne s'agit pas d'une boucle prismatique. Cette figure montre aussi que la pérovskite a tendance à former des paires de dislocations. Ces dislocations sont très probablement dissociées avec un vecteur de Burgers $1/2 [010]$ cependant cette dissociation n'a pas pu être mise clairement en évidence car aucun vecteur de diffraction tel que le produit scalaire $\vec{g} \cdot \vec{b}$ soit non nul n'a permis de faire apparaître un contraste de frange entre les deux dislocations. La figure V.43-b correspond à un vecteur de diffraction $(\bar{2}00)$ tel que $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ qui donne un contraste symétrique pour la boucle et la paire. Néanmoins la paire de dislocations a un fort contraste symétrique résiduel puisque le vecteur de diffraction est parallèle à $\vec{g} \cdot \vec{u}$. Leur ligne étant proche de $[00\bar{1}]$, ces dislocations ont un caractère coin.

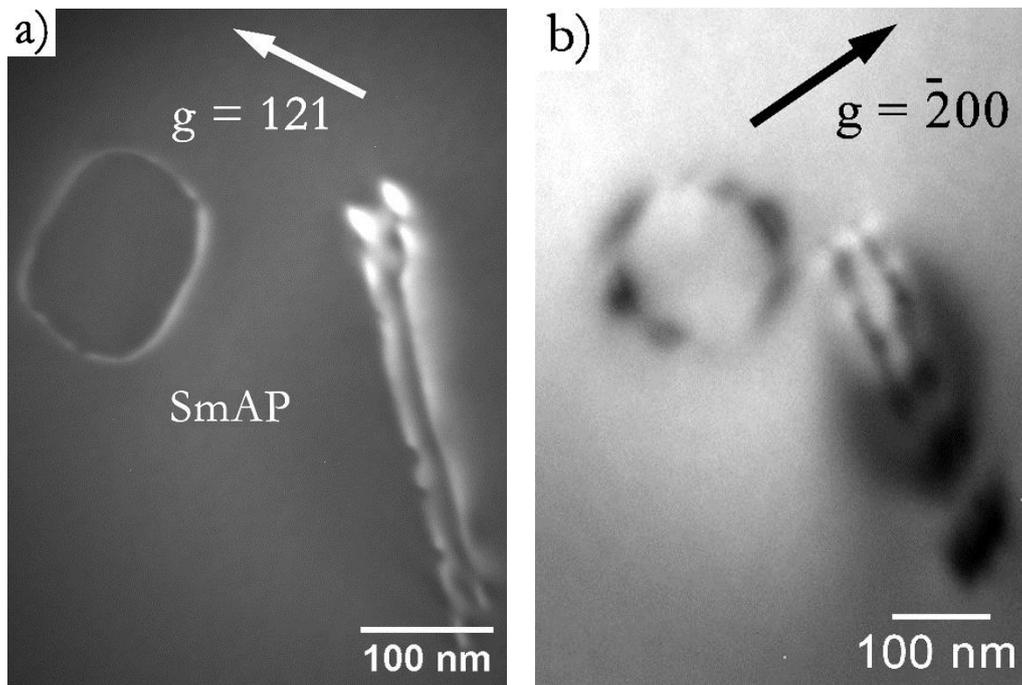


Figure V. 43 – (a) micrographie en champs faible d'une boucle parfaite et d'une paire de dislocation dans la phase pérovskite du composite ASZ 55/20/25 ; (b) contraste symétrique pour les deux défauts pour $g = \bar{2}00$.

Enfin, des réseaux de dislocations ont été observés comme dans le cas de la figure V.44-a avec pour vecteur de Burgers $D_p = [101]$, $E_p = [0\bar{1}0]$ et $F_p = [1\bar{1}1]$ conduisant à la réaction suivante :

$$D_p + E_p = F_p$$

Sur cette figure, les dislocations F_p sont en condition $\vec{g} \cdot \vec{b} = 0$ pour le vecteur de diffraction (121) tandis que sur la figure 44-b, ce sont les dislocations E_p qui sont éteintes pour $g = (101)$. Dans le réseau, il y a des interactions entre dislocations mais également des interactions dislocation – défaut plans, celles-ci étant particulièrement visibles pour les dislocations F_p . De ce fait, les dislocations ont probablement un caractère dissocié avec des vecteurs de Burgers $1/2 [0\bar{1}0]$, $1/2 [101]$, $1/2 [1\bar{1}1]$.

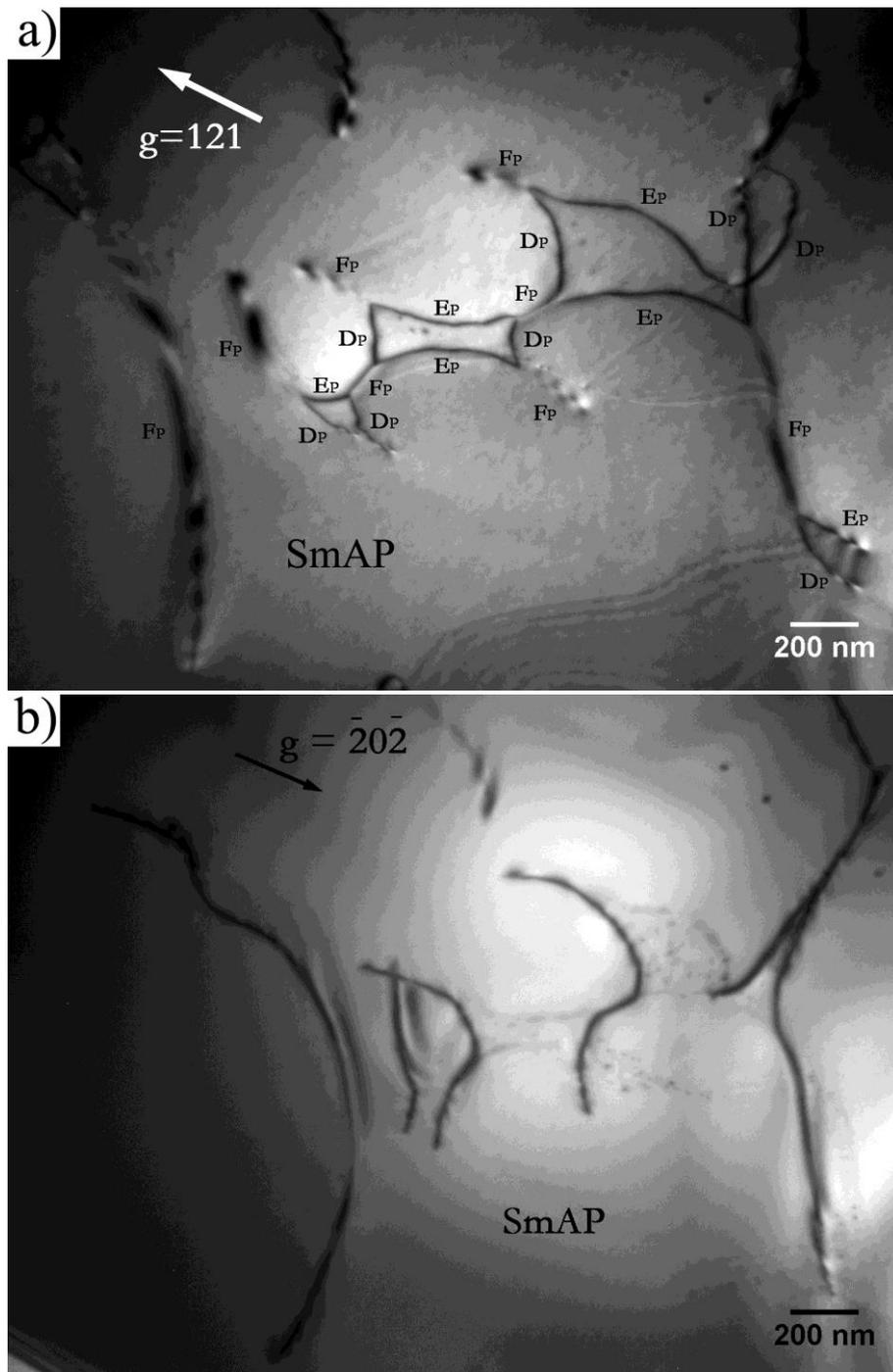


Figure V. 44 – micrographie en champs clair d'un réseau de dislocation dans la phase pérovskite du composite ASZ 55/20/25.

Un défaut plan incliné d'environ $4,5^\circ$ par rapport au plan (010) et bordé par une dislocation partielle $1/2 [010]$ a été analysé à l'échelle atomique (figure V.45-a). La dislocation, sur la partie gauche du défaut, est agrandie sur la figure V.45-b. Il s'agit d'une faute d'empilement intrinsèque (ou lacunaire) correspondant à la suppression d'un plan atomique. Le report du circuit de Burgers autour de la dislocation dans le réseau de la pérovskite en figure V.45-c montre que le vecteur de Burgers de la dislocation est perpendiculaire au plan de la faute. Ces défauts étendus suggèrent une faible énergie de faute d'empilement. Dans l'interface correspondante, les déplacements à l'interface en comparaison avec le cristal parfait sont très faibles, ne concernent que l'oxygène, et sont au plus égaux à $0,25 \text{ \AA}$.

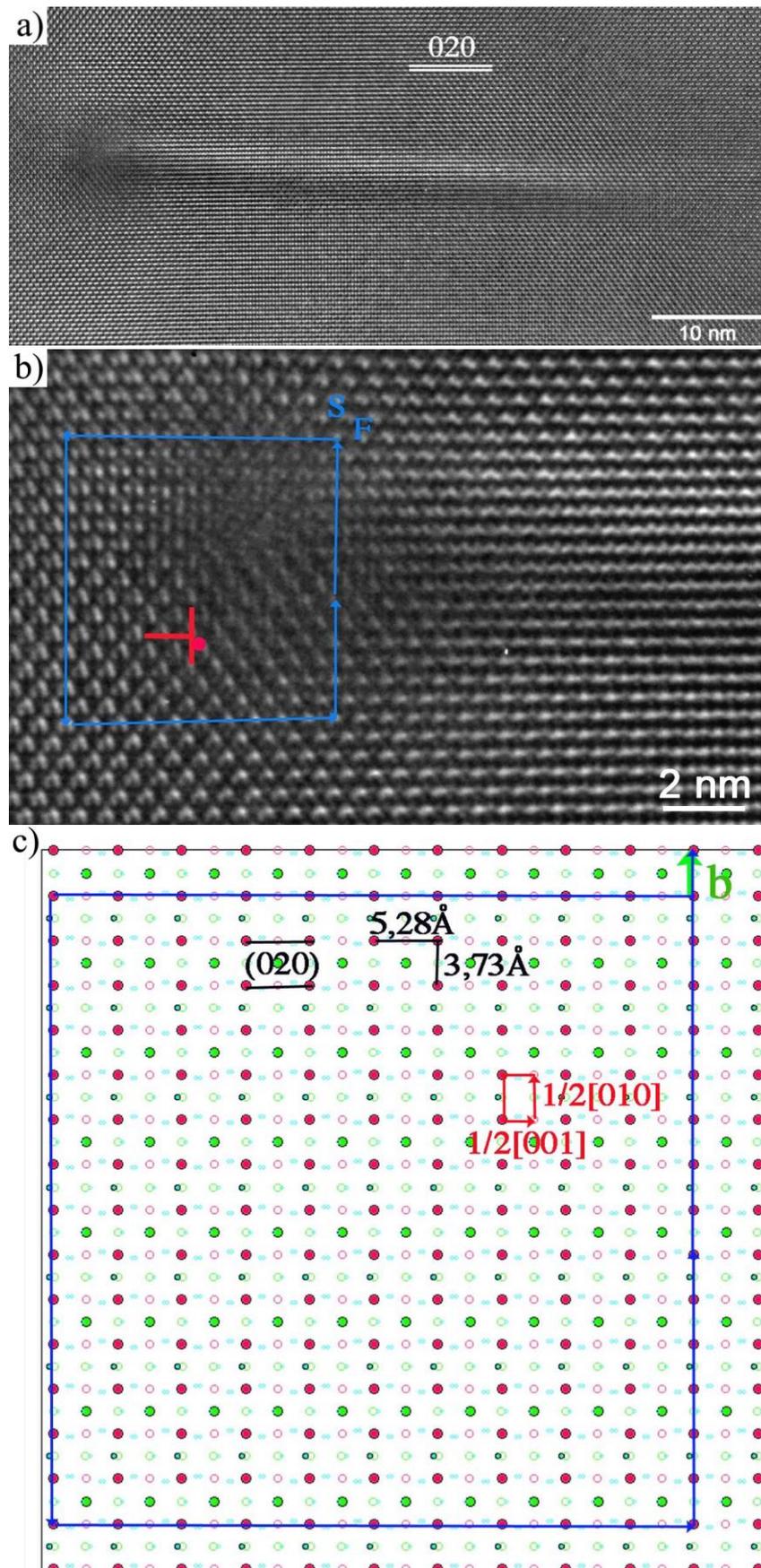


Figure V. 45 – (a) vue d'ensemble en haute résolution d'un défaut plan bordé par une dislocation partielle dans la phase pérovskite de l'eutectique ASZ 55/20/25 ; (b) vue détaillée de la dislocation ; (c) report du circuit de Burgers autour de la dislocation dans le réseau de la pérovskite.

Défauts dans la phase zircon

Plusieurs systèmes de glissement sont activés dans la zircon comme dans le cas des eutectiques contenant une phase grenat. La figure V.46 montre le cas d'un nodule de zircon contenant des dislocations associées au système de glissement $\frac{1}{2}[101](\bar{1}\bar{1}1)$. Les dislocations 1 et 2 ont un caractère vis tandis que les autres sont mixtes (les angles entre le vecteur de Burgers et leur ligne sont référencés dans le tableau V.21). Les dislocations dévient du plan $(\bar{1}\bar{1}1)$. Dans le cas de la figure V.45 c'est le système de glissement $\frac{1}{2}[011](100)$ qui est activé. Les dislocations sont coin avec une ligne moyenne parallèle $[0\bar{1}1]$ et forment un sous-joint quasiment contenu dans le plan de la lame, en l'occurrence le sous-joint serait contenu dans le plan (012) de la zircon.

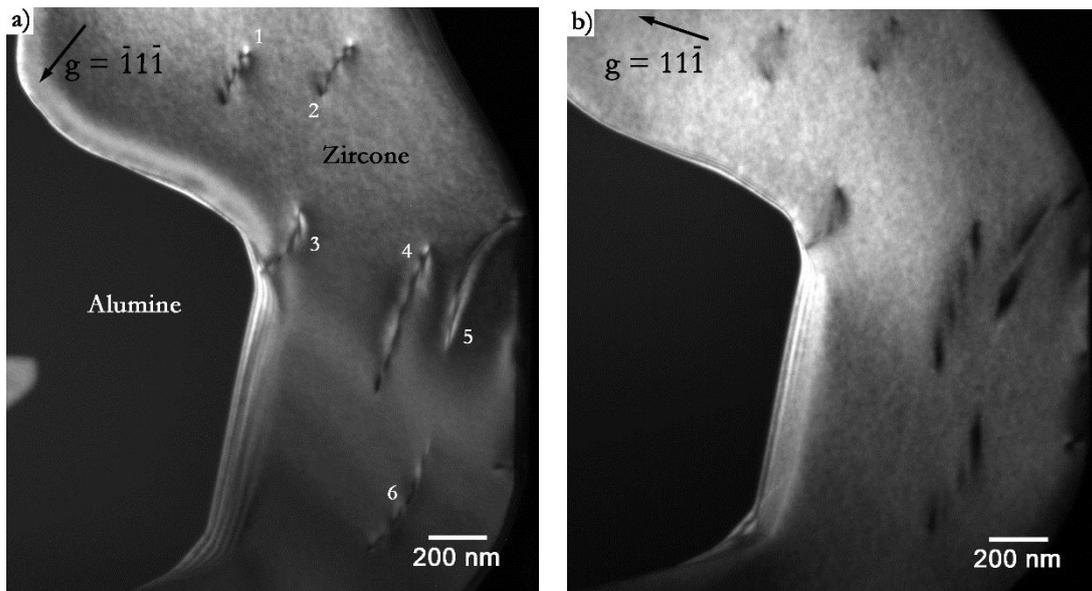
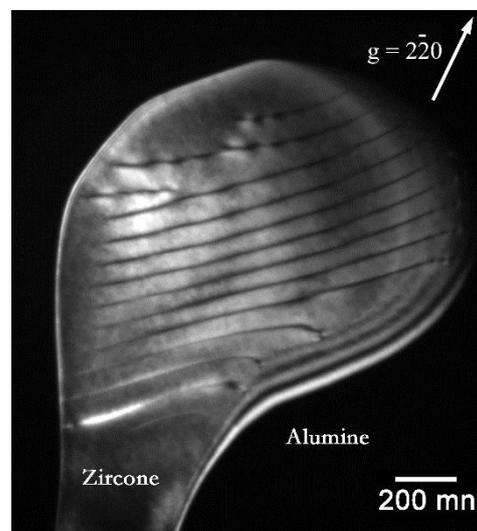


Figure V. 46 – dislocations isolées $b = \frac{1}{2}[101]$ dans une phase zircon de l'eutectique ASZ 55/20/25.

| Dislocation | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------------|-----|-----|---|-----|-----|
| Angle entre \vec{b} et l | 14° | 90° | X | 10° | 50° |

Tableau V. 21 – angles entre le vecteur de Burgers \vec{b} et la ligne l des dislocations de la figure V.46.

Figure V. 47 – réseau de dislocations $b = \frac{1}{2}[011]$ dans une phase zircon de l'eutectique ASZ 55/20/25 solidifié au four à image à 10 mm/h.



V.3.4. Discussion sur les micro-mécanismes de déformation des composites eutectiques ternaires

L'ensemble des résultats sur les mécanismes de déformation permettent de comparer les différents composites eutectiques en fonction de la composition, de la microstructure et de la méthode d'élaboration.

Pour les eutectiques solidifiés au four à image, les densités de dislocations sont très différentes entre les phases du composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$. La phase alumine est celle qui présente la plus grande quantité de dislocations. Une hétérogénéité de la densité de dislocations dans cette phase a été observée, certaines zones ayant une grande densité de dislocations et d'autres n'en présentant que très peu. Les dislocations étudiées sont de type basal ou rhomboédrique et sont isolées ou arrangées en réseau. Or dans les conditions de contrainte et de température appliquées, des dislocations prismatiques devraient être observées. Trois raisons peuvent expliquer leur absence :

- l'existence d'un écart à l'orientation $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ (par exemple une désorientation de 7° à 1500°C sous 70 MPa (Perriere, 2008)) qui déclenche le glissement basal ;
- la décomposition des dislocations prismatiques en dislocations basales à haute température ;
- une redistribution de contraintes qui modifie localement le niveau de contrainte dans l'alumine.

L'hypothèse de la redistribution des contraintes est renforcée par l'hétérogénéité de la densité de dislocations et par la présence des dislocations rhomboédriques qui sont caractéristiques d'un fort niveau de contrainte dans la phase alumine. Ce phénomène a déjà été observé dans les eutectiques binaires (Perriere, 2008) et est attribuée à la microstructure interconnectée. Des modélisations par éléments finis ont permis de mettre en évidence dans le composite $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ une hétérogénéité de taux de déformation, en concordance avec une hétérogénéité du niveau de contrainte dans les deux phases (Ochiai *et al.*, 2007), il est donc envisageable de retrouver les mêmes phénomènes dans les eutectiques ternaires. Du maillage basal a été observé dans l'eutectique binaire alors que dans le ternaire, seuls des défauts plans parallèles aux plans (0001) ou $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ de l'alumine ont été observés. Ce type de défaut nécessite des contraintes localisées permettant l'émission de dislocations partielles (Castaing *et al.*, 2004; Lartigue-Korinek and Castaing, 2003).

La présence de réseaux de dislocations dans l'alumine est associée à des phénomènes diffusifs de montée. Ceci est en accord avec l'énergie d'activation d'environ 600 kJ.mol^{-1} qui a été calculée (Perriere, 2008) et qui est du même ordre de grandeur que l'énergie d'auto-diffusion de l'oxygène dans l'alumine de 636 kJ.mol^{-1} (Prot and Monty, 1996b). La phase grenat présente une quantité de dislocations plus faible et la phase zircone quant à elle présente très peu de défauts. Ainsi, il semblerait que c'est la phase alumine qui accommode la déformation à ce stade (pour rappel, le taux de déformation est de 1%).

Le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ présente une quantité de dislocations beaucoup plus importante dans les trois phases que son homologue à base d'yttrium en relation avec une vitesse de déformation beaucoup plus importante. L'orientation de la phase alumine ayant un

effet limité sur la vitesse de déformation de cet eutectique, l'origine de ce comportement résiderait dans la microstructure qui encore moins enchevêtrée que le composite AYZ 65/16/19. Dans ce type de microstructure, il y a donc moins de zones étroites dans lesquelles les dislocations seraient piégées et moins d'obstacles permettant un mouvement plus facile des dislocations.

Concernant le composite ASZ 55/20/25, des défauts sont observés dans les trois phases. La densité de dislocations dans les phases alumine et pérovskite est proche ce qui irait dans le sens d'une accommodation de la déformation par les deux phases simultanément. Ce comportement a déjà été observé sur le composite binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{GdAlO}_3$ (Perriere, 2008) comme il l'avait été supposé avec la figure V.12. L'explication de cette différence de comportement en comparaison avec le binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG}$ qui a été avancée est que la phase pérovskite présente des paramètres de maille plus faibles que ceux du grenat conduisant à des vecteurs de Burgers plus petits. Ceci a pour effet de diminuer la contrainte nécessaire au mouvement des dislocations ainsi que la contrainte de Peierls.

V.4. Evolution à l'échelle atomique des interfaces après déformation

L'image V.27 a montré que les interfaces alumine – zirconium semblaient être des lieux d'émission de dislocation dans le matériau. Quelques-unes de ces interfaces sur l'eutectique AEZ 65/16/19 déformé à 1450°C sous 200 MPa, eutectique présentant le taux de déformation le plus important, ont été observées en haute résolution afin de déterminer si elles ont évolué.

A l'échelle microscopique, les interfaces alumine – zirconium ne semblent pas affectées par la déformation comme en témoigne la figure V.48 montrant les mêmes limites de facettes déjà observées avant déformation.

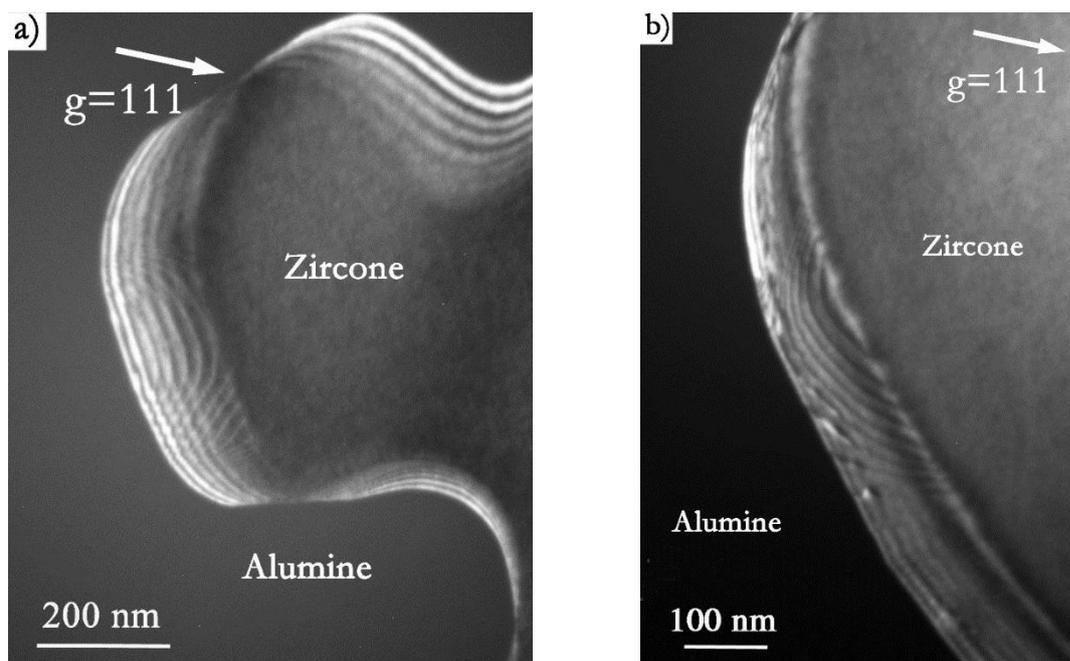


Figure V. 48 – interfaces alumine – zirconium conventionnelles après déformation en fluage ($T = 1450^\circ\text{C}$, $\sigma = 200 \text{ MPa}$)

Deux interfaces entre les phases alumine et zirconne ont été observées sur le composite AEZ 65/16/19 déformé à 1450°C sous 200 MPa avec les mêmes axes de zone que pour les eutectiques non déformée : $[10\bar{1}0]$ pour l'alumine et $[001]$ pour la zirconne.

