



HAL
open science

**Croissance de la céramique eutectique
Al O -YAG-ZrO Y et étude de la microstructure
Chinese Script**

Maya Cherif

► **To cite this version:**

Maya Cherif. Croissance de la céramique eutectique Al O -YAG-ZrO Y et étude de la microstructure Chinese Script. Autre. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAI054 . tel-01586458

HAL Id: tel-01586458

<https://theses.hal.science/tel-01586458>

Submitted on 12 Sep 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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Maya Cherif

Thèse dirigée par **Thierry Duffar** et
codirigée par **Michaël Podgorski**

préparée au sein du **laboratoire SIMaP-EPM**
dans l'**École Doctorale I-MEP2, Grenoble-INP**

Croissance de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ et étude de la microstructure Chinese Script

Thèse soutenue publiquement le **15 septembre 2016**,
devant le jury composé de :

M. Daniel, Bellet

Professeur à Grenoble-INP, Président

Mme. Sabine, Bottin-Rousseau

Maître de Conférences à l'Institut des NanoSciences Paris, Rapporteur

Mme. Marie-Hélène, Berger

Maître de Recherche à l'école des Mines Paristech, Rapporteur

M. Kheirredhine, Lebbou

Directeur de recherche CNRS à ILM Lyon, Examineur

M. Michaël, Podgorski

Docteur-Ingénieur à SAFRAN, Co-encadrant

M. Thierry, Duffar

Professeur à Grenoble-INP, Directeur de Thèse



Résumé

Les céramiques eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ obtenues par solidification dirigée constituent une alternative aux superalliages base nickel monocristallins pour le développement d'aubes de turbine à haute température. En effet, leur microstructure complexe 3D-imbriquée, appelée Chinese Script, et la qualité des interphases confèrent au matériau une stabilité thermique et des propriétés mécaniques, fluage et contrainte à la rupture, constantes jusqu'à des températures proches de 1700°C .

Nos travaux se basent sur deux approches, expérimentale et numérique, afin de comprendre deux aspects inhérents à la morphologie de cet alliage :

- La microstructure Chinese Script constituée de lamelles irrégulières enchevêtrées des phases majoritaires corindon et YAG et d'une troisième phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.
- L'apparition des colonies dans la microstructure, qui résultent d'une déstabilisation de l'interface de solidification en présence d'une impureté.

Trois procédés d'élaboration ont été utilisés dans le cadre du projet : EFG, Bridgman et Micro-Pulling Down, afin d'explorer une large gamme de conditions de croissance (gradient de température et vitesse de solidification). Une modélisation des trois procédés par éléments finis avec le logiciel commercial COMSOL a permis une connaissance précise des paramètres de solidification, nécessaire à l'étude des mécanismes de croissance. En parallèle, la composition des échantillons est confrontée aux calculs CALPHAD du diagramme d'équilibre des phases.

Une procédure de caractérisation des microstructures obtenues pour différentes conditions de solidification a été mise en place pour décrire cet eutectique irrégulier. Ainsi l'effet de la vitesse et du gradient de température sur cet alliage a été étudié. Des similarités avec la croissance des eutectiques métalliques ont été établies. Il apparaît que la structure eutectique est constituée de deux phases Al_2O_3 et YAG monocristallines et d'une dispersion de $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.

Enfin un modèle physico-chimique, inspiré des modèles existants sur la croissance eutectique des métaux, est proposé pour expliquer la formation de cette microstructure et la déstabilisation du front de solidification. Ce modèle est comparé aux observations expérimentales et montre que la compréhension de la croissance eutectique élaborée dans le cas des métaux s'applique bien à la description des eutectiques céramiques.

Par ailleurs, une perspective de contrôle de la microstructure par champ électrique est présentée. En effet, en utilisant le caractère ionique du matériau fondu, l'application d'un champ électrique permet de modifier le mouvement des ions et donc d'influencer les phénomènes de diffusion à l'origine de la microstructure.

Abstract

These last decades, directionally solidified eutectic oxides have drawn attention and are seen as an alternative to Ni based superalloys for the development of high temperature turbine blades. Indeed, their 3D entangled and complex microstructure, called Chinese Script and the high quality of the interphases provide a thermal stability and mechanical properties, creep and strength, constant up to 1973 K.