L'image V.49-a présente une interface dont les facettes sont parallèles aux plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$ de l'alumine. Aucun défaut supplémentaire n'est présent, il y a toujours coïncidence des rangées atomiques tous les trois plans (0003) de l'alumine pour 5 plans (100) de zirconne et l'interface moyenne forme un angle de $4,4^\circ$ avec les plans $(\bar{1}2\bar{1}0)$. L'interface est centrée sur les atomes d'oxygène qui correspondent aux points les plus intenses (cf. figure V.49-b). Pour cette interface, il n'y a eu probablement qu'un effet de mise à l'équilibre par la température.

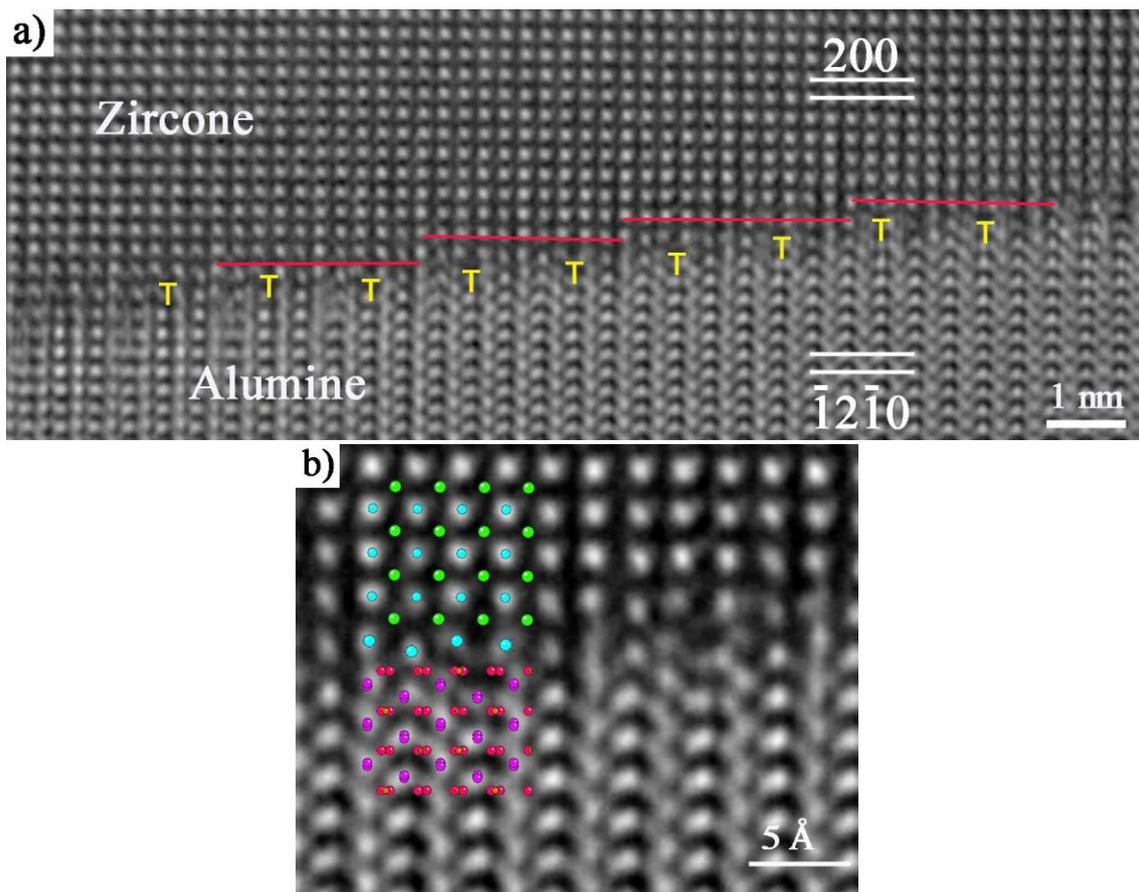


Figure V. 49 – a) interface alumine – zirconne avec les facettes parallèles aux plans $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ de l'alumine et $\{100\}$ de la zirconne après déformation ($T = 1450^\circ\text{C}$, $\sigma = 200\text{ MPa}$) ; b) superposition de l'image haute résolution et des modèles d'alumine et de zirconne. Dans l'alumine, les points roses correspondent aux atomes d'aluminium, les points violets aux atomes d'oxygène et les points oranges aux sites non occupés. Dans la zirconne, les points bleus correspondent aux atomes d'oxygène et les points verts aux atomes de zirconium.

Pour l'interface présentée sur la figure V.50, aucun défaut supplémentaire n'a également été mis en évidence. Cependant, il y a une perte de résolution très nette à proximité des dislocations. Il pourrait y avoir un effet d'inclinaison de l'interface par rapport au faisceau électronique mais les zones sans défaut sont très nettes et permettent de distinguer clairement les deux phases. Une autre explication à cette perte de résolution serait une accumulation de lacunes à proximité des cœurs de dislocations interfaciales causée par la déformation en fluage. Cette hypothèse est renforcée par le fait que la perte de résolution a lieu du côté de la phase zirconne qui est lacunaire de par sa stabilisation sous forme cubique par la terre rare.

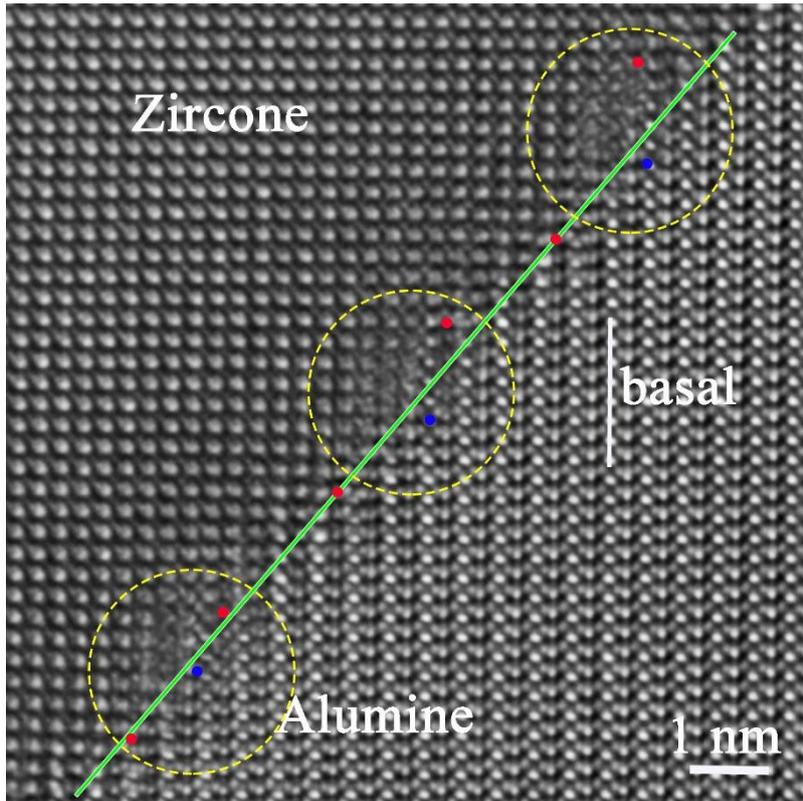


Figure V. 50 – interface alumine – zircone avec les facettes parallèles aux plans (0001) de l'alumine et (010) de la zircone après déformation ($T = 1450^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 200\text{ MPa}$). Les points rouges correspondent aux dislocations associées au plan basal de l'alumine et les points bleus correspondent aux dislocations associées aux plans $(\bar{1}\bar{2}\bar{1}0)$ de l'alumine. Les cercles jaunes mettent en évidence les zones de perte de résolution.

L'absence de défaut supplémentaire peut se justifier par le taux de déformation des éprouvettes ($\epsilon=3\%$) qui n'est pas suffisamment élevé pour introduire des défauts dans les interfaces. A ce stade de déformation, la formation de défauts plans, de montée de dislocations et l'introduction de défauts dans les macles de croissance prédominent sur l'introduction de défauts dans les interfaces. En se basant sur la figure V.32, la distance entre deux dislocations introduites dans la macle est d'environ 40 nm. Sachant qu'une image en haute résolution fait environ $52 \times 52\text{ nm}^2$, l'image de cette macle conduirait potentiellement à l'observation d'une seule dislocation introduite par la déformation. Dans le cas des interfaces hétérophases, la probabilité de présence de défauts dus à la déformation dans les interfaces est plus faible et généralement seule une portion de l'image totale n'est exploitable. De ce fait, la probabilité d'observer ces défauts est très faible. A ce stade, nous ne pouvons donc conclure quant à la présence ou non de défauts aux interfaces introduits par la déformation.

V.5. Conclusion et perspectives

En conclusion, quatre compositions de céramiques eutectiques ont été étudiées en fluage en compression. Pour l'ensemble des matériaux étudiés, les vitesses de déformation sont faibles ($\leq 2.10^{-6}\text{ s}^{-1}$) malgré les températures élevées des essais (entre 0,83 et 0,92 fois la température de fusion).

D'un point de vue macroscopique, le composite AYZ 65/16/19 présente les performances les plus élevées. Le composite homologue à base d'erbium présente les performances les plus faibles en lien avec une microstructure peu imbriquée. La nouvelle composition eutectique jusqu'alors jamais étudiée AYS 55/20/25 présente une bonne tenue à la déformation. Les

valeurs d'exposant de sensibilité à la contrainte et d'énergie d'activation sont similaires à celles des eutectiques binaires, ce qui peut s'interpréter par les microstructures similaires des différents composites.

Les études en Microscopie Electronique en Transmission sur les composites solidifiés au four à image ont révélé deux mécanismes de déformation en fonction de la contrainte appliquée. Sous 100 MPa, les défauts créés sont majoritairement des défauts plans (fautes d'empilement ou micro-macles, boucles, ...) alors qu'à 200 MPa une activité des dislocations, essentiellement par montée, est révélée. Il y a des hétérogénéités de répartition des dislocations dans les différentes phases eutectiques. Ceci, combiné à l'observation de dislocations de type basal et rhomboédrique dans la phase alumine attestent d'un phénomène de redistribution des contraintes. A l'image des composites binaires, dans les eutectiques alumine – grenat – zircono la déformation est accommodée par la phase alumine tandis que pour l'eutectique alumine – pérovskite – zircono elle est accommodée par l'alumine et la pérovskite simultanément.

La diminution de la taille de la microstructure en lien avec l'augmentation de la vitesse de solidification conduit à une diminution de la vitesse de déformation du matériau rendant le mouvement des dislocations plus difficile. *A contrario*, l'augmentation de la vitesse de solidification provoque l'apparition de colonies qui conduisent à une hétérogénéité de taille de phase et à une inhomogénéité des axes cristallographiques en compression. Ces colonies ne semblent pas avoir une incidence très marquée sur la tenue en fluage du matériau. L'orientation cristallographique et l'inhomogénéité microstructurale ne semblent donc pas jouer un rôle majeur sur la vitesse de fluage, ce qui pourrait s'expliquer par la redistribution des contraintes.

La morphologie des phases eutectiques, en revanche, influence la tenue à la déformation du matériau. En effet, l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ErAG} - \text{ZrO}_2$ de morphologie « Geometrical Pattern » présente une vitesse de déformation et une densité de dislocations plus importantes que celles de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ de type "script chinois".

La stœchiométrie en oxygène pourrait avoir un effet marqué sur la tenue à la déformation des composites eutectiques. En effet, les éprouvettes issues des composites solidifiés au four à image et par Micro-Pulling Down stœchiométriques en oxygène ont des vitesses de déformation similaires. Les éprouvettes provenant de plaques solidifiées en EFG, qui sont sous-stœchiométriques, présentent des vitesses de déformation beaucoup plus élevées. Cette différence de comportement se traduit en Microscopie Electronique en Transmission par des microstructures différentes. Sous une contrainte de 200 MPa, une activité de dislocations est avérée dans le cas du composite solidifié au four à image alors pour celui solidifié en EFG, la déformation s'opère plutôt par la formation de défauts plans. Pour confirmer cet effet de concentration de lacunes sur la diffusion, il faudrait procéder à de nouveaux essais de fluage sur des composites élaborés selon la technique EFG ayant subi un traitement thermique sous air et ensuite étudier les micro-mécanismes de déformation.

Les études sur la structure des interfaces après déformation n'ont pas permis de mettre en évidence une évolution de leur structure. Les principaux effets observés sont une mise à l'équilibre des interfaces par la température. Une perte de résolution a pu être observée, celle-ci pouvant être attribuée à une concentration de lacunes au niveau des cœurs des dislocations d'interface. Une solution pour avoir un effet marqué de la déformation sur les interfaces serait alors de faire des essais de fluage avec des taux de déformation beaucoup plus importants, voire jusqu'à rupture.

Chapitre VI

Corrosion à haute température par la vapeur d'eau

L'application thermostructurale visée pour les céramiques eutectiques solidifiées conduit à les exposer à la vapeur d'eau provenant de la combustion du kérosène à haute température. La vapeur d'eau est connue pour accentuer les phénomènes diffusifs activés par la température notamment dans l'alumine (Angle *et al.*, 2013), et peut conduire à d'importantes modifications du matériau corrodé (variation de masse, formation de défauts, précipitation en surface ...). C'est pourquoi des essais ont été menés en collaboration avec l'ONERA, sur le dispositif décrit dans le paragraphe II.4.1, afin d'étudier la stabilité des composites eutectiques sous une atmosphère humide avec une température représentative de la combustion.

VI.1. Conditions d'essai

Cette étude a été réalisée sur les eutectiques ternaires AYZ 65/16/19, AEZ 65/16/19 et ASZ 55/20/25 solidifiés à 10 mm/h au four à image. Les mêmes essais ont été réalisés sur de l'alumine monocristalline (saphir) afin de comparer son comportement avec celui de l'alumine présente dans les composites eutectiques. Ces matériaux ont été soumis à deux cycles dont les conditions de température et humidité sont les suivantes :

- 1500°C, 4 litres d'air par minute avec 10%_{vol} d'eau, 65 heures (C1) ;
- 1500°C, 8 litres d'air par minute avec 10%_{vol} d'eau, 90 heures (C2).

Les éprouvettes ont été polies avec des disques diamantés jusqu'à une granulométrie de 1 µm afin d'obtenir une surface non rugueuse. A la suite de chaque cycle de corrosion, les éprouvettes ont été analysées par DRX, MEB et XPS afin de suivre l'évolution de la microstructure, de la cristallographie et de la chimie de surface entre les différentes étapes.

VI.2. Chimie de surface des matériaux non corrodés

L'analyse par XPS est une technique adaptée pour étudier l'évolution de la chimie de surface des céramiques eutectiques soumises à la corrosion par la vapeur d'eau à haute température. Il est d'abord nécessaire de connaître l'état de la chimie de surface de ces matériaux bruts d'élaboration. La figure VI.1 présente les pics associés à l'orbitale 1s de l'oxygène pour les composites eutectiques étudiés ainsi que pour le témoin d'alumine monocristalline.

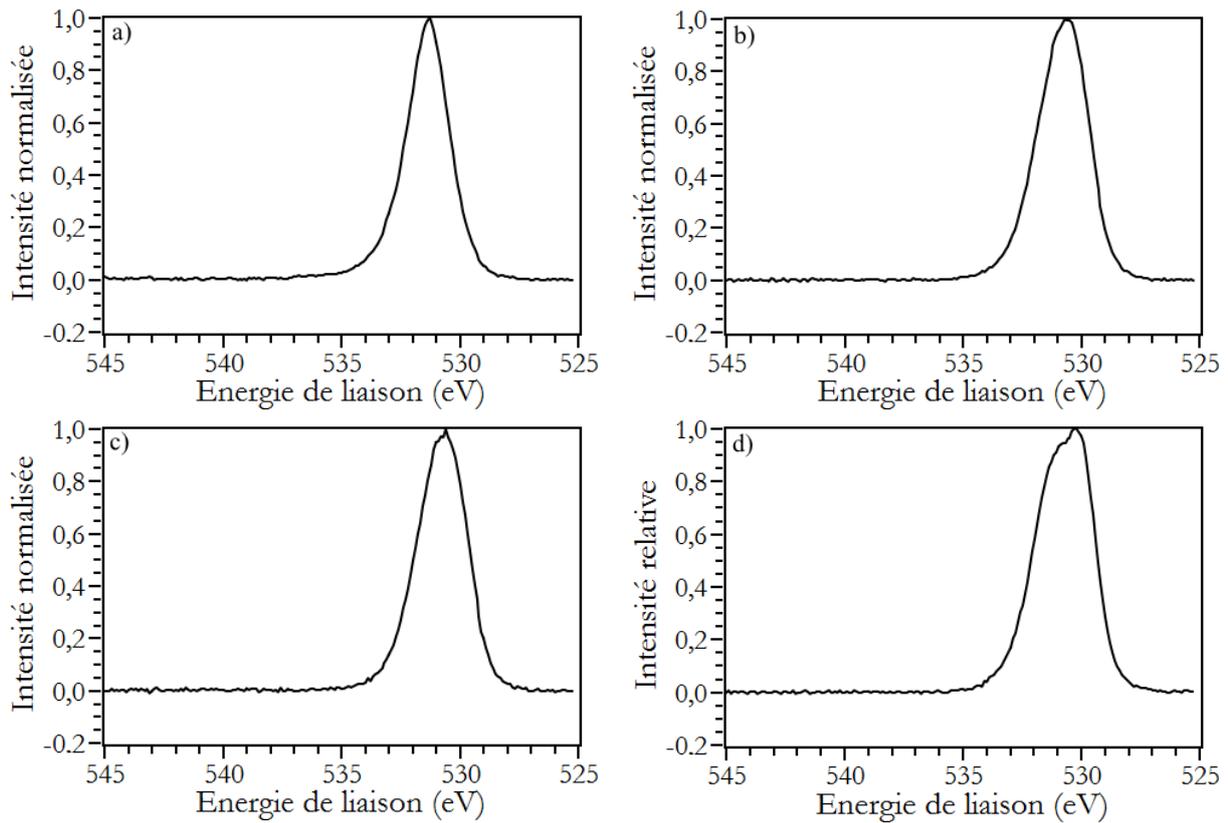


Figure VI. 1 – pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour l'alumine monocristalline (a), AYZ 65/16/19 (b), AEZ 65/16/19 (c) et ASZ 55/20/25 (d) non corrodés.

Ces pics présentent un maximum d'énergie entre 530,5 eV et 531,3 eV et des largeurs spectrales différentes. Le pic associé à l'alumine monocristalline (figure VI.1-a) est le plus étroit. Les composites eutectiques sont caractérisés par des pics plus larges puisqu'ils sont constitués de plusieurs phases présentant différentes liaisons mettant en jeu l'oxygène. Les deux composites AYZ 65/16/19 et AEZ 65/16/19 (respectivement figure VI.1-b et c) sont identiques en terme de largeur d'énergie. Ils sont en effet constitués de phases de même structure cristalline (alumine et grenat) et donc des mêmes types de liaisons. Enfin, le composite ASZ 55/20/25 (figure VI.1-d) présente la largeur la plus importante, les contributions à la formation de ce pic sont différentes du fait de la présence d'une phase pérovskite à la place du grenat.

La figure VI.2 représente la déconvolution des pics des composites AYZ 65/16/19 (figure VI.2-a) et ASZ 55/20/25 (figure VI.2-b). Pour le composite AYZ 65/16/19, il y a deux premières contributions à 530 eV et à 531,2 dont le rapport d'intensités est proche de 1. Les énergies obtenues sont très proches de celles qui ont été trouvées dans la littérature pour des composites Al_2O_3 – YAG avec 5%_{vol} et 20%_{vol} de phase YAG (Spina *et al.*, 2013) avec un déplacement chimique de l'ordre de 0,5 eV par rapport à nos valeurs du fait que les systèmes ne sont pas tout à fait identiques. Par déduction, la contribution à 532,3 eV peut être attribuée à l'ajout de zircon. Le pic à 533,9eV, très peu intense et très étalé, est caractéristique de la présence d'eau moléculaire adsorbée. Dans le cas du composite ASZ 55/20/25, il y a également quatre contributions obtenues à des énergies très proches voir identiques ce qui laisse supposer que les environnements chimiques de l'oxygène sont similaires entre les deux eutectiques. La principale différence réside dans le rapport des intensités entre les pics à 530 eV et 531,4 eV qui diffère de 1.

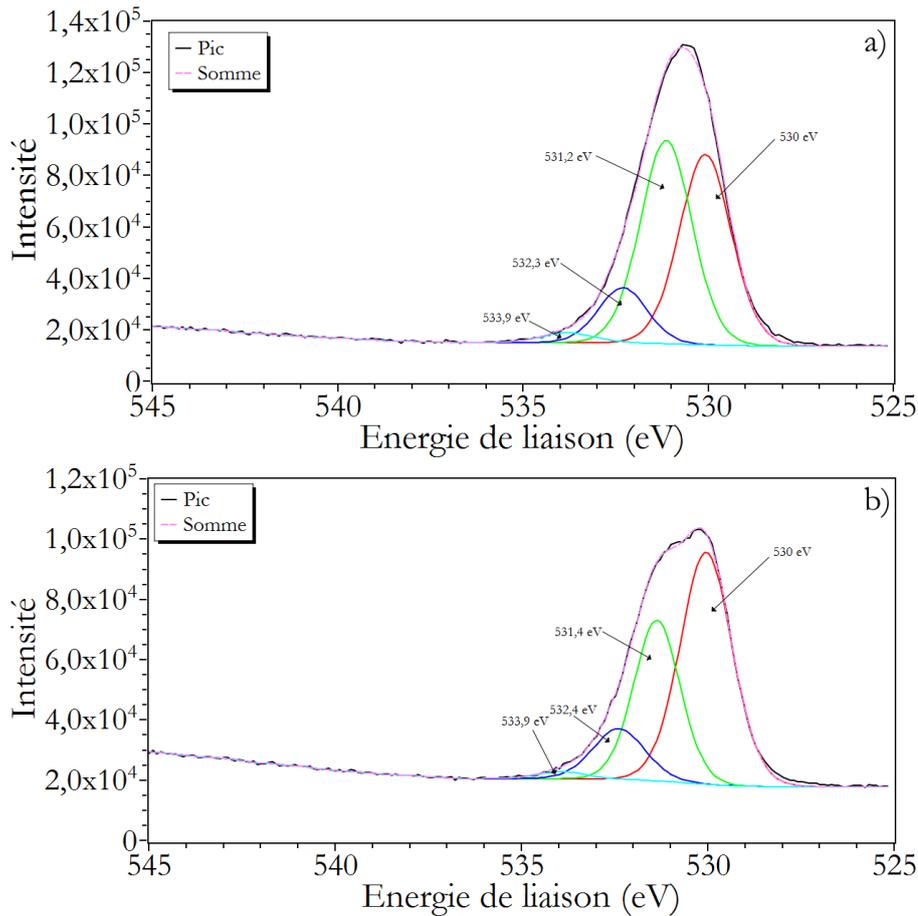


Figure VI. 2 – déconvolution des pics de l'orbitale 1s de l'oxygène des composites eutectiques AYZ 65/16/19 (a), et ASZ 55/20/25 (b) non corrodés.