Our study focuses on the directional solidification of an alumina-based ternary eutectic alloy. The work is based on two approaches, experimental and modeling, in order to understand two inherent aspects of this alloy morphology:

- The Chinese Script microstructure composed of irregular entangled lamellas of the two major phases Al_2O_3 and YAG and the third phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.
- Colonies formation due to the presence of an impurity causing an interface destabilization.

Experiments have been performed by different growth techniques: EFG, Bridgman and Micro-Pulling down exploring a large range of growth conditions. The modeling of these processes on a commercial software COMSOL gave the precise knowledge of the growth rate and the temperature gradient, needed for the study of the growth mechanisms. In parallel, sample composition has been confronted to the phase equilibrium diagram calculated by the CALPHAD method.

A characterization route of the microstructures obtained for different growth conditions has been set up in order to describe this irregular eutectic. Thus, the influence of speed and temperature gradient have been studied, showing identical growth behavior with eutectic metals. Moreover, it appears that this eutectic structure is composed of two single crystals: Al_2O_3 and YAG and a finely dispersed particles of $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.

Finally, a physico-chemical model is presented, based on classical models in the case of metallic eutectics, in order to describe the formation of this microstructure and the appearance of colonies at the eutectic composition. The model is confirmed by the experimental observations. Peculiarities of the ceramic eutectic growth, with respect to metallic eutectics, are discussed.

Besides, a way to control the microstructure through an electric field is presented. Indeed, by using the ionic property of the molten material, applying an electric field allows to modify ions transport and thus influences the diffusion phenomena at the origin of the microstructure.

À ma merveilleuse famille...

À Sarra M...

À Martin...

Avant-Propos

Ce travail de recherche, financé par l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie et par Safran Aircraft Engines, filiale du groupe Safran, s'est déroulé au laboratoire SIMaP au sein du groupe EPM, Elaboration par Procédés Magnétiques.

Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse :

M. Daniel Bellet, pour avoir accepté de présider mon jury. Il a su mener à la fois avec simplicité et rigueur les débats pendant la soutenance.

Mme Sabine BOTTIN-ROUSSEAU et Marie-Hélène BERGER pour avoir accepté d'être rapporteuses de ce travail. Leurs remarques respectives sur la dynamique de la solidification des eutectiques et sur la cristallographie ont permis de compléter le travail effectué.

M. Kheirredhinne LEBBOU d'avoir accepté d'être examinateur et d'avoir partagé sa passion pour les expériences de solidification et pour sa collaboration.

M. Michaël Podgorski qui a co-encadré cette thèse, pour son suivi régulier de mes travaux de recherche et son soutien permanent.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à Thierry Duffar pour nos échanges stimulants, sa pédagogie, sa confiance, son écoute... Bref, pour toutes ses qualités humaines et professionnelles que je ne pourrai pas toutes énumérer. Il m'a encouragé pendant ces trois années. Sa grande expérience dans la solidification s'est traduite par des conseils avisés qui m'ont permis de mener à bien mes travaux.

Je remercie également tous les membres du projet CINATRA, et plus particulièrement, Laurent CARROZ, Nicolas BARTHALAY, Omar BENAMARRA, Laura LONDAITZBEHERE, l'équipe de l'ONERA avec Michel PARLIER, Sylvie LALANNE, Jean-Claude DAUX, Marie-Hélène RITTI, Johan PETIT et Roger VALLE, sans qui ces travaux n'auraient pas été possibles.

Je souhaite également adresser mes remerciements à tous les membres du groupe EPM : les permanents, les stagiaires, les doctorants et les post-doctorants qui m'ont accompagné dans mon quotidien, aidé et encouragé : Leslie, Mircea, Amina, Gourav, Mariano, Ahmed, Simon, Carmen STELIAN, M. Antoine ALEMANY, Mme Khadija RASSOULI, M. Yves Fautrelle et tous ceux que j'oublie.

Je tiens à exprimer mes remerciements à M. Raphaël Haumont et à Patrick qui m'ont chaleureusement accueilli dans leur laboratoire pour les expériences sur l'influence du champ électrique sur « mon » matériau.