VI.3. Corrosion d'un témoin en alumine monocristalline

Le tableau VI.1 présente l'évolution massique de l'éprouvette témoin de saphir. Une très faible perte de masse est observée, de l'ordre de 0,06%, après les deux cycles de corrosion. Le rapport surfacique de la perte de masse est de 0,0015 mg/mm². L'essentiel de la corrosion a lieu pendant le premier cycle avec une perte de masse de 0,3 mg. Après le second cycle, la perte de masse est de 0,1 mg et peut donc être considérée comme quasiment nulle.

| Masse avant corrosion | Masse après cycle 1 | Masse après cycle2 |
|-----------------------|---------------------|--------------------|
| 0,6875 g | 0,6872 g | 0,6871 g |

Tableau VI. 1 – masse de l'éprouvette témoin de saphir avant et après corrosion.

La figure VI.3 montre l'orientation du témoin de saphir obtenue par EBSD. L'éprouvette a été observée en MEB suivant la direction Z correspondant à une face proche du plan {01 $\bar{1}$ 0}. Le premier cycle de corrosion du témoin de saphir conduit à la formation de facettes en surface de l'éprouvette comme le montre la figure VI.4. Après le second cycle de corrosion, correspondant à la figure VI.5, le phénomène est accentué avec des facettes plus profondes. Ce type d'effet sur de l'alumine monocristalline corrodée par la vapeur d'eau a déjà été observée dans la littérature (S. Ueno *et al.*, 2004). L'apparition de facettes a également été mise en évidence après recuit à 1400°C sous air et les plans de facettes obtenus suivent des plans denses de la structure (Susnitzky *et al.*, 1985).

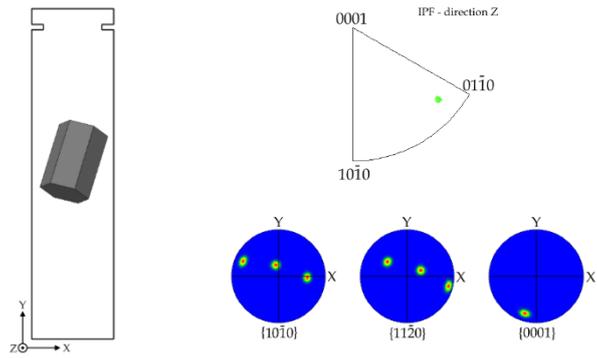


Figure VI. 3 – orientation de l'éprouvette témoin d'alumine monocristalline.

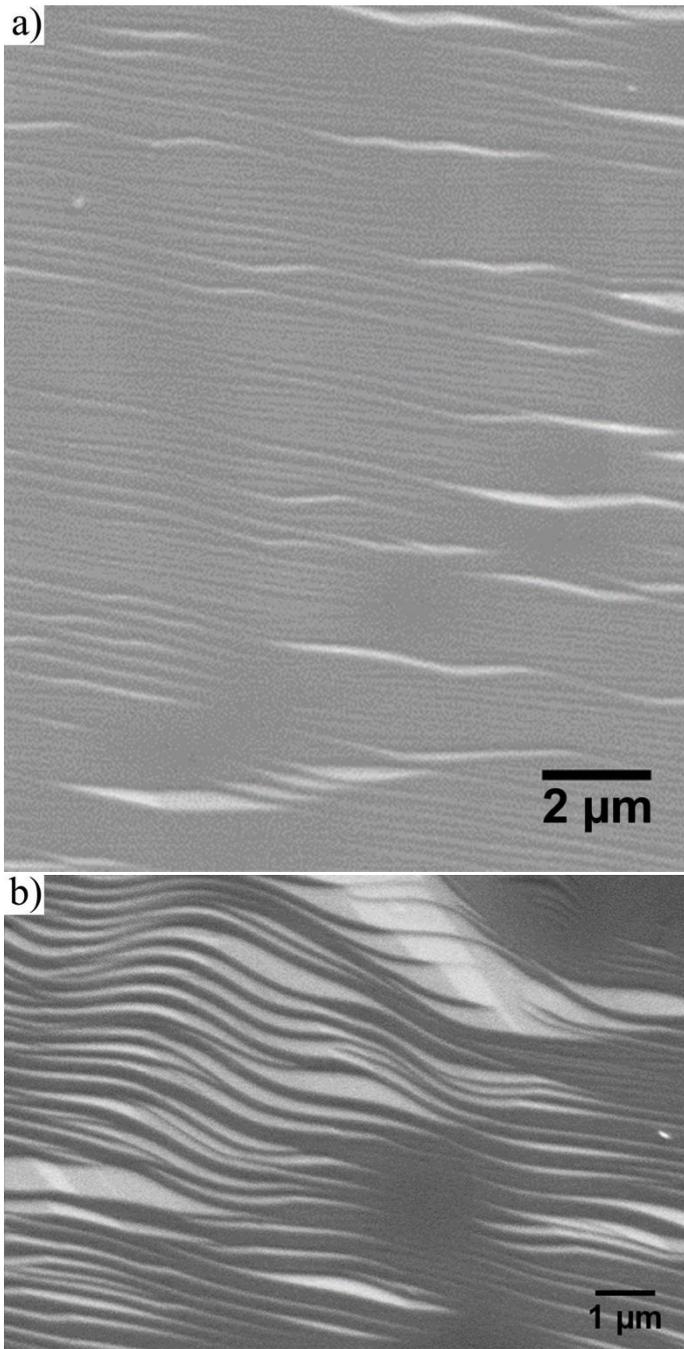


Figure VI. 4 – (a) images MEB de l'état de surface du témoin de saphir après le cycle de corrosion C1 ; (b) vue détaillée

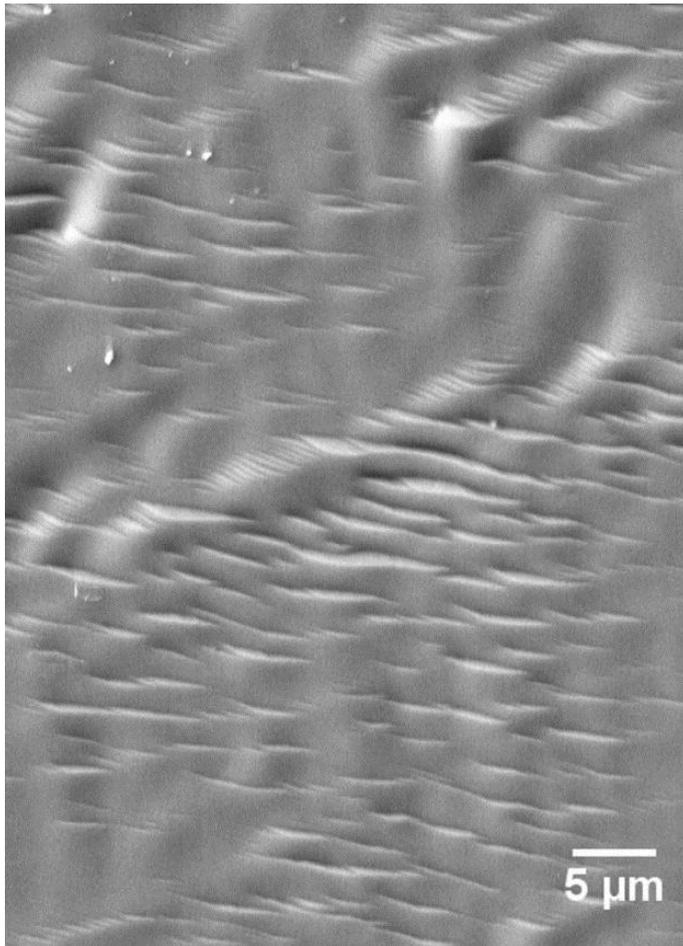


Figure VI. 5 – images MEB de l'état de surface du témoin de saphir après le cycle de corrosion C2.

L'analyse de la chimie de surface par XPS montre qu'après corrosion, le pic de l'orbitale 1s de l'oxygène contient 3 composantes (*cf.* figure VI.6) :

- une composante correspondant aux liaisons Al – O de l'alumine à 530,9 eV ;
- une composante attribuée à des liaisons hydroxydes O – H à 532,5 eV ;
- une composante attribuée à de l'eau moléculaire adsorbée à 533,9 eV.

Un décapage ionique de 1 nm de la surface suffit pour obtenir un pic dont le profil est très proche de celui de l'alumine non corrodée (figure VI.7).

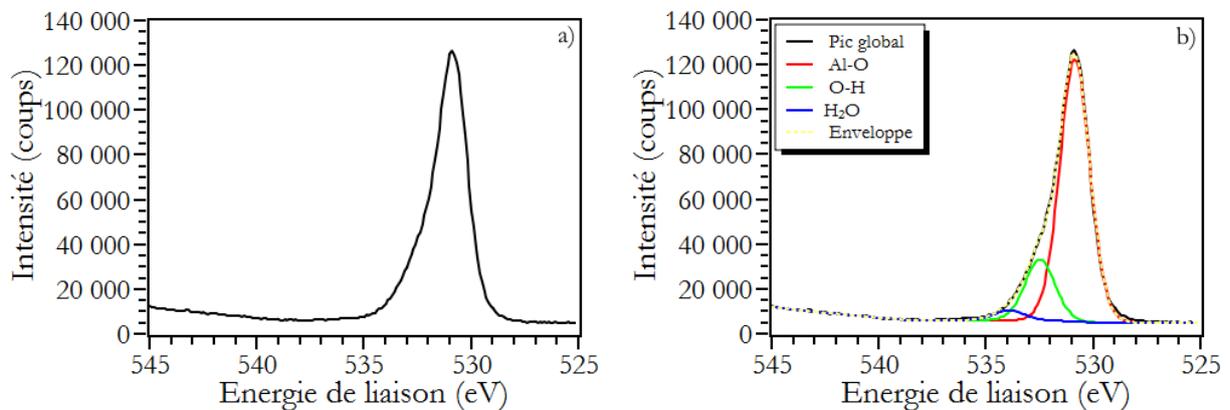


Figure VI. 6 – (a) pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour l'alumine monocristalline après le cycle de corrosion C1 ; (b) déconvolution du pic.

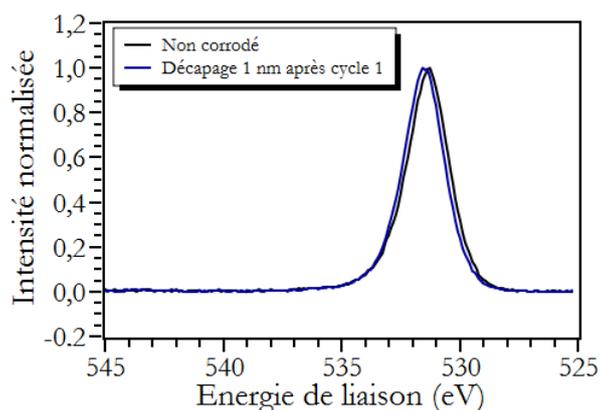


Figure VI. 7 – comparaison du pic 1s de l'oxygène après le cycle de corrosion C1 puis décapage ionique avec l'état non corrodé.

VI.4. Corrosion des eutectiques alumine – grenat – zircone

A l'issue des deux cycles de corrosion, la perte de masse est très faible pour les composites eutectiques alumine – grenat – zircone comme en témoigne le tableau VI.2. La perte de masse totale est de 0,03% (0,0012 mg/mm²) pour le composite AEZ 65/16/19. Dans le cas du composite AYZ 65/16/19, la différence de masse avant le second cycle de corrosion est consécutif à une rupture d'une partie de l'éprouvette. Un changement de masse tout aussi faible a été observée sur l'eutectique binaire Al₂O₃ – YAG sous une atmosphère O₂/H₂O à 1700°C (Otsuka, Waku, Kitagawa, *et al.*, 2005). Cependant dans ce cas un léger gain de masse a été observé et qui serait dû à la pénétration de l'eau dans le matériau.

| | Masse avant corrosion | Masse après cycle 1 | Masse avant cycle 2 | Masse après cycle 2 |
|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| AYZ 65/16/19 | 0,5073 g | 0,5074 g | 0,3057 g | 0,3057 g |
| AEZ 65/16/19 | 0,9586 g | 0,9585 g | - | 0,9583 g |

Tableau VI. 2 – masse des éprouvettes eutectiques alumine – grenat – zircone.

La figure VI.8 présente la microstructure en surface des éprouvettes de composites eutectiques Al₂O₃ – YAG – ZrO₂ et Al₂O₃ – ErAG – ZrO₂ après le premier cycle de corrosion. Dans les deux cas, l'aspect microstructural présenté en figures VI.8-a et b est identique à celui des eutectiques non corrodés (*cf.* figures III.1-b et III.3-b). Les figures VI.8-c et d montrent une attaque préférentielle des interfaces. Ce phénomène, également observable après un traitement thermique (Valle *et al.*, 2017), n'est pas caractéristique d'un processus de corrosion par la vapeur d'eau. En revanche, nous pouvons constater l'apparition de facettes sous forme de terrasse à la surface de la phase alumine. Aucune altération de surface des phases YAG et zircone n'a pu être mise en évidence.

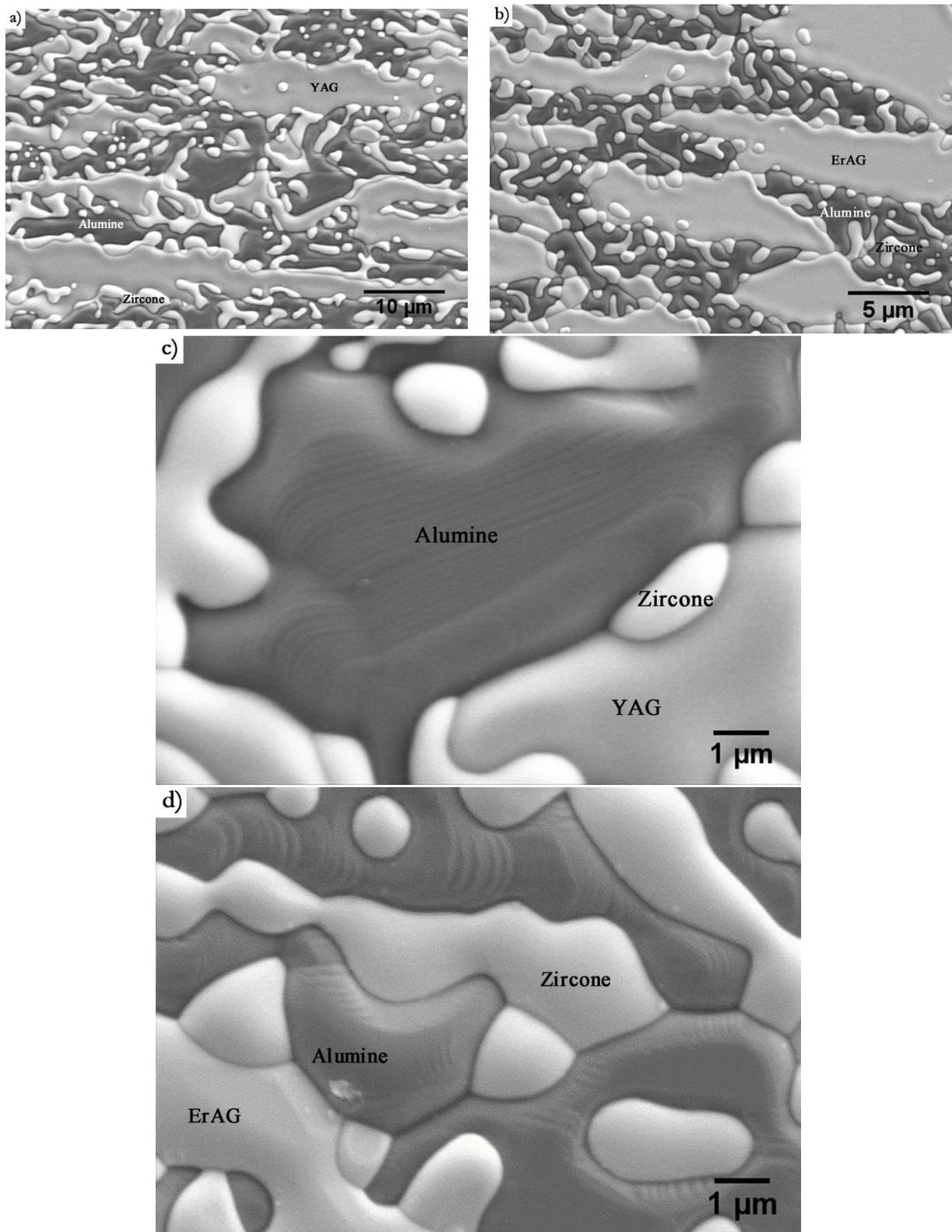


Figure VI. 8 – images MEB de l'état de surface des éprouvettes AYZ 65/16/19 (a et c) et AEZ 65/16/19 (b et d) après le cycle de corrosion C1.

Après le second cycle de corrosion, il n'y a pas eu d'évolution notable d'un point de vue morphologie (cf. figure VI.9). La profondeur du sillon aux interfaces et la largeur des facettes dans l'alumine n'ont pas sensiblement évolué. Par ailleurs, les phases grenat et zircon ne présentent toujours pas d'altération.

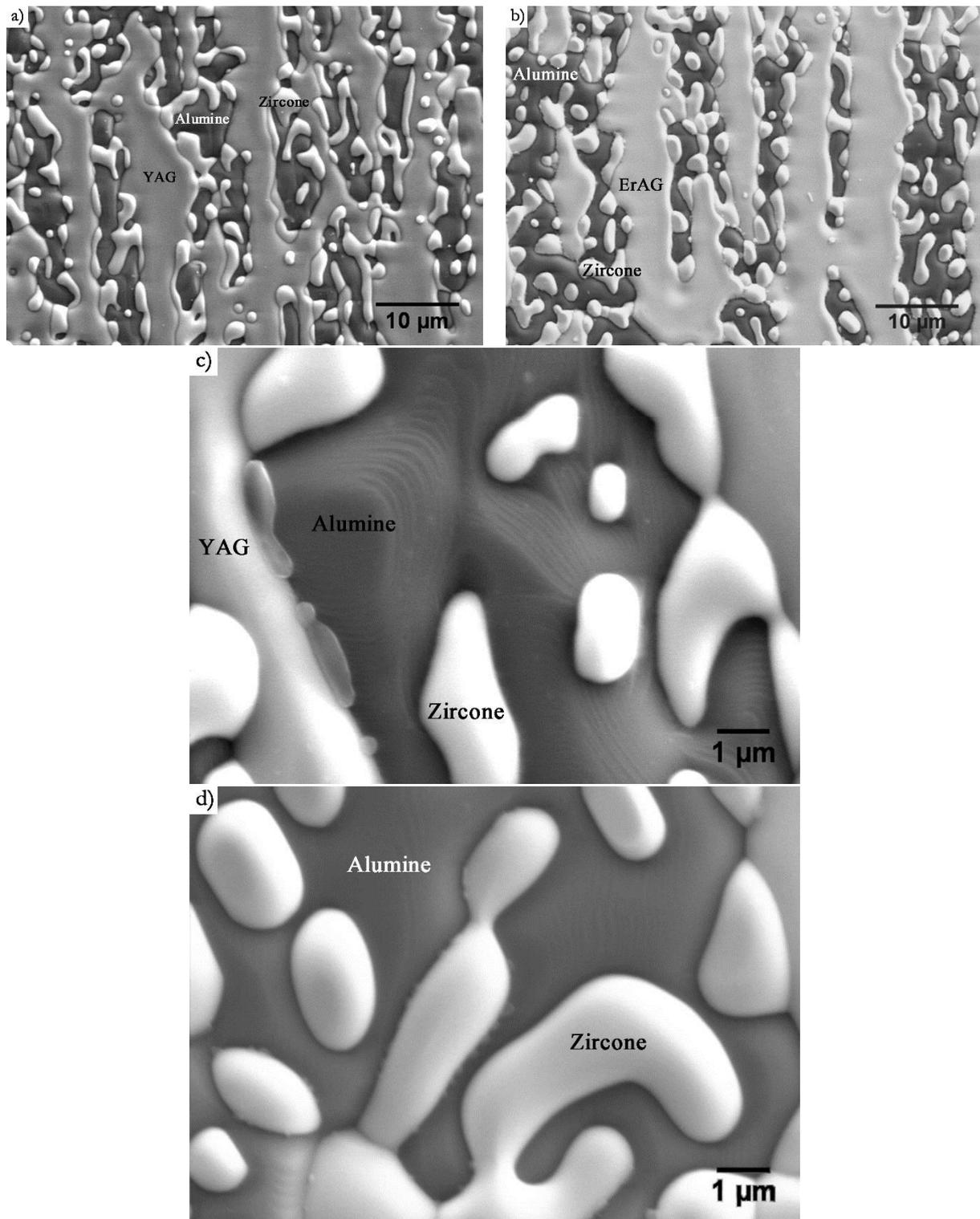


Figure VI. 9 – images MEB de l'état de surface des éprouvettes AYZ 65/16/19 (a et c) et AEZ 65/16/19 (b et d) après le cycle de corrosion C2.

Les figures de pôle de la phase alumine obtenues par cartographie EBSD de l'éprouvette AYZ 65/16/19 sont présentées en figure VI.10. L'orientation de la phase dans l'éprouvette étant connue, il est possible de faire une proposition d'indexation de certains plans de facettes révélées par la corrosion. Après le second cycle de corrosion, la figure VI.11 montre par exemple qu'il y aurait formation de facettes parallèles aux plans denses $\{0001\}$, $\{10\bar{1}1\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ de l'alumine.

Les zones courbes entre les facettes $\{10\bar{1}1\}$ et $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$ sont probablement facettées à très petite échelle.

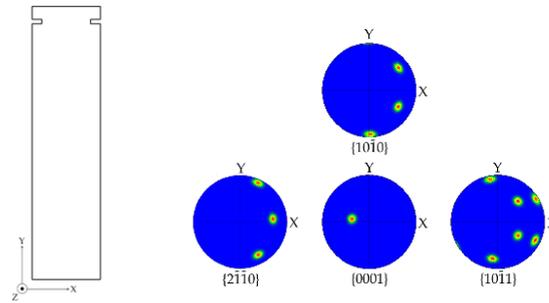


Figure VI. 10 – figures de pôle pour de l'éprouvette de corrosion AYZ 65/16/19.

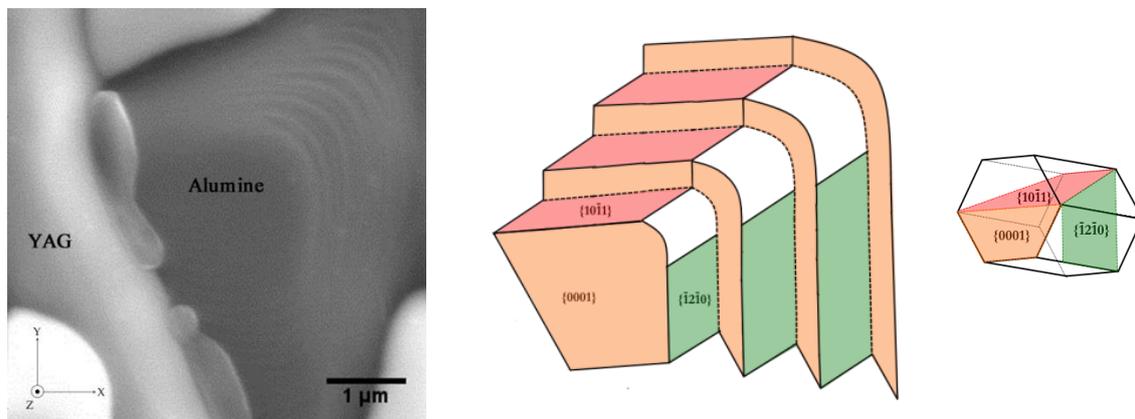


Figure VI. 11 – détermination du plan des facettes dans la phase alumine du composite AYZ 65/16/19 corrodé pendant 92,5 heures avec un débit d'air de 8 litres par minutes.