Je tiens aussi à remercier les membres des équipes du laboratoire SIMaP : M. Pierre LHUISSIER et M. Luc SALVO pour leur aide sur la micro-tomographie et le traitement d'image, M. Gilles RENOU pour les caractérisations au TEM.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches de me soutenir et m'écouter pendant toutes mes aventures. Merci à Sarra M. qui m'accompagne depuis mes quatre ans. Merci à Firas et à Sarra B. de toujours m'encourager. Merci à Mehdi de me secouer et de me conseiller. Merci à Claire de me faire relativiser. Merci Papa, Maman, Issam, Alyssa, Mamie et tata pour votre amour et soutien inconditionnel. Merci Martin de me supporter, de m'aider, bref d'être là dans mon quotidien. Je vous suis reconnaissante de m'avoir aidé chacun à votre manière.

Table des matières

Introduction	iii
Nomenclature	vii
I. Etat de l'art	1
1. La solidification des eutectiques	1
1.1. Classification des eutectiques	1
1.2. La croissance eutectique dans les systèmes binaires et ternaires	5
1.3. Déstabilisation de l'interface solide/liquide et conséquences	15
1.4. Cristallographie dans les eutectiques	19
1.5. Conclusion	20
2. Systèmes eutectiques binaires et pseudo-binaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$	20
2.1. Microstructures eutectiques d'alliages binaires d'oxydes à base d' Al_2O_3 par solidification dirigée.	20
2.2. Relations cristallographiques	26
2.3. Validité du modèle théorique des eutectiques irréguliers sur les alliages binaires eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$	28
3. Système eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$	29
3.1. Microstructure eutectique	29
3.2. Microstructure orientée	34
3.3. Conclusion	36
4. Conclusions et problématiques	37
II. Outils et simulation des procédés d'élaboration	39
1. Approche thermodynamique	39
1.1. Description de la base de données thermodynamique utilisée	39
1.2. Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	41
2. Etude de la réactivité des creusets et filières avec la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2:\text{Y}$ fondue	46
3. Les procédés d'élaboration	50
3.1. Le procédé Bridgman-Stockbarger	52
3.2. Le procédé EFG (Edge-defined film fed growth)	65
3.3. Le procédé Micro-Pulling down	73
4. Conclusion	74

III. Morphologie eutectique dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$	75
1. Effet des conditions de tirage sur la périodicité de la structure	75
1.1. Méthodes d'estimation de l'espacement lamellaire	76
1.2. Résultats	78
2. Transitions microstructurales	82
2.1. Déstabilisation d'interface	82
2.2. Transition Chinese Script/ Geometrical Pattern	86
3. Microstructure tri-dimensionnellement imbriquée	87
4. Conclusion	91
IV. Physico-chimie de la croissance eutectique de la structure Chinese Script de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$	93
1. Discontinuité de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$	93
2. Chemin de solidification	97
3. Morphologie de l'interface de solidification et distribution de la zirconne	98
4. Croissance eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$	100
5. Rejet et précipitation de la zirconne	104
6. Conclusion	106
V. Structure eutectique et champ électrique	107
1. Champ électrique intrinsèque au matériau à l'interface de solidification	107
1.1. Mécanisme d'apparition du champ électrique à l'interface de solidification	107
1.2. Conséquences de ce champ électrique	111
1.3. Effet de champ électrique à l'interface de solidification de l'eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$	114
2. Effet d'un champ électrique externe sur la solidification de l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$	117
2.1. Dispositif expérimental	117
2.2. Influence du champ électrique sur la croissance eutectique	118
3. Conclusion	124
Conclusion et perspectives	125
Bibliographie	129
Annexes	145

Introduction

Les économies d'énergie restent un enjeu majeur. En particulier, pour améliorer le rendement des turbines à gaz, il est envisagé d'augmenter la température de combustion au-dessus de 1770 K et donc d'utiliser des matériaux stables. Les aubes de turbines sont les pièces les plus chaudes d'un moteur et sont soumises à de fortes contraintes mécaniques et environnementales : fluage, fatigue, corrosion, oxydation... Des superalliages à base nickel monocristallins sont actuellement utilisés mais leur température de fonctionnement reste limitée autour de 1400 K.

Les céramiques sont des matériaux plus réfractaires qui sont conventionnellement élaborées par des méthodes de frittage. Cependant, la présence de joints de grains et de porosité résiduelle dans la microstructure confère au matériau un caractère fragile et des propriétés mécaniques qui diminuent au-dessus de 1300 K. L'obtention de monocristaux de céramiques eutectiques par solidification dirigée constitue une alternative aux superalliages. En effet, Waku et al. [Waku, 1997] ont comparé les propriétés mécaniques de plusieurs matériaux : des alliages eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ élaborés par frittage et solidification et un alliage à base nickel. Leur étude a montré que la température d'utilisation maximale des céramiques solidifiées est plus importante que celle des alliages à base-Ni ou des céramiques frittées. Leur microstructure complexe 3D-imbriquée, appelée Chinese Script, et la qualité des interphases confèrent au matériau une stabilité thermique et des propriétés mécaniques, fluage et contrainte à la rupture, constantes jusqu'à leur température de fusion vers 2000 K. Par ailleurs, le contrôle de la solidification dirigée a permis d'obtenir des alliages eutectiques dépourvus de grains et de colonies. Suite à ces résultats, l'ajout de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a contribué à affiner la microstructure et à augmenter la ténacité du matériau [Waku, 2002].

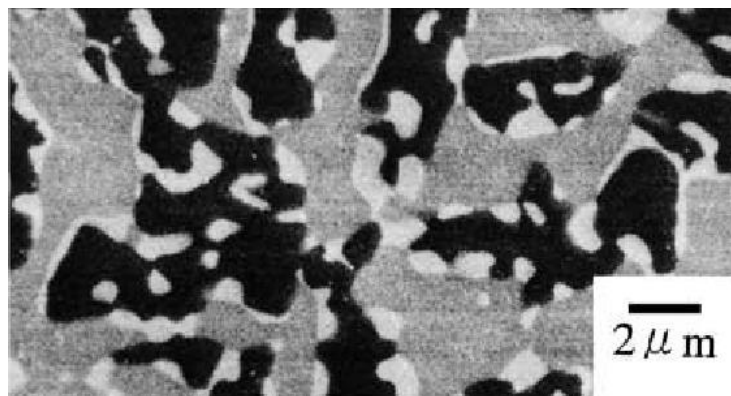


Figure 0: Microstructure Chinese Script de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ [Waku,2002]

Ces travaux de thèse sont inscrits dans le cadre du projet CINATRA, sur les Céramiques eutectiques pour Nouvelle Aube de Turbine à Rendement Amélioré financé par l'ANR. Les propriétés conférées par la microstructure eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ constituée de deux monocristaux Al_2O_3 et YAG respectivement de structure hexagonale et grenat, et de fines particules de $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ de structure cubique fait de ce matériau un candidat prometteur pour des applications structurales à haute température. Ce manuscrit est le fruit de fortes interactions entre des acteurs internes et externes au projet dont l'objectif est de comprendre et de mieux contrôler la croissance de l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$. Dans le but de connaître l'influence des conditions de solidifications sur la microstructure (cristallographie et structure) et explorer une large gamme de gradient de température et de vitesse de solidification, j'ai fortement collaboré avec des expérimentateurs internes au projet sur :

- Le procédé EFG à **RSA LE RUBIS** dont le développement pour les céramiques eutectiques est l'objet de la thèse de Laurent Carroz.
- Les résultats expérimentaux d'Omar Benamara et Kheirredine Lebbou sur les échantillons obtenus par le procédé Micro-Pulling down à l'**Institut Lumière Matière** à Lyon. Des travaux communs ont aussi mené sur la méthode LHPG à l'ILM.
- L'équipe de Michel Parlier à l'**ONERA** : Sylvie Lalanne et Jean-Claude Daux sur l'instrumentation et les expériences de solidification dans le four Bridgman, Marie-Hélène Ritti pour les caractérisations des échantillons solidifiés et Johan Petit pour la simulation numérique globale de cette méthode.
- Les caractérisations structurales et cristallographiques de ce matériau par Laura Londaïtzbéhère et Léo Mazerolles à l'**ICMPE** de Thiais

Les autres partenaires du projet sont :

- **Safran** maître d'œuvre du projet, dirigé par Michaël Podgorski.
- **Institut Jean Lamour** à Nancy, pour leurs travaux portant sur la corrosion des céramiques eutectiques.