La formation de facettes est similaire dans les eutectiques et le témoin d'alumine et confirment les résultats obtenus dans la littérature. Cependant, les facettes sont moins marquées dans l'eutectique que dans le cas des monocristaux. Cette constatation pourrait simplement provenir de l'observation de cette phase selon deux directions différentes puisque l'alumine se corrode de manière anisotrope selon les directions cristallographiques (S. Ueno *et al.*, 2004; Shunkichi Ueno *et al.*, 2006). La phase grenat n'est pas affectée ici alors qu'il a été observé une légère rugosité et formation de $Y_4Al_2O_9$ et d'hydroxyde d'aluminium sur la céramique homologue frittée (Fritsch *et al.*, 2006). De même la zirconne ne forme pas de facettes et conserve sa structure cubique contrairement à ce qui a été rapporté quant à sa déstabilisation pour une zirconne polycristalline (Fritsch *et al.*, 2006). Nous constatons ainsi une diminution de la sensibilité des phases à la vapeur d'eau lorsqu'elles sont associées en réseau interconnecté à la différence des céramiques polycristallines frittées où les joints de grains constituent des chemins de diffusion rapides pour les espèces.

Dans les eutectiques binaires, un aspect microstructural similaire a été observé pour le composite $Al_2O_3 - YAG$ à plus haute température (1700°C et 1800°C) avec la formation de facettes dans l'alumine, un creusement des interfaces et une masse qui est inchangée (Bahlawane *et al.*, 2000; Otsuka, Waku, Kitagawa, *et al.*, 2005). Aucune ségrégation d'impuretés n'a été observée aux interfaces. Quelques cavités ont été observées, formées par le gonflement des phases qui introduit des contraintes aux interfaces et conduit à un écaillage dans les zones de concentration de contraintes (Otsuka, Waku and Tanaka, 2005). De telles cavités n'ont pas été observées sur les eutectiques ternaires.

L'analyse par diffraction des rayons X (*cf.* figure VI.12) n'a révélé aucun pic pouvant indiquer la présence d'hydroxyde.

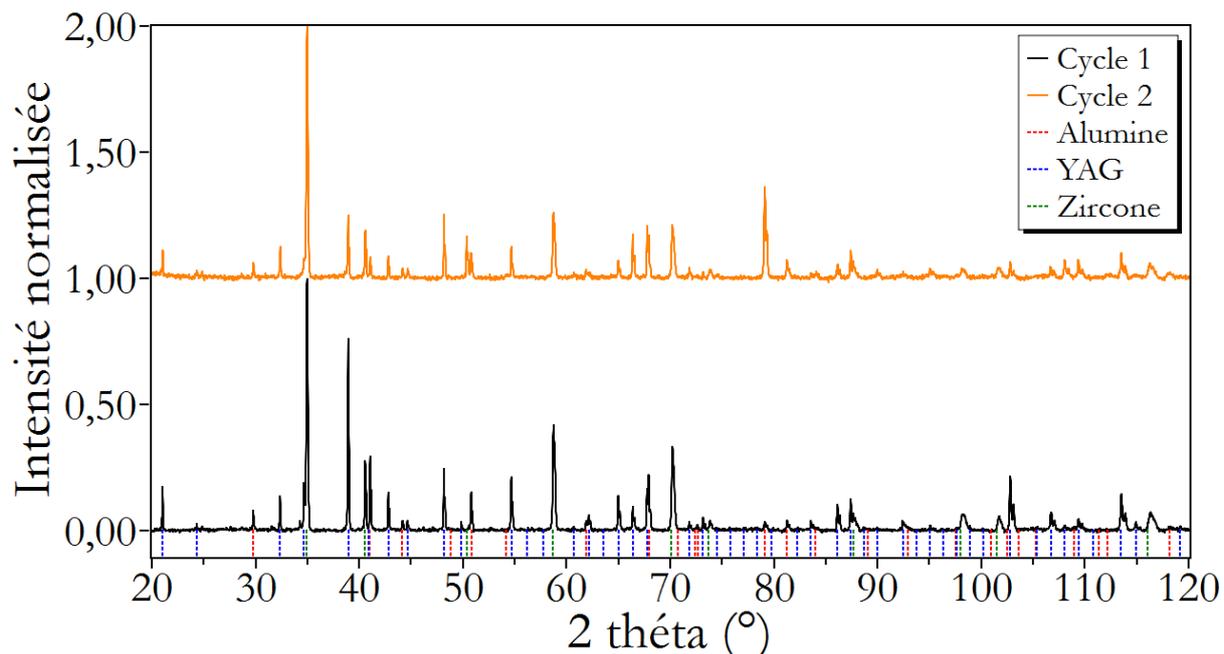


Figure VI. 12 – diffractogramme sur l'eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ après les deux cycles de corrosion.

L'étude par XPS met en évidence une modification de la chimie de surface après corrosion. La figure VI.13 présente l'exemple du pic correspondant à l'orbitale 1s de l'oxygène pour le composite eutectique solidifié AYZ 65/16/19 après chaque cycle. L'épaule visible après le premier cycle de corrosion vers 532 eV est caractéristique de la présence de liaisons O–H d'un composé de type $Al(OH)_3$. Cet épaulement est plus important après le second cycle de corrosion et sa largeur suggère qu'il existe plusieurs contributions.

Pour les deux cycles de corrosion, un décapage ionique de 1 nm restaure un profil de pic correspondant à l'orbitale 1s de l'oxygène similaire celui du matériau non corrodé pour les deux composites (*cf.* figure VI.14). Ainsi, la formation d'hydroxydes est effective sur une épaisseur inférieure à 1 nm, épaisseur trop faible pour être détectable en DRX.

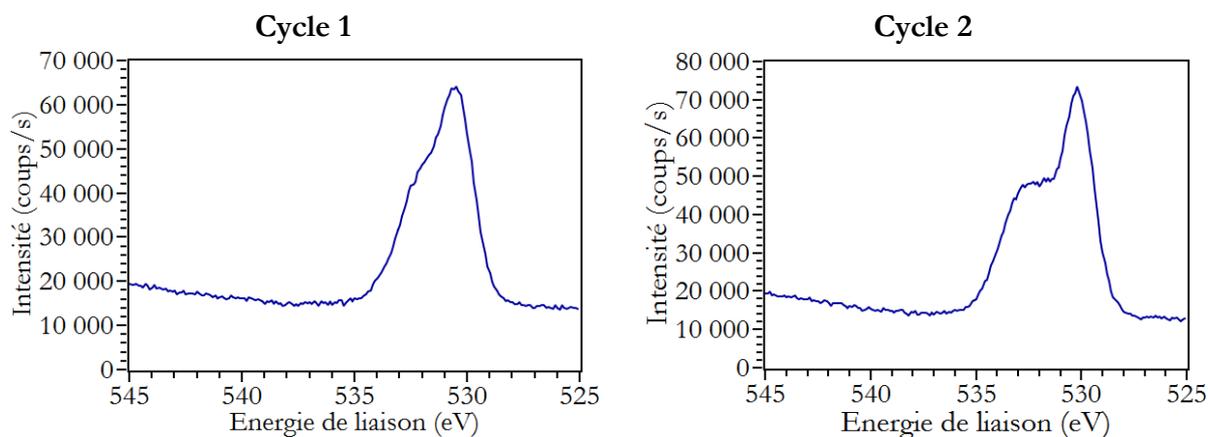


Figure VI. 13 – pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour le composite eutectique $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ après chaque cycle de corrosion.

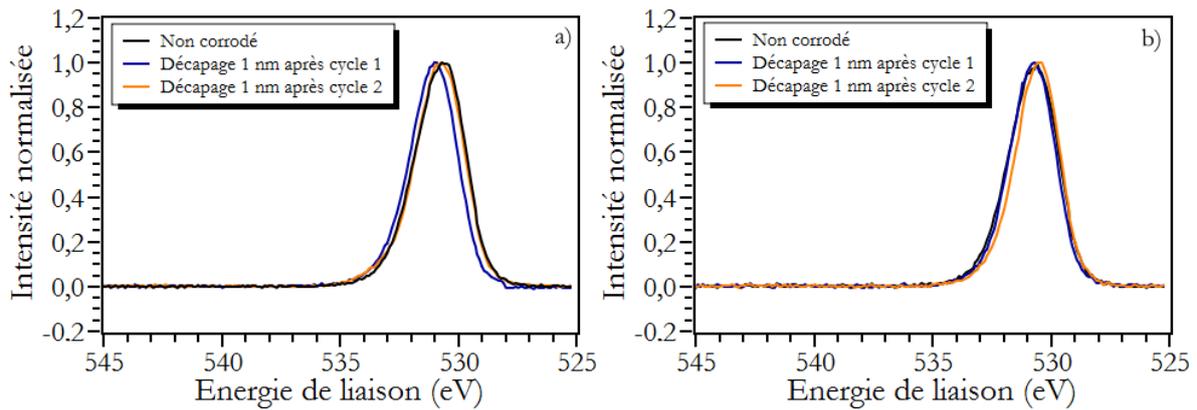


Figure VI. 14 – pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour les composites eutectiques $Al_2O_3 - YAG - ZrO_2$ (a) et $Al_2O_3 - ErAG - ZrO_2$ (b).

VI.5. Corrosion des eutectiques alumine – pérovskite – zircon

Tout comme les eutectiques à base de grenat, la perte de masse (*cf.* tableau VI.3) pour le composite ASZ 55/20/25 après les deux cycles de corrosion est très faible. Elle est de 0,04% avec un rapport surfacique de 0,0013 mg/mm².

| Masse avant corrosion 1 | Masse après corrosion 1 | Masse après corrosion 2 |
|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| 0,8280 g | 0,8278 g | 0,8277 g |

Tableau VI. 3 – masse de l'éprouvette $Al_2O_3 - SAP - ZrO_2$ avant et après corrosion.

Ce composite présente des facettes à la fois dans la phase alumine et dans la phase pérovskite après le premier cycle de corrosion comme le montre la figure VI.15. Contrairement au composite avec une phase grenat, il présente une hétérogénéité des phénomènes de corrosion, ainsi qu'un changement de la microstructure avec un grossissement des phases et la présence de facettes très marquées dans l'alumine. Pour certaines zones, la morphologie des phases est semblable à celle du matériau non corrodé avec la formation d'un sillon aux interfaces et des facettes marquées sur la pérovskite (figure VI.15-a). Pour d'autres, la morphologie des phases est altérée (figure VI.15-b).

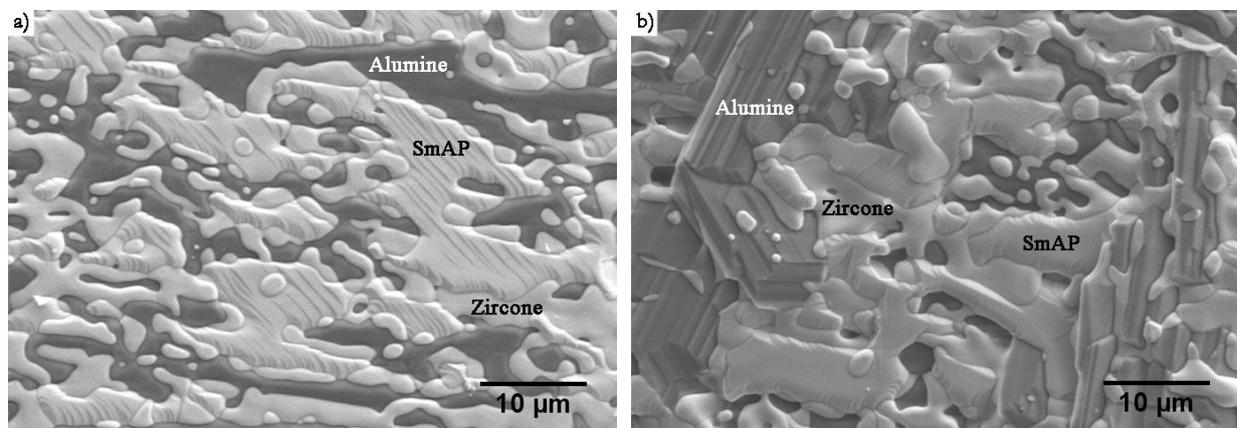


Figure VI. 15 – images MEB de l'état de surface l'éprouvette ASZ 55/20/25 corrodé pendant le cycle C1.

Ce comportement est accentué après le second cycle de corrosion comme le montre la vue générale en figure VI.16. La figure VI.17 présente une vue détaillée des différentes zones observables sur cette éprouvette. Sur la figure VI.17-apparaît une zone avec une microstructure eutectique peu modifiée qui représente la majorité de la surface de l'éprouvette. Des facettes sont cependant observées à la fois sur la phase alumine et sur la phase pérovskite à proximité des interfaces. La seconde zone (figure VI.17-b) montre une partie riche en alumine fortement facettée. Enfin, il existe des zones très riches en pérovskite très facettées avec des nodules de zircon qui ont coalescé et des plaquettes riches en aluminium d'environ 1 μm d'épaisseur (cf. figure V.17-c). Les analyses EDS en figure VI.18 et VI.19 confirment l'identification des phases. Après deux cycles de corrosion, il apparaît clairement que l'état de surface de ce composite est d'avantage affecté par la corrosion que les composites à base de grenat. L'hétérogénéité microstructurale témoigne d'importants phénomènes de diffusion, la vapeur d'eau provoquant la migration de certaines espèces et accélérant la diffusion aux interfaces.

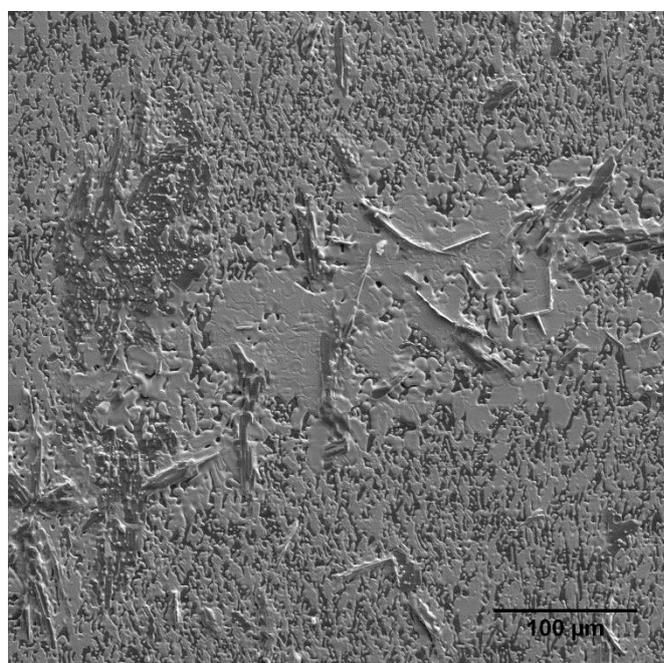


Figure VI. 16 – vue générale de la surface de surface l'éprouvette ASZ 55/20/25 après le second cycle de corrosion de 92 heures avec un débit d'air de 8 litres par minutes.

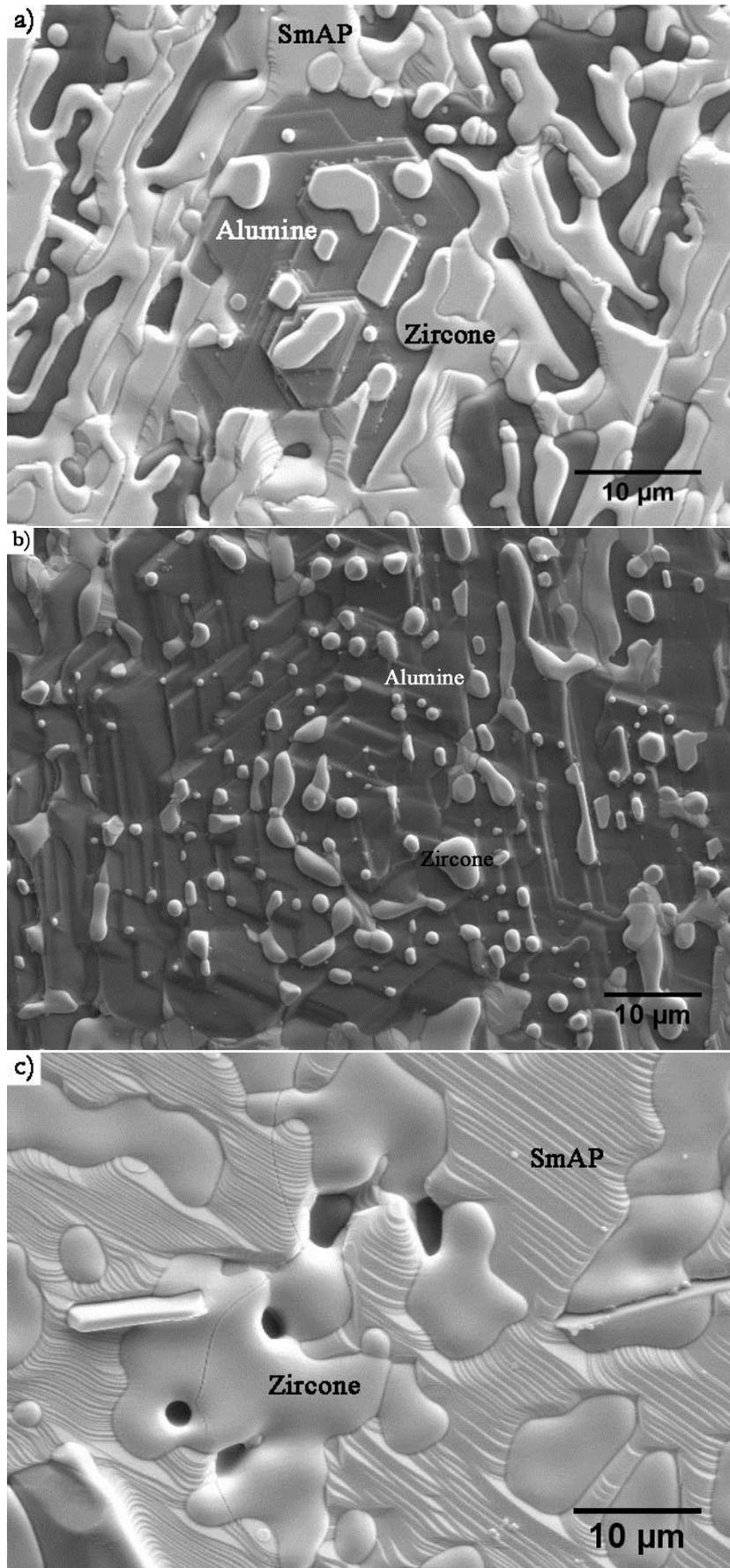


Figure VI. 17 – images MEB de l'état de surface de l'éprouvette ASZ 55/20/25 corrodé pendant 92,5 heures avec un débit d'air de 8 litres par minutes.

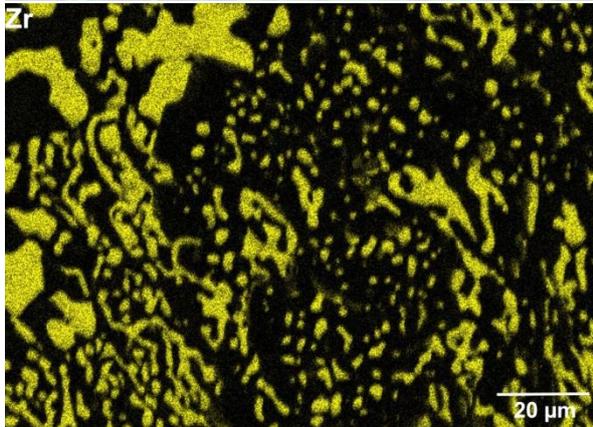
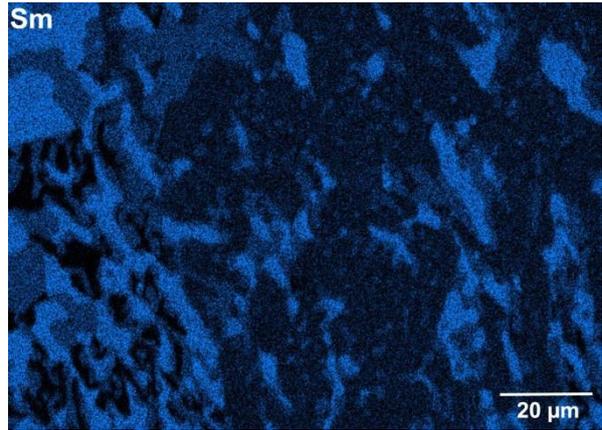
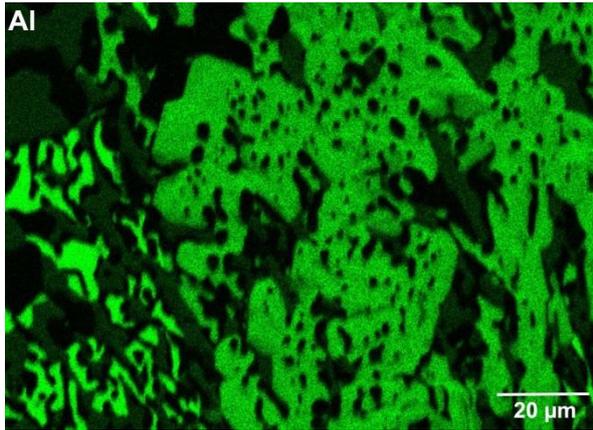
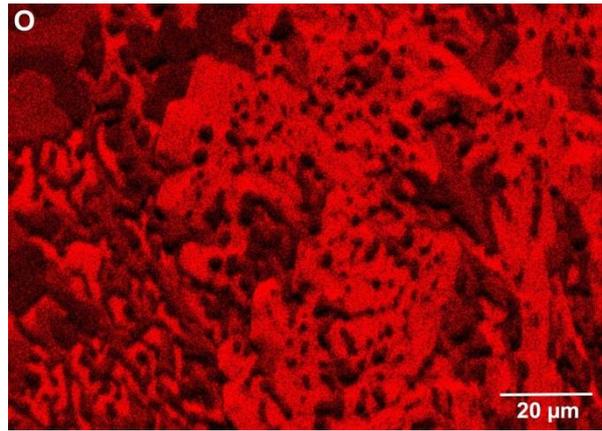
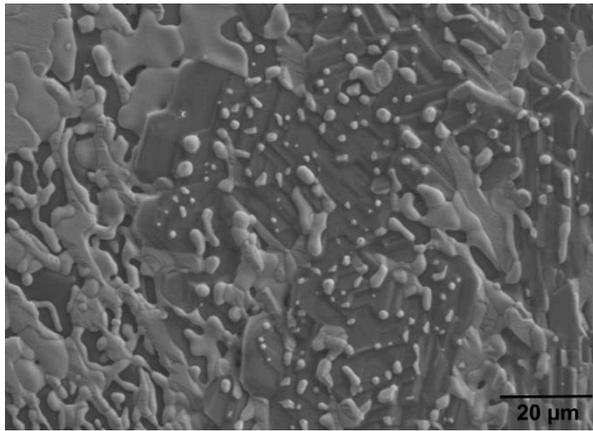


Figure VI. 18 – analyse EDS d'une zone riche en alumine.

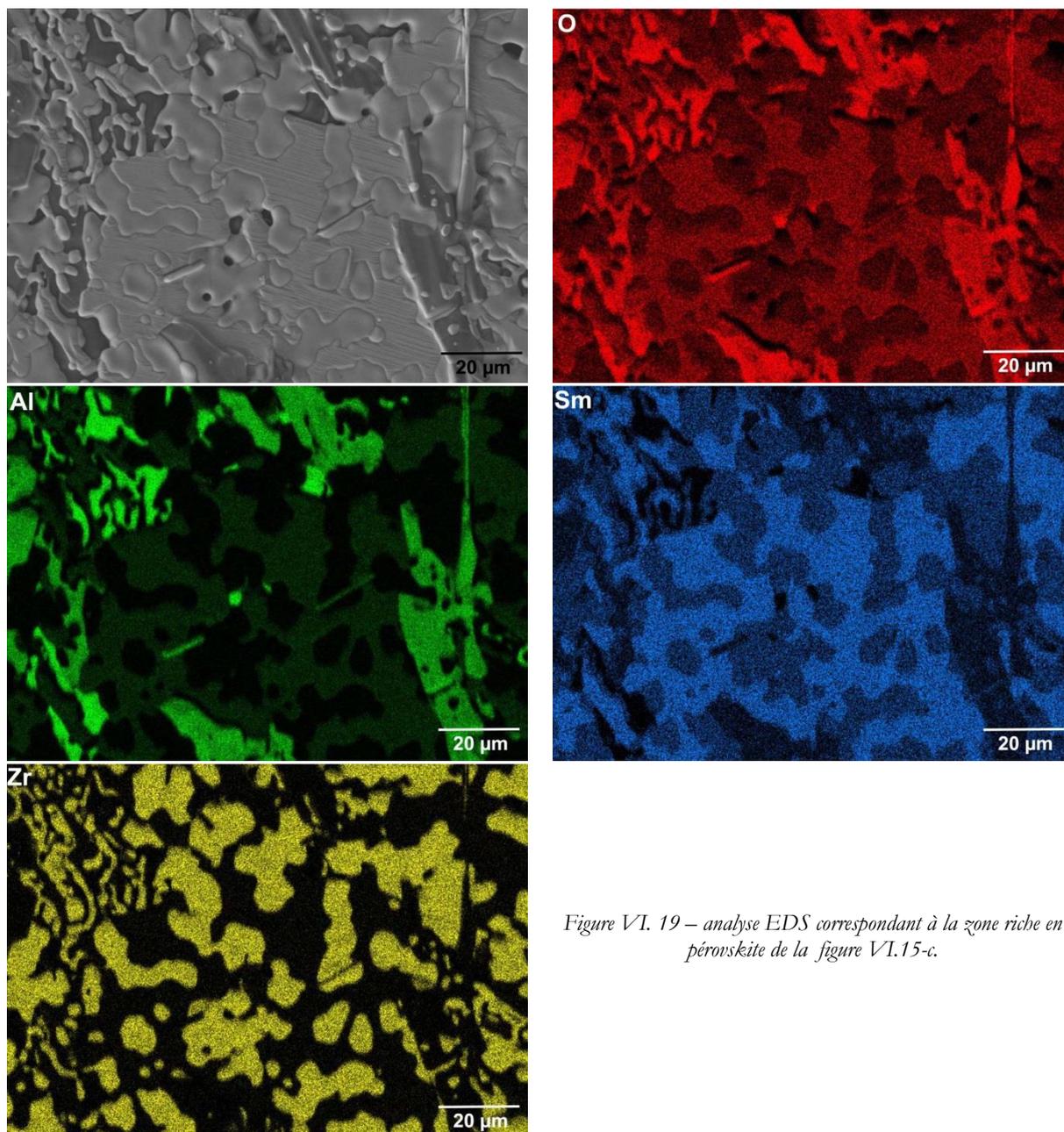


Figure VI. 19 – analyse EDS correspondant à la zone riche en pérovskite de la figure VI.15-c.

L'évolution plus importante de la composition à base de pérovskite sous vapeur d'eau par rapport aux compositions à base de grenat est confirmée par les analyses en diffraction des rayons X. Les diffractogrammes de la figure VI.20 sont constitués de pics correspondant aux familles de plans des phases alumine, pérovskite et zircon ainsi que de pics supplémentaires désignés par les flèches violettes apparaissant dès le premier cycle de corrosion contrairement aux composites à base de grenat. Ces pics correspondent à de la doyleite $\text{Al}(\text{OH})_3$ (fiche PDF 00-038-0376). Le second cycle conduit à une augmentation de l'intensité de ces raies supplémentaires liée à une corrosion accrue de cet eutectique. Les analyses par DRX confirment bien la plus grande réactivité de l'eutectique ASZ 55/20/25 face à la vapeur d'eau.

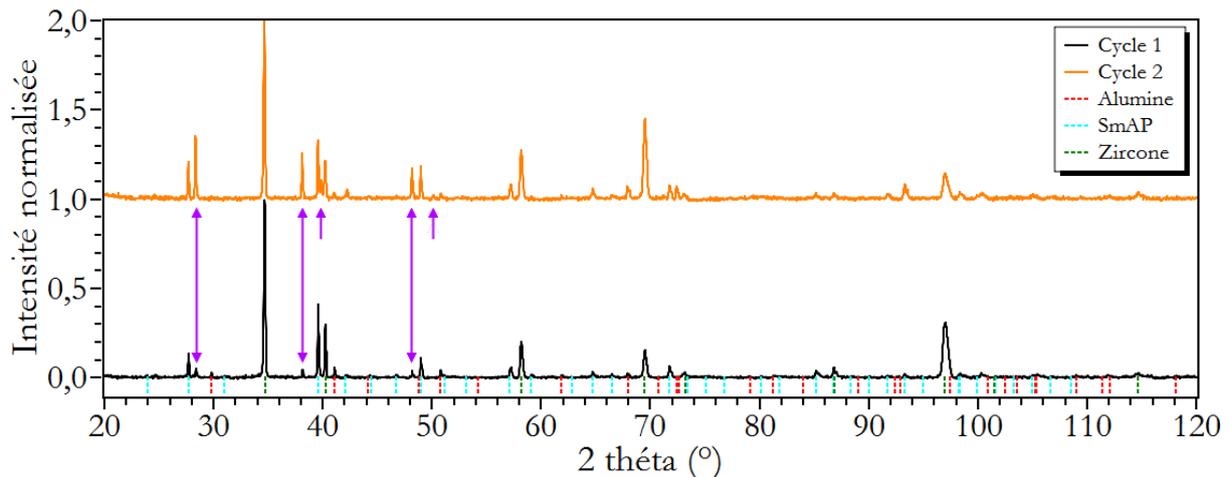


Figure VI. 20 – diffractogramme de l'eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SAP} - \text{ZrO}_2$ après les deux cycles de corrosion. Les flèches violettes montrent les pics d'hydroxyde d'aluminium.

La chimie de surface a été modifiée par la corrosion comme le montre la figure VI.21 avec des pics d'orbitale 1s de l'oxygène très larges. La technique de l'XPS n'est ici pas indiquée. En effet, il n'est pas simple de faire une déconvolution pour déterminer les différentes contributions à la formation du pic global sur les éprouvettes brutes de corrosion et décapées pour cet eutectique. Les pics sont affectés par des effets topologiques (modification de l'intensité, déplacement en énergie) puisque la surface est très rugueuse après la corrosion pour cette composition. Dans le cas des eutectiques à base de grenat, le phénomène est beaucoup plus limité. Après un décapage de 1 nm pour le premier cycle de corrosion, l'allure du pic de l'orbitale 1s de l'oxygène est similaire à celle du matériau non corrodé (*cf.* figure V.22). Cependant, l'intensité de la contribution vers 531 eV est plus faible, probablement par un effet topologique. Après le second cycle, un décapage de 3 nm permet de restaurer un pic qui se rapproche de celui du cycle 1 après décapage en termes de largeur. A cette épaisseur de décapage, l'épaule vers 531 eV est encore moins marqué qu'après le cycle 1. Pour des décapages plus importants, il y a un important phénomène de création de charges de surface qui modifie artificiellement l'allure du pic si bien qu'il est impossible de déterminer l'épaisseur d'hydroxyde formée en surface de l'échantillon.

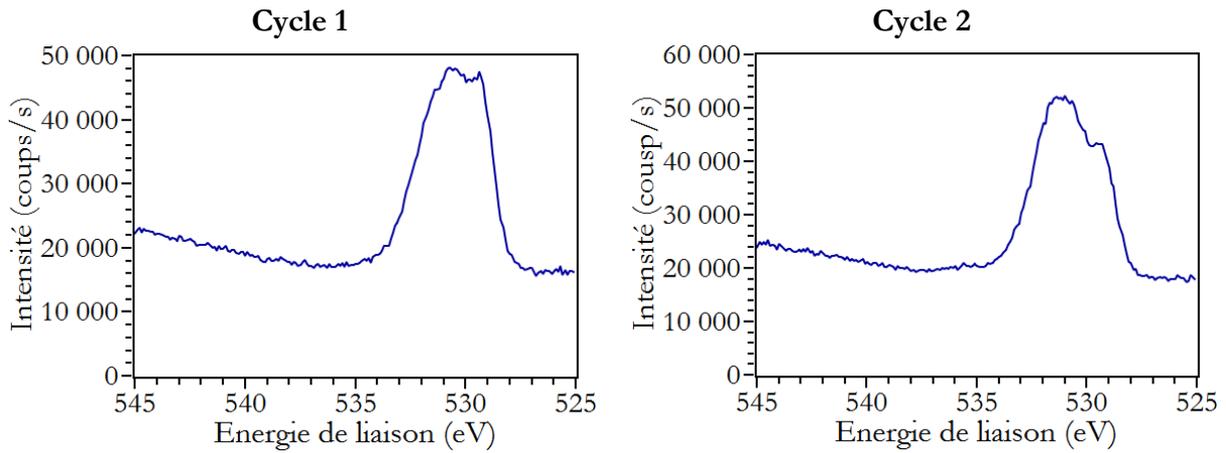


Figure VI. 21 – pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour le composite eutectique $Al_2O_3 - SAP - ZrO_2$ après chaque cycle de corrosion.

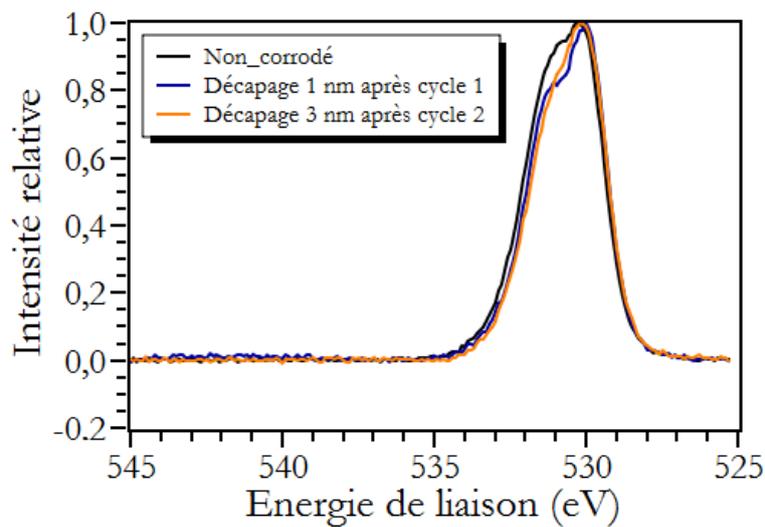


Figure VI. 22 – pic de l'orbitale 1s de l'oxygène pour le composite eutectique $Al_2O_3 - SAP - ZrO_2$ après décapage ionique de 3 nm.

L'ensemble de ces résultats démontre que le composite eutectique contenant une phase pérovskite est plus sensible que ceux contenant du grenat vis-à-vis de la corrosion. Ceci avait déjà été constaté sur les composites eutectiques binaire et ternaire à base de $GdAlO_3$ avec la formation de plaquettes ou d'aiguilles de silicate après 100 heures sous un flux d'air contenant 50%_{vol} d'eau à 1300°C qui n'avait pas été observée sur les composites à base de grenat dans les mêmes conditions de corrosion (Piquet, 2006). Ces silicates étaient formés par réaction de la pérovskite avec de la silice provenant du four de corrosion. Les eutectiques solidifiés contenant une phase pérovskite sont également plus sensibles à la température même sans vapeur d'eau puisqu'un grossissement de grains a été constaté pour le composite eutectique $Al_2O_3 - GdAlO_3$ après un traitement thermique de 500 heures à 1700°C sous air alors que la microstructure n'a pas évolué pour le composite $Al_2O_3 - YAG$ (Nakagawa *et al.*, 2005).

VI.6. Conclusion et perspectives

Les céramiques à composition eutectique solidifiées présentent globalement une bonne résistance à la corrosion en température sous atmosphère humide. D'un point de vue macroscopique, la perte de masse des céramiques eutectiques est moins importante que dans le cas de l'alumine monocristalline. En comparaison avec les eutectiques binaires, l'ajout de la zircone ne modifie pas le comportement des composites eutectiques vis-à-vis de la vapeur d'eau.

D'un point de vue microstructural, les eutectiques à base de grenat présentent les modifications les moins importantes avec la formation de facettes en surface de l'alumine et un creusement des interfaces. Aucune phase supplémentaire n'a été observée en diffraction des rayons X. En revanche, la chimie de surface du matériau a été modifiée avec l'apparition d'une contribution de liaisons O–H sur le pic de l'orbitale 1s de l'oxygène correspondant probablement à la formation d'hydroxyde d'aluminium. Cette contribution disparaît après un décapage ionique de 1 nm. Par conséquent, la formation d'hydroxyde d'aluminium est effective sur une épaisseur inférieure au nanomètre.

Le composite à base de pérovskite est caractérisé par une évolution microstructurale plus importante. Ce matériau présente également un sillon aux interfaces et des facettes à la surface de la phase alumine, également présentes pour la phase pérovskite. Des phénomènes diffusifs importants ont été observés avec une coalescence et migration des interfaces avec l'alumine et/ou la pérovskite et un grossissement de la phase zircone localisée dans les zones riches en pérovskite. De l'hydroxyde d'aluminium a été détecté par diffraction des rayons X et l'analyse de la chimie de surface montre qu'il y a eu formation de liaisons O–H sur une épaisseur plus importante que dans le cas des composites à base de grenat. En résumé, le composite eutectique à base de pérovskite est plus sensible à la corrosion par la vapeur d'eau. Ceci est en accord avec la littérature qui avait déjà relevé une sensibilité plus importante de ce type de matériau après recuit sans vapeur d'eau caractérisée par augmentation de la taille des phases alumine et pérovskite.

En perspective à cette étude, il serait intéressant d'étudier la tenue à la corrosion d'eutectiques soumis à des durées prolongées de traitement et à des taux d'humidité plus élevés. Cela permettrait de révéler une réactivité éventuelle à la corrosion des composites alumine – grenat – zircone et d'étudier l'évolution de la corrosion du composite alumine – pérovskite – zircone avec peut-être la formation d'une couche de passivation en surface de ce matériau le rendant à termes inerte face à la vapeur d'eau en température. Les résultats ont été obtenus avec une installation de laboratoire avec une vitesse d'écoulement de l'air humide limitée (quelques cm/s). Il serait alors intéressant d'effectuer de nouveaux essais de corrosion dans une installation représentative d'une turbine réelle avec des vitesses d'écoulement pouvant atteindre 250 m/s. Enfin, il a été vu dans la littérature que le vapeur d'eau entraînait une modification des propriétés mécaniques de l'alumine monocristalline et polycristalline (Castaing *et al.*, 2000; Kronenberg *et al.*, 2000; Lartigue-Korinek and Castaing, 2003). Ainsi, l'étude des propriétés mécaniques de ces matériaux après corrosion ou directement sous air humide se révèle nécessaire.

Conclusion et perspectives générales

Les travaux présentés dans ce mémoire, menés dans le cadre du projet CINATRA financé par l'ANR, avaient des objectifs multiples visant à une meilleure compréhension des caractéristiques et des propriétés thermomécaniques d'eutectiques à microstructure interconnectée préparés par solidification dirigée. Il s'agissait :

- d'étudier l'influence des conditions d'élaboration sur la microstructure et la cristallographie de ces matériaux pour des compositions choisies
- d'élaborer de nouvelles compositions eutectiques à microstructure interconnectée ;
- d'analyser la structure des interfaces des eutectiques bruts d'élaboration ;
- d'étudier les propriétés mécaniques à haute température et comprendre les modes de déformation mis en jeu;
- de déterminer la réactivité de ces eutectiques à haute température en présence de vapeur d'eau.

L'influence de la méthode d'élaboration sur les caractéristiques microstructurales et cristallographiques a été étudiée sur le composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{ZrO}_2$ choisi comme matériau de référence pour le projet ANR. Trois techniques de croissance cristalline ont été utilisées : le four à concentration de rayonnement (four à image), la méthode EFG et la technique de Micro-Pulling Down. Pour une même vitesse de solidification de 6 mm/h, les trois méthodes de solidification dirigée conduisent à des matériaux présentant une microstructure de type « Chinese Script » avec des caractéristiques cristallographiques différentes notamment d'un point de vue homogénéité d'orientations des phases. La différence de gradient thermique entre ces méthodes a un effet limité sur le matériau. Ces différences cristallographiques sont probablement dues à des phénomènes physiques liés aux paramètres instrumentaux. Par exemple, des mouvements convectifs sont induits aux extrémités de la zone liquide en front de solidification par la géométrie du procédé EFG. La vitesse de solidification influence aussi la cristallographie du matériau, celle-ci pouvant être à l'origine d'un changement de direction de croissance voire d'une modification des relations d'orientation cristallographiques.

Un front de solidification déstabilisé par une vitesse de solidification trop élevée crée des lieux de conditions de croissance différentes que sont les colonies. Chaque colonie présente une orientation des phases qui lui est propre d'où une inhomogénéité cristallographique. Cependant, il existe également des cas où la microstructure est homogène, signe d'un front de solidification stable, et présentant également une inhomogénéité cristallographique. La direction de croissance de la phase alumine gouverne la morphologie de la microstructure, celle-ci présentant une morphologie de type « Geometrical Pattern » lorsque la croissance de l'alumine s'effectue selon l'axe \vec{c} de la structure.

Quatre compositions eutectiques à microstructure interconnectée, jusqu'alors peu ou pas du tout étudiées dans la littérature, ont été élaborées avec succès au four à image. Deux de ces compositions ont été préparées à partir du diagramme de phases $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ conduisant à deux composites eutectiques : le binaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3$ et le ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAlO}_3 - \text{ZrO}_2$. Ces deux composites présentent une microstructure similaire à leurs homologues à base de gadolinium. Il est particulièrement intéressant de noter que le composite

ternaire a pu être élaboré avec une gamme de vitesses de solidification étendue pour laquelle la microstructure eutectique est exempte de colonie. Le second diagramme de phases auquel nous nous sommes intéressés est le système quaternaire $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$. Les deux composites obtenus présentent une microstructure constituée d'un enchevêtrement des phases alumine – grenat – pérovskite ou alumine – grenat – pérovskite – zircon. L'eutectique ternaire, qui n'a encore fait l'objet d'aucune étude par ailleurs, est particulièrement remarquable au regard de sa microstructure très interconnectée, quasiment isotrope très proche de celle d'un eutectique binaire et d'une ténacité particulièrement élevée sans nécessité d'apport de zircon à effet renforçant.

L'élaboration de ces nouvelles compositions incorporant une structure pérovskite, montre également que la présence d'une telle structure cristalline génère plus aisément, lorsqu'elle est associée à l'alumine, une microstructure interconnectée isotrope, qui s'avère plus délicate à obtenir pour des eutectiques contenant une phase grenat. Ces derniers nécessitent en effet des conditions d'élaboration bien définies et présentent souvent une texturation plus ou moins marquée le long de l'axe de solidification. Cette texturation est sans doute liée à l'unicité de l'axe de croissance de la phase grenat ($[100]$) et s'accompagne d'un fort facettage des plans parallèles à cet axe.

La morphologie de la microstructure et la cristallographie des eutectiques ternaires sont de nature à laisser supposer une croissance non simultanée des trois phases eutectiques, la phase zircon se solidifiant probablement en retard par rapport aux deux autres. La relation d'épitéxie entre alumine et zircon observée de façon systématique dans les composites alumine – grenat – zircon est identique à celle rencontrée dans des composites eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$:

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <001>_{\text{zircon}} \\ \{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{010\}_{\text{zircon}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

Dans le cas des composites contenant une phase pérovskite ($\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SmAP} - \text{ZrO}_2$ et $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{YAG} - \text{SmAP} - \text{ZrO}_2$), une autre relation d'orientation préférentielle entre l'alumine et la zircon est observée:

$$\begin{aligned} <10\bar{1}0>_{\text{alumine}} // <110>_{\text{zircon}} \\ \{2\bar{1}\bar{1}0\}_{\text{alumine}} // \{110\}_{\text{zircon}} \\ \{0001\}_{\text{alumine}} // \{100\}_{\text{zircon}} \end{aligned}$$

Pour ces composites, le parallélisme privilégié des plans $\{121\}$ de la pérovskite et $\{110\}$ de la zircon impose une modification des relations d'orientation entre l'alumine et la zircon par rapport à celles observées dans des composites alumine – grenat – zircon.

Les orientations presque parfaites des phases eutectiques par rapport à la direction de croissance, les relations d'épitéxie entre ces phases et la morphologie très particulière la microstructure de cette classe d'eutectiques nous ont incité à mener une investigation poussée jusqu'à l'échelle atomique sur l'arrangement de ces phases aux interfaces. Cette étude a principalement concerné les interfaces alumine – zircon et alumine – pérovskite qui se sont révélées de façon générale très cohésives car maintenant un parallélisme de plans atomiques denses de chaque structure.

Les interfaces alumine – zircon sont semi-cohérentes et fortement facettées. Ces facettes sont liées à l'aspect courbe des interfaces à l'échelle microscopique et au maintien à l'échelle atomique de configuration d'énergie minimale de certaines interfaces. L'hypothèse d'une croissance retardée de la zircon par rapport à l'alumine est en cohérence avec un contrôle de la formation

des interfaces par cette dernière. Ainsi, il y aurait croissance des plans de zircon sur la phase alumine déjà solidifiée permettant la formation d'interfaces de faible énergie correspondant à des relations d'orientation spécifiques entre les deux phases. Des dislocations de désaccord paramétrique à caractère déconnexion sont présentes aux extrémités des facettes conduisant à des rotations des phases alumine et zircon l'une vis-à-vis de l'autre et créant des incompatibilités angulaires. Celles-ci sont compensées par les différentes longueurs des facettes.

Les interfaces alumine – pérovskite sont semi-cohérentes ou incohérentes et ont un aspect droit ou facetté. Les plans d'alumine et de pérovskite mis en jeu présentent des angles inférieurs à 3° et les interfaces ont une orientation qui est généralement un compromis entre l'orientation des plans denses de ces deux phases. Le plan moyen de l'interface passe par les nœuds du biréseau de proche coïncidence, et les marches accommodent le désaccord paramétrique. Quelques interfaces suivent néanmoins exactement les plans de l'alumine, ce qui est en accord avec le contrôle de la formation des interfaces par l'alumine.

De nombreuses interfaces restent encore à étudier. Les interfaces analysées lors de cette étude pourraient faire l'objet de simulations afin de déterminer leur structure en trois dimensions. Des images de leur structure projetée selon une autre direction faciliteraient l'ajustement des paramètres de translation à l'interface.

Quatre compositions de céramiques eutectiques ont été étudiées en fluage en compression : AYZ 65/16/19, AEZ 65/16/16, ASZ 55/20/25 et AYS 77/7/16. Ces matériaux présentent des vitesses de déformation faibles ($\leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) compte tenu des températures imposées. D'un point de vue macroscopique, le composite AYZ 65/16/19 présente les meilleures performances en termes de vitesse de déformation. La composition eutectique AYS 55/20/25 qui permet d'associer à l'alumine à la fois une phase pérovskite et une phase grenat a été élaborée pour la première fois et permet d'obtenir une tenue en fluage presque comparable à celle du composite AYZ et une ténacité élevée. Les valeurs d'exposant de sensibilité à la contrainte et d'énergie d'activation de cet eutectique sont semblables à celles des eutectiques binaires alumine-pérovskite ou alumine-grenat, dont les microstructures sont très similaires.