Une étude préliminaire de contrôle de la microstructure a été menée grâce à une collaboration avec des membres externes au projet : Patrick Hisher et Raphaël Haumont de l'équipe ICMMO à l'université Paris Sud.

Ce manuscrit se divise en cinq parties. Dans un premier temps, l'état de l'art permet de décrire les mécanismes de la croissance eutectique en général, puis de décrire les propriétés de la microstructure de cet alliage et les questions qui se posent autour de sa solidification.

Le second chapitre présente les connaissances nécessaires pour pouvoir analyser les conditions de croissance de l'eutectique : propriétés thermodynamiques et modélisations à l'aide de COMSOL 4.4 des trois procédés de solidification utilisés au cours de ce projet.

L'amélioration de la simulation du procédé Bridgman a été possible grâce à une instrumentation du four en température. Concernant, le procédé EFG, la simulation globale du four a été réalisée par une entreprise de prestation numérique, INOPRO, puis les résultats de la simulation locale ont été confrontés aux résultats expérimentaux. Les travaux de simulation sur le Micro-Pulling down ont été développés au SIMaP.

Le troisième chapitre expose les travaux de caractérisations de la microstructure eutectique. Les mesures des tailles caractéristiques de la microstructure sont le fruit d'un travail de collaboration entre mon stagiaire Gourav Sen et moi-même.

À partir de ces observations microstructurales, un modèle physico-chimique simple est proposé pour décrire la croissance eutectique de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ et la perturbation du front de solidification. Les similarités avec les eutectiques métalliques sont discutées.

Enfin, le dernier chapitre décrit les expériences sur le procédé LHPG qui ont mis en évidence l'existence d'un champ électrique à l'interface de solidification. Puis des explications à ce phénomène sont proposées. L'étude préliminaire d'un contrôle de la microstructure a été possible. Un dispositif d'application d'un champ électrique, à l'interface de solidification développé par P. Hisher et R. Haumont a été testé lors de la solidification de l'alliage eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$. L'effet sur la microstructure est alors discuté.

Nomenclature

B_0	Premier terme de la série de Fourier de la distribution du soluté
B_n	Termes de la série de Fourier de la distribution du soluté
C_e	Composition eutectique
C_i^j	Concentration de l'espèce ionique j dans la phase i : L (liquide) ou s (solide)
C_0	Composition initiale de l'alliage
C_∞	Composition dans le liquide loin de l'interface
C_p	Capacité calorifique à pression constante ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)
$C_e + C_\infty + B_0$	Composition moyenne à l'interface
Cte	Constante
C_a	Enrichissement en zirconium dans la couche limite de diffusion
D_l	Coefficient de diffusion du soluté dans le liquide ($m^2.s^{-1}$)
D_{ZrO_2}	Coefficient de diffusion de la zirconium dans le liquide
E	Champ électrique d'interface
E_t	Contributions de l'effet Seebeck au champ électrique d'interface
E_c	Effet de séparation de charge à l'interface
G	Gradient de température imposé dans le liquide ($K.m^{-1}$)
G_l	Gradient de température dans le liquide ($K.m^{-1}$)

G_s	Gradient de température dans le solide ($K.m^{-1}$)
J_i^j	Flux de transport des espèces j dans la phase i : L (liquide) ou s (solide)
K	Coefficient de partage
L	Chaleur latente de fusion ($J.mol^{-1}.m^{-3}$)
L_{cap}	Longueur du canal capillaire (m)
L_{ij}	Coefficient d'interaction
L_0	Chaleur latente de fusion ($J.mol^{-1}$)
N_A	Nombre d'Avogadro (mol^{-1})
R	Constante des gaz parfaits ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)
S_i	Demi-épaisseur de la lamelle de la phase i : α ou β (m)
T	Température (K)
T_E	Température eutectique (K)
T_0	Température de référence (K)
V	Vitesse de solidification ($m.s^{-1}$)
V_p	Vitesse de solidification de la phase primaire ($m.s^{-1}$)
$V_{E_i}^j$	Vitesse effective de l'espèce ionique j dans la phase i : L (liquide) ou s (solide)
V^*	Vitesse critique
X_i^j	Fraction molaire de l'espèce ionique i dans la phase j
Y_i^s	Fraction molaire du constituant i dans la sous couche s
d_c	Diamètre d'une colonie (m)
e	Épaisseur d'une plaque en EFG (m) ou charge élémentaire