D'un point de vue microscopique, il existe deux mécanismes de déformation en fonction de la contrainte appliquée. Sous 100 MPa, les défauts créés sont majoritairement des défauts plans alors qu'à 200 MPa une activité de dislocations, essentiellement par montée, est observée. La morphologie de la microstructure est un point essentiel, celle-ci permettant une redistribution des contraintes dans le matériau conduisant à des hétérogénéités de répartition des dislocations et l'observation de dislocations ou l'activation de systèmes de glissement « anormaux » vis-à-vis de la température, de la contrainte et de l'orientation des phases. La déformation est accommodée par la phase alumine pour les eutectiques alumine – grenat – zircon tandis que pour l'eutectique alumine – pérovskite – zircon elle est accommodée par l'alumine et la pérovskite simultanément. Ce type de comportement avait déjà été observé pour les eutectiques binaires.

L'étude de la structure des interfaces après déformation n'a pas permis de mettre en évidence une évolution marquée de celles-ci. Les interfaces sont mises en équilibre par l'effet de température. Néanmoins, une perte de résolution au niveau des cœurs de dislocations a pu être observée dans le cas d'interfaces facettées alumine/zircon, probablement liée à une concentration de lacunes de la phase zircon. Afin d'observer des défauts introduits dans ces interfaces, il serait nécessaire d'imposer des temps de déformation beaucoup plus longs afin d'atteindre des taux de déformation plus élevés.

La perspective d'une éventuelle mise en œuvre de ces céramiques eutectiques pour des applications thermo-structurales nécessitait de connaître la sensibilité possible de cette tenue au fluage vis-à-vis des conditions d'élaboration.

L'augmentation de la vitesse de solidification pour les eutectiques solidifiés par EFG conduit à une diminution de la taille de la microstructure et donc à une diminution de la vitesse de déformation du matériau. L'apparition de colonies liées à cette augmentation de vitesse de solidification conduit à une hétérogénéité de la microstructure et de l'orientation des phases mais n'occasionne pas de dégradation notable de la tenue en fluage

Pour des vitesses de solidification identiques et des microstructures très similaires les eutectiques solidifiés par EFG présentent des vitesses de déformation plus élevées que leurs équivalents solidifiés au four à image ou par Micro-Pulling Down. Ce comportement peut être attribué à une sous-stœchiométrie en oxygène des éprouvettes issues du tirage EFG dont le taux de lacunes d'oxygène plus élevé exacerberait les phénomènes de diffusion. Cette différence de comportement se constate également en Microscopie Electronique en Transmission avec l'observation de défauts plans générés sous une contrainte de 200 MPa au lieu de l'activité de dislocations observée pour le même composite solidifié au four à image. Pour valider cette hypothèse, il serait nécessaire d'étudier le comportement en fluage d'éprouvettes ayant subi un traitement thermique sous air permettant de rétablir la stœchiométrie.

Les céramiques à composition eutectique solidifiées présentent globalement une bonne résistance à la corrosion en température sous atmosphère humide avec une très faible perte de masse. D'un point de vue microstructural, les eutectiques à base de grenat sont les moins affectés par la corrosion avec la formation de facettes en surface de l'alumine et un creusement des interfaces. Aucune phase supplémentaire n'a été observée en diffraction des rayons X et des liaisons O–H ont été détectées en XPS sur une épaisseur inférieure à 1 nm.

Le composite à base de pérovskite connaît une modification microstructurale en surface plus importante avec la formation de sillons aux interfaces, de facettes en surface des phases alumine et pérovskite. De plus, il existe de forts phénomènes diffusifs conduisant à une migration des interfaces. Une phase identifiée par DRX comme étant de l'hydroxyde d'aluminium a été mise en évidence et des liaisons O–H de surface ont été détectées en XPS sur une profondeur estimée à 3 nm. Le composite eutectique à base de pérovskite apparaît donc globalement plus sensible à la corrosion par la vapeur d'eau que les composites alumine – grenat – zircon

La continuité de ces travaux, nécessiterait de prolonger les temps de corrosion, d'observer la réactivité dans les conditions de service d'un moteur et d'étudier l'impact des modifications de surface sur les propriétés mécaniques.

Bibliographie

- Adams, J., Nakamura, H., Ingel, R. and Rice, R. (1985). Thermal-Expansion Behavior of Single-Crystal Zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 68(9): C228–C231.
- Alton, W. and Barlow, A. (1967). Temperature Dependence of Elastic Constants of Yttrium Aluminum Garnet, *Journal of Applied Physics* 38(7): 3023-.
- Angle, J. P., Morgan, P. E. D. and Mecartney, M. L. (2013). Water Vapor-Enhanced Diffusion in Alumina, *Journal of the American Ceramic Society* 96(11): 3372–3374.
- Aoi, I., Yoshida, M., Fukunaga, H. and Nakae, H. (1999). Influence of Gravity on the Microstructure of Directionally Solidified Ag–Si Eutectic Alloy, *Materials Transactions, JIM* 40(1): 27–33.
- Bahlawane, N., Watanabe, T., Waku, Y., Mitani, A. and Nakagawa, N. (2000). Effect of moisture on the high-temperature stability of unidirectionally solidified Al₂O₃/YAG eutectic composites, *Journal of the American Ceramic Society* 83: 3077–3081.
- Bass, J. D. (1984). Elasticity of single-crystal SmAlO₃, GdAlO₃ and ScAlO₃ perovskites, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 36(2): 145–156.
- Baufeld, B., Baither, D., Bartsch, M. and Messerschmidt, U. (1998). Plastic Deformation of Cubic Zirconia Single Crystals at 1400 °C, *physica status solidi (a)* 166(1): 127–153.
- Bei, H., George, E. P., Kenik, E. A. and Pharr, G. M. (2003). Directional solidification and microstructures of near-eutectic Cr–Cr₃Si alloys, *Acta Materialia* 51(20): 6241–6252.
- Benamara, O., Cherif, M., Duffar, T. and Lebbou, K. (2015). Microstructure and crystallography of Al₂O₃–Y₃Al₅O₁₂–ZrO₂ ternary eutectic oxide grown by the micropulling down technique, *Journal of Crystal Growth* 429: 27–34.
- Benamara, O. and Lebbou, K. (2016). Shaped ceramic eutectic plates grown from the melt and their properties, *Journal of Crystal Growth* 449: 67–74.
- Bernal, S., Botana, F. J., García, R. and Rodríguez-Izquierdo, J. M. (1987). Behaviour of rare earth sesquioxides exposed to atmospheric carbon dioxide and water, *Reactivity of Solids* 4(1): 23–40.
- Bilde-Sørensen, J., Tholen, A., Gooch, D. and Groves, G. (1976). Structure of (0110) Dislocation in Sapphire, *Philosophical Magazine* 33(6): 877–889.
- Boyce, M. P. (2011). *Gas Turbine Engineering Handbook*, Elsevier.
- Cadoz, J., Castaing, J., Phillips, D., Heuer, A. and Mitchell, T. (1982). Work-Hardening and Recovery in Sapphire (alpha-Al₂O₃) Undergoing Prism Plane Deformation, *Acta Metallurgica* 30(12): 2205–2218.
- Castaing, J., He, A., Lagerlof, K. P. D. and Heuer, A. H. (2004). Deformation of sapphire (alpha-Al₂O₃) by basal slip and basal twinning below 700°C, *Philosophical Magazine* 84(11): 1113–1125.

- Castaing, J., Kronenberg, A. K., Kirby, S. H. and Mitchell, T. E. (2000). Hydrogen defects in α -Al₂O₃ and water weakening of sapphire and alumina ceramics between 600°C and 1000°C—II. Mechanical properties, *Acta Materialia* 48(7): 1495–1504.
- Castillo-Rodriguez, M., Castaing, J., Muñoz, A., Veyssi re, P. and Rodr guez, A. D. (2008). Analysis of a Kink Pair Model Applied to a Peierls Mechanism in Basal and Prism Plane Slips in Sapphire (α -Al₂O₃) Deformed Between 200° and 1800°C, *Journal of the American Ceramic Society* 91(5): 1612–1617.
- Castillo-Rodriguez, M., Munoz, A., Castaing, J., Veyssi re, P. and Dominguez-Rodriguez, A. (2010). Basal slip latent hardening by prism plane slip dislocations in sapphire (alpha-Al₂O₃), *Acta Materialia* 58(17): 5610–5619.
- Cheong, D., Dominguezrodriguez, A. and Heuer, A. (1989). High-Temperature Plastic-Deformation of Y₂O₃-Stabilized ZrO₂ Single-Crystals .2. Electron-Microscopy Studies of Dislocation Substructures, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties* 60(1): 123–138.
- Cherif, M. (2016). *Etude des relations  laboration-microstructure lors de la solidification d'alliages eutectiques r fractaires*.
- Cordier, P., Raterron, P. and Wang, Y. (1996). TEM investigation of dislocation microstructure of experimentally deformed silicate garnet, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 97(1–4): 121–131.
- Cordier, P., Ungar, T., Zsoldos, L. and Tichy, G. (2004). Dislocation creep in MgSiO₃ perovskite at conditions of the Earth's uppermost lower mantle, *Nature* 428(6985): 837–840.
- Corman, G. S. (1993). Creep of yttrium-aluminum-garnet single-crystals, *Journal of Materials Science Letters* 12: 379–382.
- Coutures, J. and Coutures, J. P. (1984). Etude par rayons X   haute temperature des transformations polymorphiques des p rovskites Ln AlO₃ (Ln =  l  ment lanthanidique), *Journal of Solid State Chemistry France* 52: 95–100.
- Davis, S. H. (2001). *Theory of Solidification*, Cambridge University Press.
- Deng, H., Dickey, E. C., Paderno, Y., Paderno, V. and Filippov, V. (2007). Interface Crystallography and structure in LaB₆-ZrB₂ directionally solidified eutectics, *Journal of the American Ceramic Society* 90(8): 2603–2609.
- Dickey, E. C., Dravid, V. P., Nellist, P. D., Wallis, D. J. and Pennycook, S. J. (1998). Three-dimensional atomic structure of NiO–ZrO₂(cubic) interfaces, *Acta Materialia* 46(5): 1801–1816.
- Echigoya, J., Takabayashi, Y., Suto, H. and Ishigame, M. (1986). Structure and Crystallography of Directionally Solidified Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ Eutectic by the Floating Zone-Melting Method, *Journal of Materials Science Letters* 5(2): 150–152.
- Epelbaum, B. M., Yoshikawa, A., Shimamura, K., Fukuda, T., Suzuki, K. and Waku, Y. (1999). Microstructure of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic fibers grown by mu-PD method, *Journal of Crystal Growth* 198: 471–475.

- Esnouf, C. (2011). *Caractérisation microstructurale des matériaux: analyse par les rayonnements X et électronique*, PPUR Presses polytechniques.
- Fabrichnaya, O., Savinykh, G., Zienert, T., Schreiber, G. and Seifert, H. J. (2012). Phase relations in the ZrO₂-Sm₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃ system: experimental investigation and thermodynamic modelling, *International Journal of Materials Research* 103(12): 1469–1487.
- Fabrichnaya, O. and Seifert, H. J. (2009). Assessment of thermodynamic functions in the ZrO₂-Sm₂O₃-Al₂O₃ system, *Journal of Alloys and Compounds* 475(1–2): 86–95.
- Fabrichnaya, O. and Seifert, H. J. (2011). Up-Date of a Thermodynamic Database of the ZrO₂-Gd₂O₃-Y₂O₃-Al₂O₃ System for TBC Applications, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 32(1): 2–16.
- Fang, H. S., Yan, Z. W. and Bourret-Courchesne, E. D. (2011). Numerical Study of the Micro-Pulling-Down Process for Sapphire Fiber Crystal Growth, *Crystal Growth & Design* 11(1): 121–129.
- Farmer, S. C., Sayir, A., Dickerson, P. O. and Draper, S. L. (1995). Microstructural stability and strength retention in directionally solidified Al₂O₃-YAG eutectic fibers, *Ceram. Eng. Sci. Proc* 16(5): 969–976.
- Frazer, C. S., Dickey, E. C. and Sayir, A. (2001). Crystallographic texture and orientation variants in Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ directionally solidified eutectic crystals, *Journal of Crystal Growth* 233(1–2): 187–195.
- French, J., Zhao, J., Harmer, M., Chan, H. and Miller, G. (1994). Creep of Duplex Microstructures, *Journal of the American Ceramic Society* 77(11): 2857–2865.
- Fritsch, M., Klemm, H., Herrmann, M. and Schenk, B. (2006). Corrosion of selected ceramic materials in hot gas environment, *Journal of the European Ceramic Society* 26: 3557–3565.
- Gallardo-López, A., Gómez-García, D., Martínez-Fernández, J. and Domínguez-Rodríguez, A. (2003). High temperature plastic deformation of 24–32 mol% yttria cubic stabilized zirconia (YCSZ) single crystals, *Journal of the European Ceramic Society* 23(13): 2183–2191.
- Garem, H., Rabier, J. and Kirby, S. H. (1985). Plasticity at crack tips in Gd₃Ga₅O₁₂ garnet single crystals deformed at temperatures below 950°C, *PHILOSOPHICAL MAGAZINE A-PHYSICS OF CONDENSED MATTER STRUCTURE DEFECTS AND MECHANICAL PROPERTIES* 51(3): 485–496.
- Garem, H., Rabier, J. and Veysiere, P. (1982). Slip systems in gadolinium gallium garnet single crystals, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 17(3): 878–884.
- Gervais, H., Pellissier, B. and Castaing, J. (1978). Creep Machine for High-Temperature Compression Tests of Ceramics, *Revue Internationale Des Hautes Temperatures Et Des Refractaires* 15(1): 43–47.
- Gomez-Garcia, D., Martinez-Fernandez, J., Dominguez-Rodriguez, A. and Castaing, J. (1997). Mechanisms of high-temperature creep of fully stabilized zirconia single crystals as a function of the yttria content, *Journal of the American Ceramic Society* 80(7): 1668–1672.

- Goto, T., Anderson, O. L., Ohno, I. and Yamamoto, S. (1989). Elastic constants of corundum up to 1825 K, *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* 94(B6): 7588–7602.
- Gouadec, G., Colomban, P., Piquet, N., Trichet, M. F. and Mazerolles, L. (2005). Raman/Cr³⁺ fluorescence mapping of a melt-grown Al₂O₃/GdAlO₃ eutectic, *Journal of the European Ceramic Society* 25: 1447–1453.
- Gremaud, M., Carrard, M. and Kurz, W. (1991). Banding phenomena in Al-Fe alloys subjected to laser surface treatment, *Acta Metallurgica et Materialia* 39: 1431–1443.
- Harada, Y., Ayabe, K., Uekawa, N., Kojima, T., Kakegawa, K. and Kim, S. J. (2008). Formation of GdAlO₃-Al₂O₃ composite having fine pseudo-eutectic microstructure, *Journal of the European Ceramic Society* 28(15): 2941–2946.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Nakagawa, N. and Waku, Y. (2004). Creep Behaviors of in-situ Single-Crystal Al₂O₃/YAG and Al₂O₃/GAP Eutectic Composites, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement* 112: S294–S298.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K., Nakagawa, N. and Waku, Y. (2005). Environmental effects on ultra-high temperature creep behavior of directionally solidified oxide eutectic ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 25: 1275–1283.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K. and Waku, Y. (2003). Influence of moisture on ultra-high-temperature tensile creep behavior of in situ single-crystal oxide ceramic alumina/yttrium aluminum garnet eutectic composite, *Journal of the American Ceramic Society* 86: 951–958.
- Harada, Y., Suzuki, T., Hirano, K. and Waku, Y. (2004). Ultra-high temperature compressive creep behavior of an in-situ Al₂O₃ single-crystal/YAG eutectic composite, *Journal of the European Ceramic Society* 24: 2215–2222.
- Hartel, P., Rose, H. and Dinges, C. (1996). Conditions and reasons for incoherent imaging in STEM, *Ultramicroscopy* 63(2): 93–114.
- Hay, R. and Matson, L. (1991). Alumina Yttrium-Aluminum-Garnet Crystallographic Orientation Relationships and Interphase Boundaries - Observations and Interpretation by Geometric Criteria, *Acta Metallurgica Et Materialia* 39(8): 1981–1994.
- Hay, R. S. (2007). Orientation relationships between complex low symmetry oxides: Geometric criteria and interface structure for yttrium aluminate eutectics, *Acta Materialia* 55: 991–1007.
- Heuer, A. H. and Castaing, J. (1984). Dislocations in alpha-Al₂O₃, In *Advances in Ceramics*, WD Kingery., Vol. 10 Structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics, Columbus, Ohio, USA: The American Ceramic Society.
- Hunt, J. D. and Jackson, K. A. (1966). Binary eutectic solidification, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* 236: 843-.
- Hurley, G. F. (1975). *Eutectic superalloys by edge-defined, film-fed growth*. Retrieved from <http://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=19750009404>
- Ingel, R. P. and Iii, D. L. (1988). Elastic Anisotropy in Zirconia Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society* 71(4): 265–271.

- Jackson, K. and Hunt, J. (1966). Lamellar and Rod Eutectic Growth, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* 236(8): 1129-.
- Karato, S., Wang, Z. C., Liu, B. and Fujino, K. (1995). Plastic-deformation of garnets - systematics and implications for the rheology of the mantle transition zone, *Earth and Planetary Science Letters* 130: 13–30.
- Karato, S., Wang, Z. and Fujino, K. (1994). High-Temperature Creep of Yttrium-Aluminum-Garnet Single-Crystals, *Journal of Materials Science* 29(24): 6458–6462.
- Koçak, Y., Engin, S., Büyük, U. and Maraşlı, N. (2013). The influence of the growth rate on the eutectic spacings, undercoolings and microhardness of directional solidified bismuth–lead eutectic alloy, *Current Applied Physics* 13(3): 587–593.
- Kraft, R. W. (1963). The structure of the Mg-Mg₂Sn eutectic, *Transactions of the Metallurgical Society of Aime* : 393–399.
- Kronenberg, A. K., Castaing, J., Mitchell, T. E. and Kirby, S. H. (2000). Hydrogen defects in α -Al₂O₃ and water weakening of sapphire and alumina ceramics between 600 and 1000°C—I. Infrared characterization of defects, *Acta Materialia* 48(7): 1481–1494.
- Kurz, W. and Fisher, D. J. (1989). *Fundamentals of solidification*, Switzerland: Trans Tech Publications.
- Lagerlof, K., Heuer, A., Castaing, J., Riviere, J. and Mitchell, T. (1994). Slip and Twinning in Sapphire (α -Al₂O₃), *Journal of the American Ceramic Society* 77(2): 385–397.
- Lakiza, S. and Lopato, L. (2006). Phase diagram of the alumina-zirconia-samarium system, *Journal of the American Ceramic Society* 89(11): 3516–3521.
- Lakiza, S. and Lopato, L. (2011). Phase diagrams of the systems Al₂O₃-ZrO₂-Ln(Y)O₃ as a source of multiphase eutectics for creating composite structural and functional materials, *Journal of the European Ceramic Society* 31: 1293–1303.
- Lakiza, S. M. and Lopato, L. M. (1997). Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina–Zirconia–Yttria, *Journal of the American Ceramic Society* 80(4): 893–902.
- Lakiza, S. M. and Lopato, L. M. (2008). Phase diagram of the Al₂O₃-ZrO₂-Er₂O₃ system, *Journal of the European Ceramic Society* 28(12): 2389–2397.
- Lartigue-Korinek, S. and Castaing, J. (2003). Slip and Twinning in Polycrystalline Alumina (α -Al₂O₃) Deformed under Hydrostatic Pressure between 600° and 1000°C, *Journal of the American Ceramic Society* 86(4): 566–573.
- Lee, J. H., Yoshikawa, A., Fukuda, T. and Waku, Y. (2001). Growth and characterization of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂/ZrO₂ ternary eutectic fibers, *Journal of Crystal Growth* 231: 115–120.
- Lefèvre, J. (1963). *Contribution à l'étude de différentes modifications structurales des phases de type fluorine dans les systèmes à base de zircon ou d'oxyde de hafnium.*
- Li, K. W., Li, S. M., Xue, Y. L. and Fu, H. Z. (2012). Halo formation in arc-melted Cr–Nb alloys, *Journal of Crystal Growth* 357: 30–34.

- Martinez Fernandez, J., Sayir, A. and Farmer, S. C. (2003). High temperature creep deformation of directionally solidified Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂, *Acta Materialia* 51(6): 1705–1720.
- Martinez-Fernandez, J., Jimenez-Melendo, M., Dominguez-Rodriguez, A. and Heuer, A. H. (1990). High-Temperature Creep of Yttria-Stabilized Zirconia Single Crystals, *Journal of the American Ceramic Society* 73(8): 2452–2456.
- Matson, L. E. and Hecht, N. (1999). Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified alumina/YAG eutectic monofilaments, *Journal of the European Ceramic Society* 19: 2487–2501.
- Mazerolles, L., Michel, D. and Hÿtch, M. (2005). Microstructures and interfaces in directionally solidified oxide–oxide eutectics, *Journal of the European Ceramic Society* 25(8): 1389–1395.
- Mazerolles, L., Michel, D. and Portier, R. (1986). Interfaces in Oriented Al₂O₃-ZrO₂ (Y₂O₃) Eutectics, *Journal of the American Ceramic Society* 69(3): 252–255.
- Mazerolles, L., Perriere, L., Lartigue-Korinek, S. and Parlier, M. (2011). Creep behavior and related structural defects in Al₂O₃-Ln(2)O(3) (ZrO₂) directionally solidified eutectics (Ln = Gd, Er, Y), *Journal of the European Ceramic Society* 31: 1219–1225.
- Mazerolles, L., Perriere, L., Lartigue-Korinek, S., Piquet, N. and Parlier, M. (2008). Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites, *Journal of the European Ceramic Society* 28: 2301–2308.
- Mazerolles, L., Piquet, N., Trichet, M. F., Perriere, L., Boivin, D. and Parlier, M. (2008). New microstructures in ceramic materials from the melt for high temperature applications, *Aerospace Science and Technology* 12: 499–505.
- Meisheng, H., Wenk, H.-R. and Sinitsyna, D. (1992). Microstructures in natural perovskites, *American Mineralogist* 77(3–4): 359–373.
- Mesa, M. C., Oliete, P. B., Pastor, J. Y., Martin, A. and LLorca, J. (2014). Mechanical properties up to 1900 K of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂ eutectic ceramics grown by the laser floating zone method, *Journal of the European Ceramic Society* 34(9): 2081–2087.
- Mesa, M. C., Serrano-Zabaleta, S., Oliete, P. B. and Larrea, A. (2014). Microstructural stability and orientation relationships of directionally solidified Al₂O₃-Er₃Al₅O₁₂-ZrO₂ eutectic ceramics up to 1600 degrees C, *Journal of the European Ceramic Society* 34(9): 2071–2080.
- Messerschmidt, U., Baither, D., Baufeld, B. and Bartsch, M. (1997). Plastic deformation of zirconia single crystals: a review, *Materials Science and Engineering: A* 233(1–2): 61–74.
- Minford, W., Bradt, R. and Stubican, V. (1979). Crystallography and Microstructure of Directionally Solidified Oxide Eutectics, *Journal of the American Ceramic Society* 62(3–4): 154–157.
- Mitchell, T. E., Lagerlöf, K. P. D. and Heuer, A. H. (1985). Dislocations in ceramics, *Materials Science and Technology* 1(11): 944–949.
- Mitchell, T. E., Peralta, P. and Hirth, J. P. (1999). Deformation by a kink mechanism in high temperature materials, *Acta Materialia* 47(13): 3687–3694.

- Mizuno, M. (1979). Phase Diagrams of the Systems Al₂O₃-Ho₂O₃ and Al₂O₃-Er₂O₃ at High Temperatures, *Journal of the Ceramic Association, Japan* 87(1008): 405–412.
- Mizuno, M., Yamada, T. and Noguchi, T. (1977). Phase Diagram of the System Al₂O₃ – Sm₂O₃ at High Temperatures, *Journal of the Ceramic Association, Japan* 85(984): 374–379.
- Mizuno, M., Yamada, T. and Noguchi, T. (1977). Phase diagrams of the system Al₂O₃-Eu₂O₃ and Al₂O₃-Gd₂O₃ at high temperatures, *Journal of the Ceramic Association, Japan* 85(987): 543–548.
- Murayama, Y., Hanada, S., Lee, J. H., Yoshikawa, A. and Fukuda, T. (2004). Texture control and high-temperature strength of directionally solidified Al₂O₃/YAG/ZrO₂ eutectic composite rods, *Materials Transactions* 45: 2697–2702.
- Nakagawa, N., Ohtsubo, H., Mitani, A., Shimizu, K. and Waku, Y. (2005). High temperature strength and thermal stability for melt growth composite, *Journal of the European Ceramic Society* 25: 1251–1257.
- Nakagawa, N., Waku, Y. and Wakamoto, T. (2000). A new unidirectional solidified ceramic eutectic with high strength at high temperatures, *Materials and Manufacturing Processes* 15: 709–725.
- Nakamura, A., Yamamoto, T. and Ikuhara, Y. (2002). Direct observation of basal dislocation in sapphire by HRTEM, *Acta Materialia* 50: 101–108.
- Nellist, P. D. and Pennycook, S. J. (1999). Incoherent imaging using dynamically scattered coherent electrons, *Ultramicroscopy* 78(1–4): 111–124.
- Ochiai, S., Sakai, Y., Kuhara, K., Iwamoto, S., Sha, J., Okuda, H., Tanaka, M., Hojo, M., Waku, Y., Nakagawa, N., Sakata, S., Mitani, A., Sato, M. and Ishikawa, T. (2007). Analytical modeling of stress–strain behavior at 1873 K of alumina/YAG composite compressed parallel and perpendicular to the solidification direction, *Composites Science and Technology* 67(2): 270–277.
- Oda, K. and Yoshio, T. (1997). Hydrothermal Corrosion of Alumina Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 80(12): 3233–3236.
- Oelgardt, C., Anderson, J., Heinrich, J. G. and Messing, G. L. (2010). Sintering, microstructure and mechanical properties of Al₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites, *Journal of the European Ceramic Society* 30: 649–656.
- Ohashi, Y., Yasui, N., Suzuki, T., Watanabe, M., Den, T., Kamada, K., Yokota, Y. and Yoshikawa, A. (2014). Orientation relationships of unidirectionally aligned GdAlO₃/Al₂O₃ eutectic fibers, *Journal of the European Ceramic Society* 34(15): 3849–3857.
- Opila, E. J., Jacobson, N. S., Myers, D. L. and Copland, E. H. (2006). Predicting oxide stability in high-temperature water vapor, *The journal of the minerals, metals & materials society* 58(1): 22–28.
- Otsuka, A., Waku, Y., Kitagawa, K. and Arai, N. (2005). Effect of hot corrosive environment on ceramics, *Energy* 30: 523–533.

- Otsuka, A., Waku, Y. and Tanaka, R. (2005). Corrosion of a unidirectionally solidified Al₂O₃/YAG eutectic composite in a combustion environment, *Journal of the European Ceramic Society* 25: 1269–1274.
- Pastor, J. Y., LLorca, J., Salazar, A., Oliete, P. B., De Francisco, I. and Peña, J. I. (2005). Mechanical Properties of Melt-Grown Alumina–Yttrium Aluminum Garnet Eutectics up to 1900 K, *Journal of the American Ceramic Society* 88(6): 1488–1495.
- Pawlak, D. A., Kolodziejak, K., Rozniatowski, K., Diduszko, R., Kaczkan, M., Malinowski, M., Piersa, M., Kisielewski, J. and Lukasiewicz, T. (2008). PrAlO₃–PrAl₁₁O₁₈ Eutectic: Its Microstructure and Spectroscopic Properties, *Crystal Growth & Design* 8(4): 1243–1249.
- Peña, J. I., Larsson, M., Merino, R. I., Francisco, I. de, Orera, V. M., LLorca, J., Pastor, J. Y., Martín, A. and Segurado, J. (2006). Processing, microstructure and mechanical properties of directionally-solidified Al₂O₃–Y₃Al₅O₁₂–ZrO₂ ternary eutectics, *Journal of the European Ceramic Society* 26(15): 3113–3121.
- Pena, J. I., Merino, R. I., Harlan, N. R., Larrea, A., de la Fuente, G. F. and Orera, V. M. (2002). Microstructure of Y₂O₃ doped Al₂O₃-ZrO₂ eutectics grown by the laser floating zone method, *Journal of the European Ceramic Society* 22: 2595–2602.
- Perez y Jorba, M. (1962). *Contribution à l'étude des systèmes zircon-oxydes de terres rares.*
- Perriere, L. (2008, November 26). *Élaboration par solidification dirigée et comportement mécanique de céramiques eutectiques à base d'oxydes réfractaires : rôle de la microstructure sur la fissuration et la déformation plastique à haute température.* Retrieved from <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00348355/>
- Perrière, L., Valle, R., Carrère, N., Gouadec, G., Colomban, P., Lartigue-Korinek, S., Mazerolles, L. and Parlier, M. (2011). Crack propagation and stress distribution in binary and ternary directionally solidified eutectic ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 31(7): 1199–1210.
- Perrière, L., Valle, R., Mazerolles, L. and Parlier, M. (2008). Crack propagation in directionally solidified eutectic ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 28(12): 2337–2343.
- Piquet, N. (2006). *Microstructures interconnectées dans des eutectiques à base d'oxydes réfractaires élaborés par solidification dirigée* (Thèse de doctorat).
- Poirier, J.-P. (1985). *Creep of Crystals: High-Temperature Deformation Processes in Metals, Ceramics and Minerals*, New York: Cambridge University Press.
- Prot, D. and Monty, C. (1996a). Self-diffusion in α -Al₂O₃. II. Oxygen diffusion in 'undoped' single crystals, *Philosophical Magazine A* 73(4): 899–917.
- Prot, D. and Monty, C. (1996b). Self-diffusion in α -Al₂O₃. II. Oxygen diffusion in 'undoped' single crystals, *Philosophical Magazine A* 73(4): 899–917.
- Rabier, J. and Garem, H. (1984). Plastic Deformation of Oxides with Garnet Structure, In R. E. Tressler & R. C. Bradt (Eds.), *Deformation of Ceramic Materials II*, Springer US, pp. 187–198. Retrieved from http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4615-6802-5_13

- Rabier, J., Veyssi re, P. and Grilh , J. (1976). Possibility of stacking faults and dissociation of dislocations in the garnet structure, *physica status solidi (a)* 35(1): 259–268.
- Ramirez-Rico, J., Pinto-Gomez, A. R., Martinez-Fernandez, J., de Arellano-Lopez, A. R., Oliete, P. B., Pena, J. I. and Orera, V. M. (2006). High-temperature plastic behaviour of Al₂O₃-Y₃Al₅O₁₂ directionally solidified eutectics, *Acta Materialia* 54: 3107–3116.
- Revcolevschi, A., Dhalenne, G. and Michel, D. (1988). Interfaces in Directionally Solidified Oxide-Oxide Eutectics, In *External and Internal Surfaces in Metal Oxides*, Vol. 29, Trans Tech Publications, pp. 173–198.
- Rudolph, P. (2014). *Handbook of Crystal Growth: Bulk Crystal Growth*, Elsevier.
- Sayir, A. and Farmer, S. C. (2000). The effect of the microstructure on mechanical properties of directionally solidified Al₂O₃/ZrO₂(Y₂O₃) eutectic, *Acta Materialia* 48(18–19): 4691–4697.
- Snow, J. D. and Heuer, A. H. (1973). Slip Systems in Al₂O₃, *Journal of the American Ceramic Society* 56(3): 153–157.
- Souptel, D. (2005). *Crystal growth and perfection of selected intermetallic and oxide compounds*. Retrieved from <http://oatd.org/oatd/record?record=oai%5C%3Aaqucosa.de%5C%3Aswb%5C%3A14-1107856886890-25122>
- Spina, G., Bonelli, B., Palmero, P. and Montanaro, L. (2013). An IR and XPS spectroscopy assessment of the physico-chemical surface properties of alumina–YAG nanopowders, *Materials Chemistry and Physics* 143(1): 286–295.
- Stubican, V. S. and Bradt, and R. C. (1981). Eutectic Solidification in Ceramic Systems, *Annual Review of Materials Science* 11(1): 267–297.
- Su, H. J., Zhang, J., Deng, Y. F., Liu, L. and Fu, H. Z. (2009). A modified preparation technique and characterization of directionally solidified Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ eutectic in situ composites, *Scripta Materialia* 60: 362–365.
- Susnitzky, D. W., Simpson, Y. K., Cooman, B. C. D. and Carter, C. B. (1985). The Structure of Surface Steps on Low-Index Planes of Oxides, *MRS Online Proceedings Library Archive* 60. Retrieved from <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/the-structure-of-surface-steps-on-low-index-planes-of-oxides/3BE18EC73EA9100EE0F411B3C84B15DE>
- Tai, W. P., Watanabe, T. and Jacobson, N. S. (1999). High-temperature stability of alumina in argon and argon/water-vapor environments, *Journal of the American Ceramic Society* 82(1): 245–248.
- Tikhonovsky, A. (2001). *Plastic deformation of cubic zirconia single crystals: The influence of the orientation of compression axis and yttria stabilizer content*.
- Tiller, W. A. and Rutter, J. W. (1956). The Effect of Growth Conditions Upon the Solidification of a Binary Alloy, *Canadian Journal of Physics* 34(1): 96–121.

- Tresvyatskii, S. G., Kushakovskii, V. I. and Belevantsev, V. S. (1961). Investigation of the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$, *The Soviet Journal of Atomic Energy* 9(3): 744–746.
- Ueno, S., Jayaseelan, D. D., Kondo, N., Ohji, T. and Kanzaki, S. (2004). Corrosion behavior of Al_2O_3 in static state water vapor environment at high temperature, *Journal of Materials Science* 39: 6627–6629.
- Ueno, S., Ohji, T. and Lin, H.-T. (2006). Comparison of hot-corrosion behavior of Al_2O_3 , Lu_2O_3 and their silicates, *Journal of Ceramic Processing Research* 7(3): 201–205.
- Valle, R., Carroz, L., Ritti, M.-H., Podgorski, M. and Parlier, M. (2017). Mechanical testing of DSECs: specific problems and limitations, *En cours de soumission*.
- Viechnicki, D. and Schmid, F. (1969a). Eutectic Solidification in System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Journal of Materials Science* 4(1): 84–88.
- Viechnicki, D. and Schmid, F. (1969b). Investigation of the eutectic point in the system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, *Materials Research Bulletin* 4(2): 129–135.
- Voegelé, V. (1998). *Etude en microscopie électronique en transmission de la plasticité des grenats silicates*.
- Voegelé, V., Ando, J. I., Cordier, P. and Liebermann, R. C. (1998). Plastic deformation of silicate garnets: I. High-pressure experiments, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 108(4): 305–318.
- Waku, Y. (2011). Unidirectionally Solidified Eutectic Ceramic Composites for Ultra-High Efficiency Gas Turbine Systems, In E. Benini (Ed.), *Advances in Gas Turbine Technology*, InTech. Retrieved from <http://www.intechopen.com/books/advances-in-gas-turbine-technology/unidirectionally-solidified-eutectic-ceramic-composites-for-ultra-high-efficiency-gas-turbine-system>
- Waku, Y. and Fujiwara, N. (2014, September 18). Ceramic composite material.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. and Kohtoku, Y. (1997). A ductile ceramic eutectic composite with high strength at 1,873 K, *Nature* 389: 49–52.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. and Kohtoku, Y. (1998a). The creep and thermal stability characteristics of a unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite, *Journal of Materials Science* 33(20): 4943–4951.
- Waku, Y., Nakagawa, N., Wakamoto, T., Ohtsubo, H., Shimizu, K. and Kohtoku, Y. (1998b). High-temperature strength and thermal stability of a unidirectionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ eutectic composite, *Journal of Materials Science* 33(5): 1217–1225.
- Waku, Y., Ohtsubo, H., Nakagawa, N. and Kohtoku, Y. (1996). Sapphire matrix composites reinforced with single crystal YAG phases, *Journal of Materials Science* 31: 4663–4670.
- Waku, Y., Sakata, S., Mitani, A. and Shimizu, K. (2000). High-temperature strength and a microstructure of an $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary MGC, *Journal of the Japan Institute of Metals* 64(12): 1263–1268.

- Waku, Y., Sakata, S., Mitani, A. and Shimizu, K. (2001). A novel oxide composite reinforced with a ductile phase for very high temperature structural materials, *Materials Research Innovations* 5(2): 94–100.
- Waku, Y., Sakata, S., Mitani, A., Shimizu, K. and Hasebe, M. (2002). Temperature dependence of flexural strength and microstructure of Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂/ZrO₂ ternary melt growth composites, *Journal of Materials Science* 37(14): 2975–2982.
- Waku, Y., Sakata, S., Mitani, A., Shimizu, K., Ohtsuka, A. and Hasebe, M. (2005). Microstructure and high-temperature strength of Al₂O₃/Er₃Al₅O₁₂/ZrO₂ ternary melt growth composite, *Journal of Materials Science* 40(3): 711–717.
- Waku, Y. and Sakuma, T. (2000). Dislocation mechanism of deformation and strength of Al₂O₃-YAG single crystal composites at high temperatures above 1500 degrees C, *Journal of the European Ceramic Society* 20(10): 1453–1458.
- Wang, Z. C., Dupas-Bruzek, C. and Karato, S. (1999). High temperature creep of an orthorhombic perovskite - YAlO₃, *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 110(1–2): 51–69.
- Wang, Z. L. and Cowley, J. M. (1989). Simulating high-angle annular dark-field stem images including inelastic thermal diffuse scattering, *Ultramicroscopy* 31(4): 437–453.
- Yi, J., Argon, A. S. and Sayir, A. (2005). Creep resistance of the directionally solidified ceramic eutectic of Al₂O₃/c-ZrO₂(Y₂O₃): experiments and models, *Journal of the European Ceramic Society* 25(8): 1201–1214.
- Yoshida, H., Nakamura, A., Sakuma, T., Nakagawa, N. and Waku, Y. (2001). Anisotropy in high-temperature deformation in unidirectionally solidified eutectic Al₂O₃-YAG single crystals, *Scripta Materialia* 45(8): 957–963.
- Yoshikawa, A., Epelbaum, B. M., Hasegawa, K., Durbin, S. D. and Fukuda, T. (1999). Microstructures in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method, *Journal of Crystal Growth* 205(3): 305–316.
- Yoshikawa, A., Hasegawa, K., Lee, J. H., Durbin, S. D., Epelbaum, B. M., Yoon, D. H., Fukuda, T. and Waku, Y. (2000). Phase identification of Al₂O₃/RE₃Al₅O₁₂ and Al₂O₃/REAlO₃ (RE = Sm-Lu,Y) eutectics, *Journal of Crystal Growth* 218: 67–73.

Annexe 1 : paramètres physico-chimiques des oxydes isolés et des composites eutectiques

Coefficients de dilatation linéaire

Les composites eutectiques présentent des contraintes internes provenant d'une différence de coefficient de dilatation entre les différentes phases. Les contraintes dans l'alumine relevées par spectrométrie Raman sont nettement supérieures dans le cas des composites ternaires. En effet, le coefficient de dilatation de la zircone est d'environ $11.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ entre 20 et 1500°C (Adams *et al.*, 1985), valeur bien supérieure à celles de l'alumine et du grenat (*cf.* tableau A1.1)

| | Matériau | 200°C | 700°C | 1200°C |
|--------------------------------|------------------------------------|---------------|---------------|----------------|
| Al ₂ O ₃ | Parallèles à l'axe \vec{c} | $8,2.10^{-6}$ | $9,3.10^{-6}$ | $10,5.10^{-6}$ |
| | Percpendiculaire à l'axe \vec{c} | $8,0.10^{-6}$ | $8,7.10^{-6}$ | $9,5.10^{-6}$ |
| | YAG | $7,8.10^{-6}$ | $8,8.10^{-6}$ | $9,7.10^{-6}$ |
| | ErAG | $8,2.10^{-6}$ | $9,0.10^{-6}$ | $9,8.10^{-6}$ |

Tableau A1. 1 – coefficients de dilatation linéaires de quelques oxydes (Perriere, 2008).

Module de Young

Les modules de Young ont été calculés pour différents oxydes. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 1. A partir de ces valeurs, il est possible d'estimer le module de Young des composites eutectiques en appliquant un modèle iso-contrainte (modèle de Reuss) et iso-déformation (modèle de Voigt). Les formules utilisées sont :

$$\begin{array}{l} \text{Reuss} \\ \frac{1}{E} = \sum \frac{f_i}{E_i} \end{array} \qquad \begin{array}{l} \text{Voigt} \\ E_i = \sum f_i E_i \end{array}$$

f_i : fraction volumique de la phase i ;

E_i : module de Young de la phase i .

Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau A1.3

| Matériau | Module de Young | Référence |
|--------------------------------|---|-----------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 460 GPa selon \vec{c} 430 GPa dans le plan basal | (Goto <i>et al.</i> , 1989) |
| YAG | 280 GPa | (Alton and Barlow, 1967) |
| SmAP | 305 GPa | (Bass, 1984) |
| ZrO ₂ | 230 GPa | (Ingel and Iii, 1988) |

Tableau A1. 2 – valeurs de module de Young pour quelques oxydes.

| Composite eutectique | Module de Young | |
|--|-----------------|-------|
| | Reuss | Voigt |
| Al ₂ O ₃ - YAG - ZrO ₂ | 318 | 345 |
| Al ₂ O ₃ - SmAP | 354 | 369 |
| Al ₂ O ₃ - SmAP - ZrO ₂ | 325 | 348 |
| Al ₂ O ₃ - YAG - SmAP | 352 | 361 |
| Al ₂ O ₃ - YAG - SmAP - ZrO ₂ | 319 | 334 |

Tableau A1. 3 – Valeurs de module de Young calculés à partir du modèle de Reuss et de Voigt.

Annexe 2 : Structure cristallographique des phases isolées

Les céramiques étudiées dans ce manuscrit présentent toutes le point commun de contenir une phase **alumine α** de structure rhomboédrique $R\bar{3}c$ constituée d'un sous réseau anionique O^{2-} et d'un sous réseau cationique Al^{3+} . Pour atteindre la stœchiométrie, les ions Al^{3+} occupent deux tiers des sites octaédriques. L'empilement des ions O^{2-} sous forme hexagonal compact a amené la communauté de cristallographes à indexer la phase alumine α sous forme hexagonale de rapport c/a de 2,73. Cette maille présente un volume deux fois plus important de la maille rhomboédrique et est décrit avec la notation d'indices de Miller hexagonale à 4 indices. Elle est définie à partir des sites octaédriques non occupés par les axes \vec{a}_1 , \vec{a}_2 et \vec{a}_3 de type $\langle 1\bar{2}10 \rangle$ formant le plan de base et par l'axe \vec{c} [0001] correspondant à la direction [111] de la maille rhomboédrique. L'empilement des ions O^{2-} suit une séquence ...ABAB ... et celui des ions Al^{3+} une séquence ...abcabc ... le long de l'axe \vec{c} . La longueur de l'axe [0001] correspond à l'empilement de 6 plans anioniques. Les plans cationiques a, b et c sont en réalité des plans moyens, les atomes d'aluminium étant en fait localisés de part et autre du plan A ou B considéré. Les directions denses d'oxygène correspondent aux axes $\langle 10\bar{1}0 \rangle$.

Les paramètres de maille sont : $a = 0,4759$ nm, $c = 1,299$ nm.

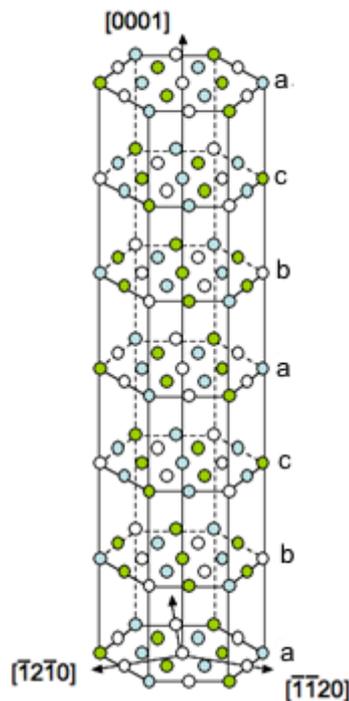


Figure A2. 1 - Représentation schématique de la maille hexagonale du sous-réseau cationique de l'alumine (en bleu : cation Al^{3+} au-dessus du plan ; en vert : cation en-dessous du plan ; en blanc : site octaédrique vide).

La structure de type **grenat** $Ia3d$ provient de minéraux silicatés de composition $X_3^{2+}Y_2^{3+}(SiO_4)_3$ avec X positionné sur les sites dodécaédriques de coordination 8, Y localisé en sites octaédriques et Si en sites tétraédriques. Dans le cas des composés YAG et ErAG, l'aluminium occupe les sites du silicium et des atomes Y tandis que la terre rare occupe les sites des atomes X. La structure est constituée d'enchaînements de tétraèdres et d'octaèdres d'oxygène centrés sur les atomes d'aluminium. Les atomes d'yttrium ou d'erbium sont positionnés dans des cavités dodécaédriques d'oxygènes situées entre les chaînes.

Le paramètre de maille est $a = 1,200620$ nm (YAG) ou $a = 1,19620$ nm (ErAG).

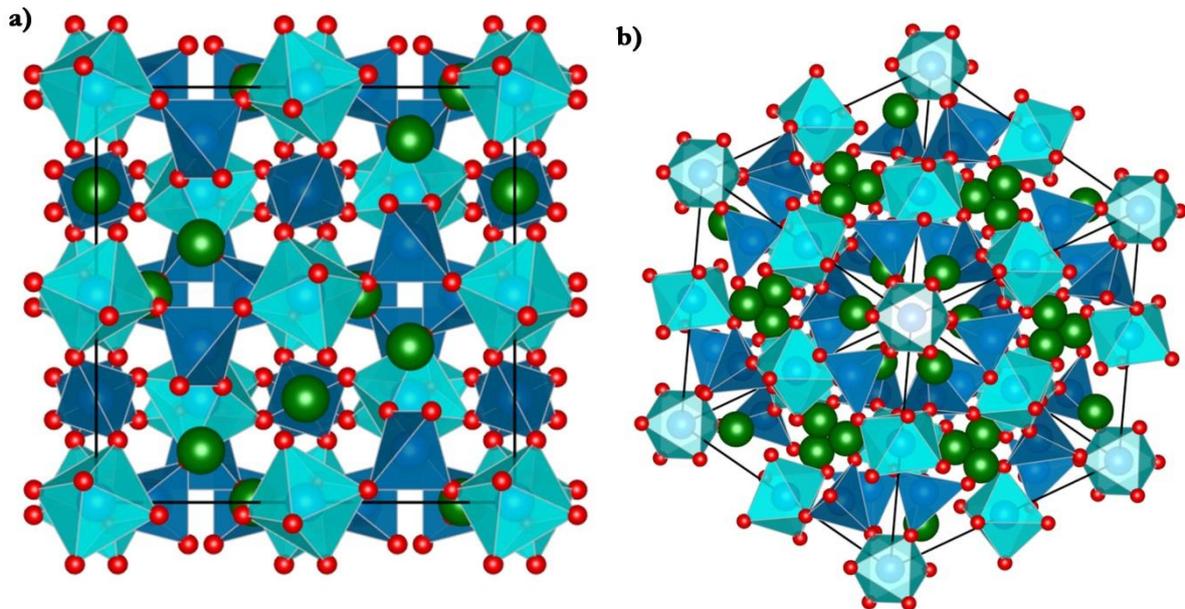


Figure A2. 2 - Représentation de la structure du YAG selon la direction $[001]$ (a) et $[111]$ (b) ; les atomes d'yttrium apparaissent en vert, les tétraèdres en bleu foncé, les octaèdres en bleu clair et les oxygènes en rouge.