f	Fraction volumique
h_m	Hauteur du ménisque (m)
k_B	Constante de Boltzmann (J.K ⁻¹)
k_i	Conductivité thermique de la phase i : i (liquide) ou s (solide) (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
k_0^j	Coefficient de partage de l'espèce ionique j sans effet du champ électrique
$k_{E_0}^j$	Coefficient de partage de l'espèce ionique j modifié par le champ électrique
m	Pente de liquidus (K.mol% ⁻¹)
m_i	Pente de liquidus de la phase i (α ou β) (K.mol% ⁻¹)
\bar{m}	Moyenne des pentes de liquidus des phases i
m_{ZrO_2}	Pente de liquidus le long de la vallée eutectique Al ₂ O ₃ -YAG (K.mol% ⁻¹)
$r(y)$	Rayon de courbure local d'une lamelle à l'interface solide/liquide (m)
s	Surface libre du ménisque
t	Temps (s)
\bar{t}_i	Taille moyenne de la phase i : YAG ou Al ₂ O ₃ (m)
t_{YAG}^{max}	Taille maximale de la phase i : YAG ou Al ₂ O ₃ (m)
(x,y,z)	Repère cartésien
z_i^j	Charge de l'espèce ionique i
α	Facteur de rugosité défini par Jackson
α_L	Coefficient de Seebeck (V.K ⁻¹)
β_T	Coefficient de dilatation thermique (K ⁻¹)
γ	Energie de surface solide/liquide (J.m ⁻²) ou tension superficielle

γ_i^j	Coefficient d'activité de l'espèce ionique j dans la phase i
δ_c	Couche limite de diffusion (m)
∂T	Variation de température (K)
ζ	Rapport des demi-espacements lamellaires $\zeta = \frac{S_\beta}{S_\alpha}$
η	Nombre de plus proche voisin d'un atome à l'interface solide-liquide
η_i^j	Potentiel chimique de l'espèce j dans la phase i : L (liquide) ou s (solide)
θ_i^L	Angle à la jonction triple entre le liquide et la phase i
λ	Distance entre le centre de deux lamelles de la même phase (m), espacement eutectique déterminé par la méthode des interceptes
λ'	Espacement eutectique estimé par la méthode de Mizutani (m)
λ'_i	Espacement lamellaire estimé par la méthode de Mizutani pour la phase i (m)
λ_{ex}	Valeur minimale de l'espacement eutectique (m)
λ_{branch}	Valeur maximale de l'espacement eutectique (m)
μ	Coefficient cinétique linéaire (m.s ⁻¹ .K ⁻¹)
$\mu_{0_i}^j$	Potentiel chimique de référence de l'espèce j dans la phase i
ν	Nombre de coordination (plus proche voisin d'un atome dans la phase solide) et viscosité cinématique (m ² .s ⁻¹)
σ_i^L	Energie spécifique libre entre la phase i et le liquide
ρ	Masse volumique (Kg.m ³)
ρ_i	Masse volumique de la phase i : l (liquide) ou s (solide) (Kg.m ³)
Γ	Coefficient de Gibbs Thomson $\Gamma = \frac{\gamma}{\Delta S}$ (K.m)
ΔC	Ségrégation radiale
ΔG	Energie de Gibbs (J.mol ⁻¹)