La famille des oxydes de structure **pérovskite** ABO_3 a été définie à partir du minéral du même nom $CaTiO_3$. Ce type de structure décrit à la base des structures cubiques constituées d'atomes de A aux sommets de la maille, d'un atome de B au centre et d'atomes d'oxygènes situés au milieu des arêtes du cube. Cette structure est constituée par des chaînes d'octaèdres d'oxygène centrés sur l'élément A (*cf.* figure A2.3-a).

Lors du refroidissement, dans un certain nombre de cas, cette structure cubique idéale à haute température est déformée changeant la symétrie de la maille élémentaire. Dans le cas des pérovskites de type $GdAlO_3$ ou $SmAlO_3$, la maille a une symétrie orthorhombique de structure $Pnma$ (ou $Pbnm$) à température ambiante (*cf.* figure A2.3-b). La maille pérovskite est dans ces conditions constituée d'alignements distordus d'octaèdres (*cf.* figure A2.3-c).

Les paramètres de maille ($Pnma$) de $SmAlO_3$ sont : $a = 0,52904$ nm ; $b = 0,7474$ nm ; $c = 0,52912$ nm.

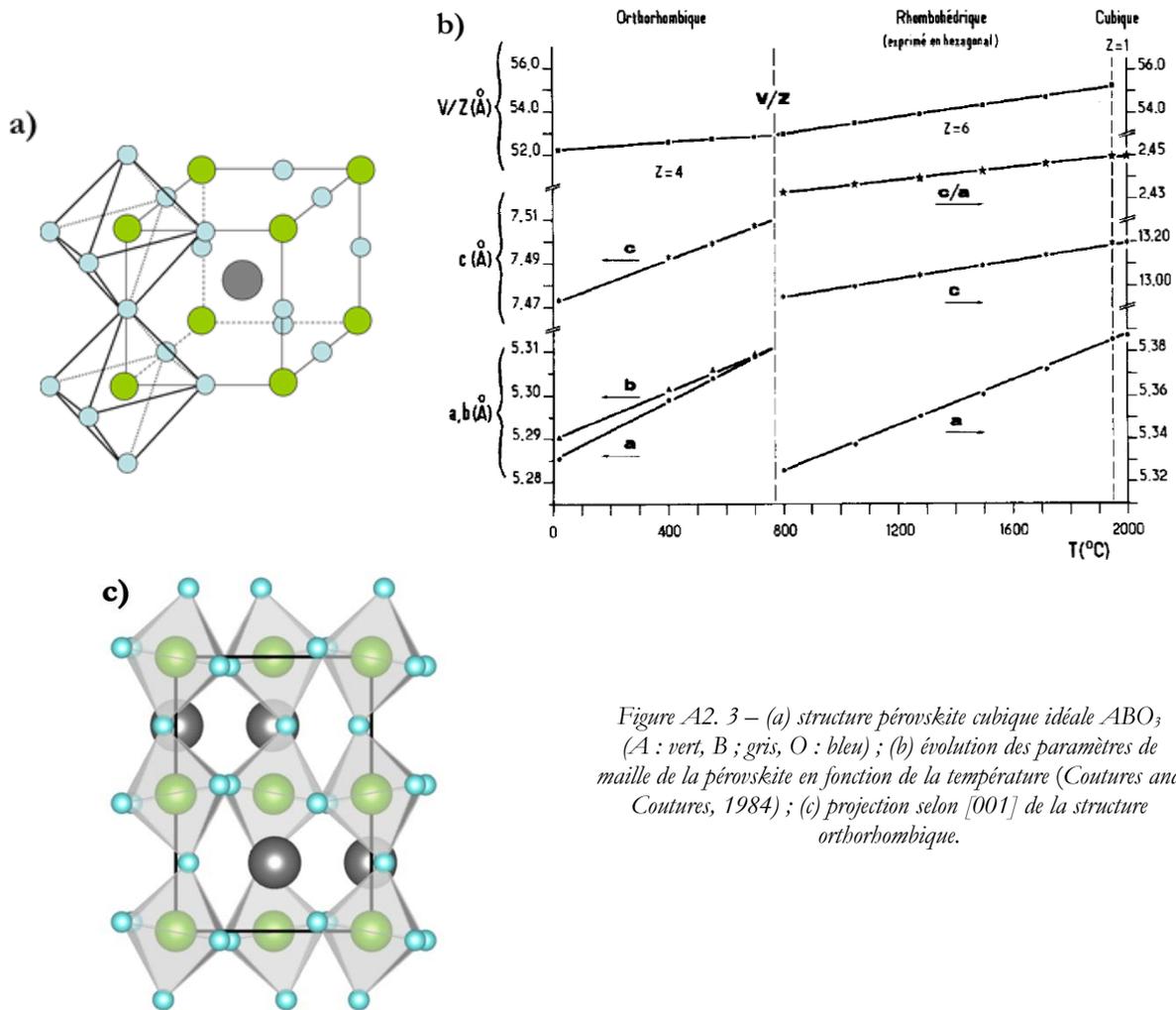


Figure A2. 3 – (a) structure pérovskite cubique idéale ABO_3 (A : vert, B ; gris, O : bleu) ; (b) évolution des paramètres de maille de la pérovskite en fonction de la température (Coutures and Coutures, 1984) ; (c) projection selon $[001]$ de la structure orthorhombique.

La structure de la **zircon**e adopte une symétrie cubique à haute température du type fluorine CaF_2 avec les atomes de calcium au sommet du cube et au centre des faces et les atomes de fluor situés dans les sites tétraédriques à $1/4$ de $\langle 111 \rangle$ (cf. figure A2.4). Pour la zircon, le zirconium occupe les sites du calcium et l'oxygène occupe les sites du fluor. Au refroidissement, il y a une transformation de phase tout d'abord quadratique puis monoclinique. Afin de conserver une structure cubique à température ambiante, il est nécessaire de doper la zircon, généralement à l'yttrine Y_2O_3 conduisant à une solution solide du type $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$, l'yttrium substituant partiellement le zirconium. \square représente les lacunes d'oxygène créées, l'atome d'yttrium étant de degré d'oxydation +III et le zirconium de degré d'oxydation +IV.

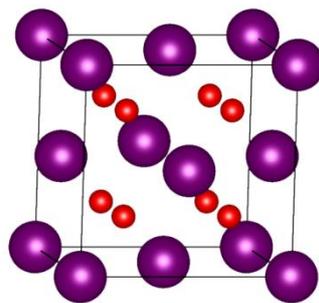


Figure A2. 4 – (a) structure fluorine CaF_2 (Ca : violet, F : rouge).

Annexe 3 : loi de Vegard pour la zircone stabilisée

La zircone ZrO_2 pure existe sous trois formes cristallographiques différentes selon la température : monoclinique, quadratique et cubique. La présence d'oxydes de terre rare dans les systèmes eutectiques oxydes permet de stabiliser la zircone sous forme cubique. La solution solide obtenue, $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}\square_{x/2}$, voit son paramètre de maille évoluer avec la quantité de $T.R_2O_3$ introduite. Les figures A3.1-a et b présentent les évolutions du paramètre de maille de la zircone cubique en fonction de la quantité en $T.R_2O_3$ introduite.

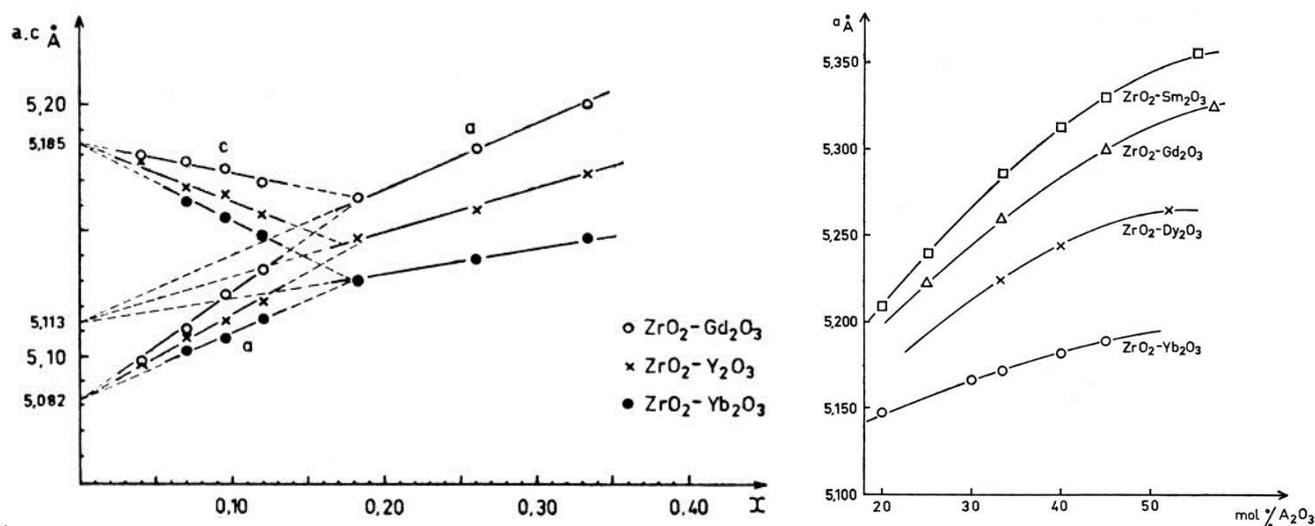


Figure A3.1 – (a) Evolution, en fonction de la fraction molaire de $T.R.O_{1.5}$ ($Ln = Y, Gd$ ou Yb), du paramètre de maille de la zircone, sous ses formes quadratique et cubique (Lefèvre, 1963) ; (b) évolution du paramètre de maille de la zircone cubique en fonction de la fraction molaire de $T.R_2O_3$ ($Ln = Sm, Gd, Dy$ ou Yb) (Perez y Jorba, 1962).

Annexe 4 : matrices de transformation de la phase pérovskite

Dans ce manuscrit, la pérovskite SmAlO_3 a été traitée avec le groupe de symétrie $Pnma$. De fait, il est nécessaire de convertir les vecteurs de Burgers indiqués dans le groupe $Pbnm$ dans la littérature avec l'opération suivante :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{Pnma} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{Pbnm}$$

A partir de la maille orthorhombique (« o »), il est possible de définir une maille pseudo-cubique (« pc ») dont les paramètres sont (Meisheng *et al.*, 1992) :

$$a_{pc} \approx a_o / \sqrt{2} ; b_{pc} \approx b_o / 2 ; c_{pc} \approx c_o / \sqrt{2}$$

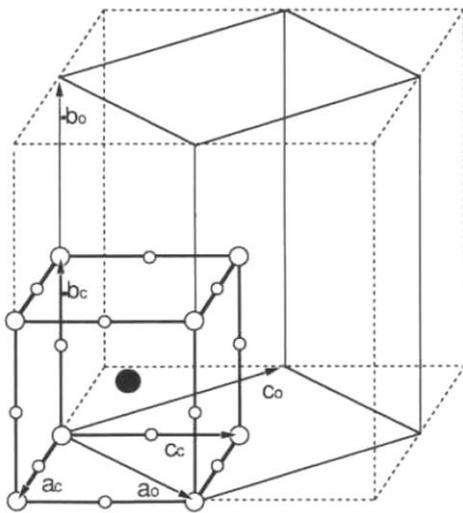


Figure A4. 1 – représentation de la maille pseudo-cubique de pérovskite en fonction de la maille orthorhombique $Pnma$ (Meisheng *et al.*, 1992).

Matrices de passage pour les plans :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{ortho} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{pc}$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{pc} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & -0,5 \\ 0 & 0,5 & 0 \\ 0,5 & 0 & 0,5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{ortho}$$

Matrices de passage pour les directions :

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{ortho} = \begin{pmatrix} 0,5 & 0 & 0,5 \\ 0 & 0,5 & 0 \\ -0,5 & 0 & 0,5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{pc}$$

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{pc} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & -1 \\ 0 & 2 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{ortho}$$

Annexe 5 : diagrammes de phase

Les compositions eutectiques conduisant à des microstructures interconnectées homogènes sont mises en évidence par les cercles rouges sur les diagrammes de phase.

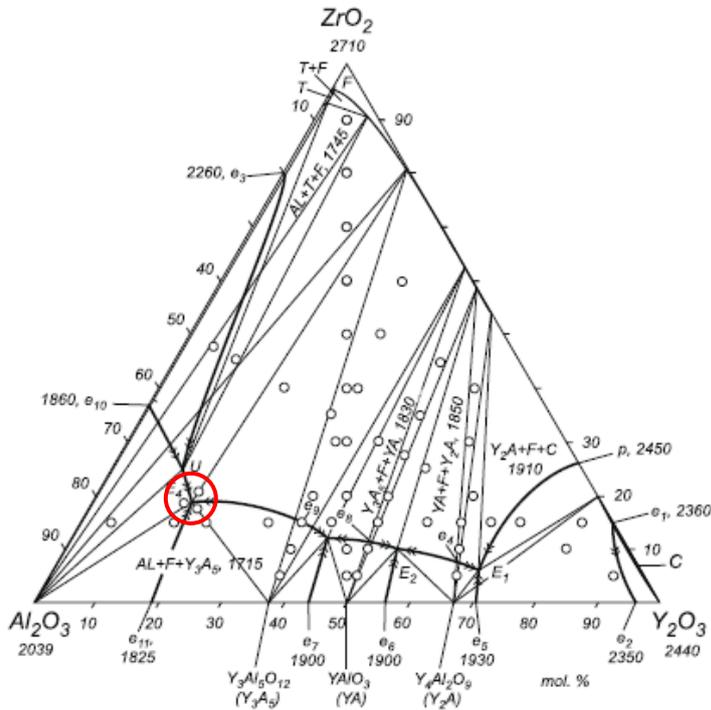


Figure A5. 2 – diagramme de phases $Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2$ (S. Lakiža and Lopato, 2011).

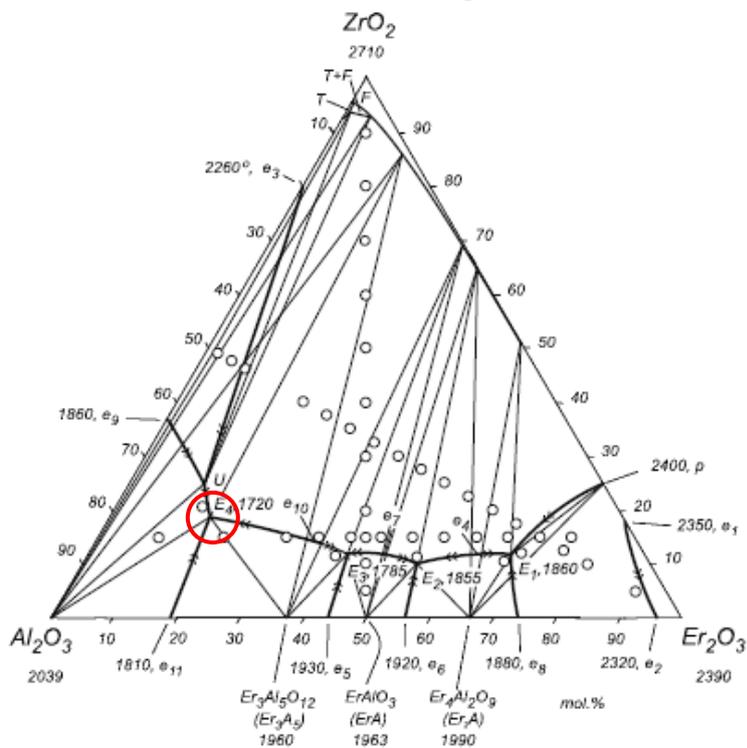


Figure A5. 2 – diagramme de phases $Al_2O_3 - Er_2O_3 - ZrO_2$ (S. Lakiža and Lopato, 2011).

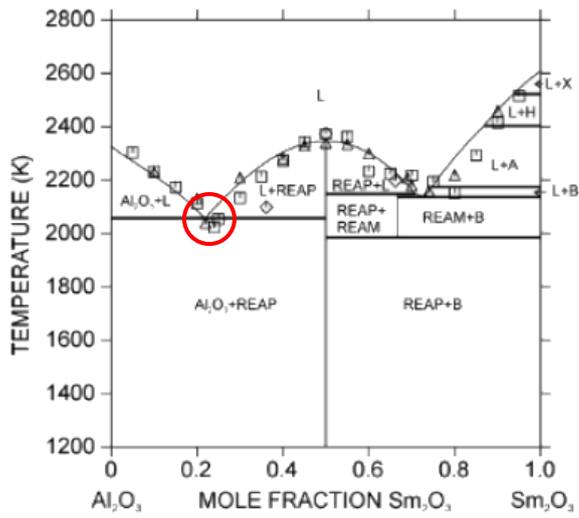


Figure A5.3 – diagramme de phases Al_2O_3 – Sm_2O_3 (Olga Fabrichnaya et al., 2012).

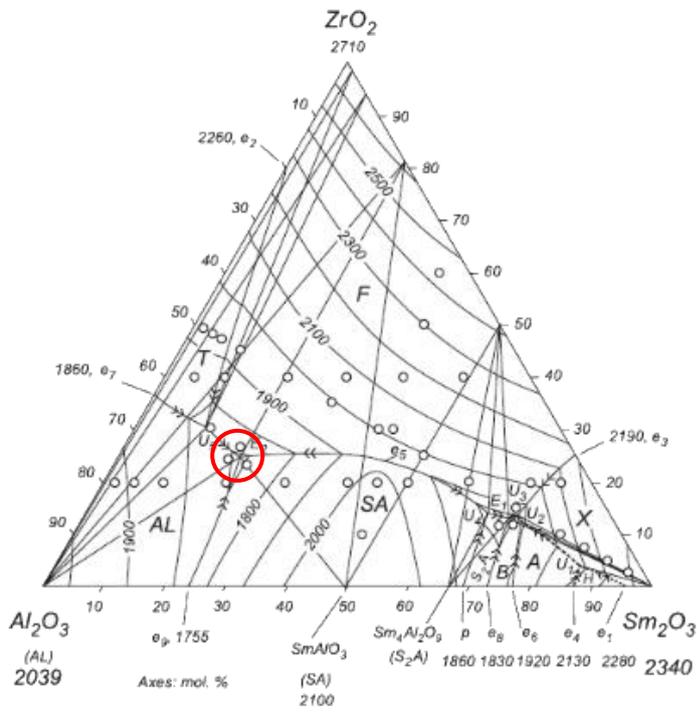


Figure A5.4 – diagramme de phases Al_2O_3 – Sm_2O_3 – ZrO_2 (Sergij Lakiža and Lopato, 2006).

Céramiques eutectiques oxydes à microstructure interconnectée préparées par solidification dirigée : élaboration, microstructure, mécanismes de déformation par fluage et réactivité en présence de vapeur d'eau.

Dans le contexte général lié aux économies d'énergie et aux problèmes environnementaux, l'amélioration du rendement des moteurs dans l'aéronautique nécessite le développement de matériaux nouveaux réfractaires permettant d'atteindre des températures de fonctionnement supérieures à 1300°C. Parmi ces matériaux les céramiques oxydes préparées à une composition eutectique par solidification dirigée depuis l'état fondu apparaissent comme une alternative prometteuse. Pour certaines conditions d'élaboration, l'association de deux ou trois phases monocristallines d'oxydes tels que l'alumine, un grenat $T.R._3Al_5O_{12}$, une pérovskite $T.R.AlO_3$ (T.R. : terre rare) ou de la zirconie ZrO_2 peut conduire à des microstructures très spécifiques, dites interconnectées. Ces matériaux composites sont exempts de joint de grains ou de phase fragilisante aux interfaces, conférant au matériau des propriétés mécaniques remarquables (déformation faible en fluage, résistance à la rupture quasiment constante) jusqu'à des températures proches de la température de fusion (1700 – 1800°C).

Ces travaux de thèse ont consisté en premier lieu à étudier l'influence du mode de croissance et de la vitesse de solidification sur les caractéristiques microstructurales, chimiques et cristallographiques des composites eutectiques $Al_2O_3 - T.R._3Al_5O_{12} - ZrO_2$ (T.R. = Er, Y). De nouvelles compositions eutectiques à partir des systèmes ternaire $Al_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2$ et quaternaire $Al_2O_3 - Y_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2$ ont été élaborées et étudiées. Les eutectiques associant les phases alumine – grenat – zirconie et alumine – pérovskite – zirconie ont fait l'objet d'études structurales des interfaces interphases à l'échelle atomique. Les interfaces sont le plus souvent semi cohérentes et parallèles aux plans denses des deux phases, et des marches à caractère dislocation accommodent les rotations et désaccords paramétriques. Ces céramiques eutectiques présentent une excellente résistance à la déformation en fluage-compression à haute température, le comportement étant fonction de la composition et de la méthode d'élaboration choisie et de la direction de compression. Les micro-mécanismes de déformation diffèrent selon la valeur de la contrainte appliquée, le mouvement de dislocations étant activé sous forte contrainte dans toutes les phases. Enfin, la stabilité microstructurale et chimique en présence de vapeur d'eau à haute température de ces eutectiques a été étudiée montrant l'absence d'endommagement de ces matériaux dans des conditions habituellement corrosives lorsqu'il s'agit de céramiques polycristallines.

Mots-clés : eutectique, oxydes réfractaires, microscopie électronique en transmission, interfaces, fluage, dislocations

Abstract

In the general context of energy savings and environmental issues, the improvement of the aircraft engine efficiency will require the development of new refractory materials allowing operating temperatures higher than 1300°C. Oxide ceramic materials with a eutectic composition prepared from the melt by unidirectional solidification seem to be a promising option. In connection with the solidification conditions, the association of two or three single-crystal phases such as alumina, garnet $R.E._3Al_5O_{12}$, perovskite $R.E.AlO_3$ (R.E. : rare earth) or zirconia ZrO_2 forms a specific interpenetrated microstructure.

These materials are free of grain boundary or weakening phase localized at the interfaces. This provides remarkable mechanical properties (good creep resistance, fracture strength nearly constant) up to temperatures close to the melting point (1700 – 1800°C).

This research first addressed to study the influence of the solidification method and the solidification rate on the microstructural, chemical and crystallographic features of the $Al_2O_3 - R.E._3Al_5O_{12} - ZrO_2$ (R.E. : Er, Y) eutectic composites. Materials with novel eutectic compositions prepared from $Al_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2$ ternary and $Al_2O_3 - Y_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2$ quaternary systems were obtained and studied. The interfaces of eutectic composites made of alumina – garnet – zirconia and alumina – perovskite – zirconia phases were studied at the atomic scale. The interfaces are mostly semi-coherent, parallel to dense planes for both phases and steps with disconnections accommodate the rotations and the misfits. These eutectic ceramics have excellent compressive creep deformation strength at high temperature. The strength is a function of the composition, the used solidification method. The deformation micro-mechanisms are different according to the applied stress, dislocation motion being activated in all phases for high stress level. Last, the microstructural and chemical stability in the presence of water vapor at high temperature of these eutectics was studied. No damaging is observed even though the conditions applied are usually corrosive for polycrystalline ceramics.

Key-words: eutectic, refractory oxides, transmission electron microscopy, interfaces, creep, dislocations