ΔG_{id}	Energie de Gibbs idéale (J.mol ⁻¹)
ΔG_{exc}	Energie de Gibbs d'excès (J.mol ⁻¹)
ΔH	Chaleur latente de fusion (J.mol ⁻¹) ou (J.mol ⁻¹ .m ⁻³)
$\Delta S_{\alpha(i)}$	Entropie de la solution solide i dans le liquide (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
ΔS_{fusion}	Entropie de fusion (J.mol ⁻¹ . K ⁻¹)
ΔT	Surfusion moyenne nécessaire à croissance pour une vitesse donnée V
ΔT_c	Surfusion constitutionnelle
ΔT_e	Surfusion de l'eutectique
ΔT^i	Surfusion moyenne totale au-dessus de la phase i (K)
ΔT_k	Surfusion cinétique (K)
ΔT_p	Surfusion de la phase primaire à une vitesse de croissance V_p
ΔT_r	Surfusion capillaire
$\Delta \phi$	Force électromotrice de solidification (V)
ϕ	Rapport de l'espacement lamellaire moyen dans un eutectique irrégulier sur l'espacement eutectique déterminé par Jackson et Hunt $\phi = \frac{\lambda}{\lambda_{ext}}$
ϕ_i	Potentiel électrique de la phase i
$\bar{\tau}$	Tenseur de contraintes
\vec{A}	Potentiel vecteur magnétique
\vec{B}	Vecteur champ magnétique
\vec{D}	Densité de flux
\vec{E}	Vecteur champ électrique

\vec{H}	Vecteur champ induit
\vec{g}	Champ gravitationnel
\vec{n}	Vecteur normal à l'interface de solidification
\vec{s}	Vecteur tangent à la surface
\vec{u}	Vecteur vitesse
$\vec{\nabla}$	Gradient

I. Etat de l'art

Dans ce chapitre, les généralités concernant les mécanismes en jeu lors de la solidification des eutectiques binaires et ternaires sont présentées dans un premier temps. Puis les résultats expérimentaux présents dans la bibliographie sur la solidification et les caractéristiques microstructurales des systèmes eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}(\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12})$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:Y}$ et ternaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$ sont exposés. Enfin, les problèmes soulevés et qui feront l'objet de cette thèse sont résumés dans la conclusion.

1. La solidification des eutectiques

Les alliages eutectiques obtenus par solidification dirigée peuvent être assimilés à des composites. En effet, la morphologie eutectique se forme à partir de la croissance simultanée et coopérative de deux ou plusieurs phases à partir d'un bain liquide. De nombreux arrangements de phases sont observés. À l'équilibre, la microstructure eutectique se forme à une composition et température données pour les alliages binaires. Cependant, dans des conditions hors équilibre, cette microstructure peut être obtenue en contrôlant les paramètres du procédé (gradient de température, vitesse de solidification et composition).

1.1. Classification des eutectiques

De nombreuses microstructures sont obtenues lors de la solidification d'alliages eutectiques. Pour les systèmes biphasés, les plus connues sont de type : lamellaire, fibreuse, régulière, irrégulière. Jackson [Jackson, 1958] a établi un critère donnant la nature facettée ou non de l'interface de solidification. La structure de l'interface peut être prédite à partir d'un facteur de rugosité α fortement dépendant de l'entropie de fusion ΔS_{fusion} qui décrit la cinétique d'attachement d'un atome à l'interface solide-liquide :

$$\alpha = \frac{\Delta H}{k_B T_E} \left(\frac{\eta}{v} \right) \approx \frac{\Delta S_{fusion}}{R} \left(\frac{\eta}{v} \right) \quad (1.1)$$

Si $\alpha > 2$, l'interface solide-liquide est atomiquement lisse et elle avance dans le liquide par propagation de marches atomiques le long de l'interface. La croissance de ce type d'interface nécessite une importante surfusion cinétique car la formation d'une nouvelle couche d'atomes sur l'interface doit être précédée de la germination d'un cluster d'atomes avec un rayon supérieur à un certain rayon critique. La croissance de tels cristaux est facettée (Figure 1.1.1).

Si $\alpha < 2$, l'interface de solidification est rugueuse à l'échelle atomique et de nombreux sites sont disponibles pour l'attachement de nouveaux atomes. Ce type d'interface croît facilement et ne nécessite pas une surfusion cinétique importante. La croissance de tels cristaux est non-facettée (Figure I.1.1).

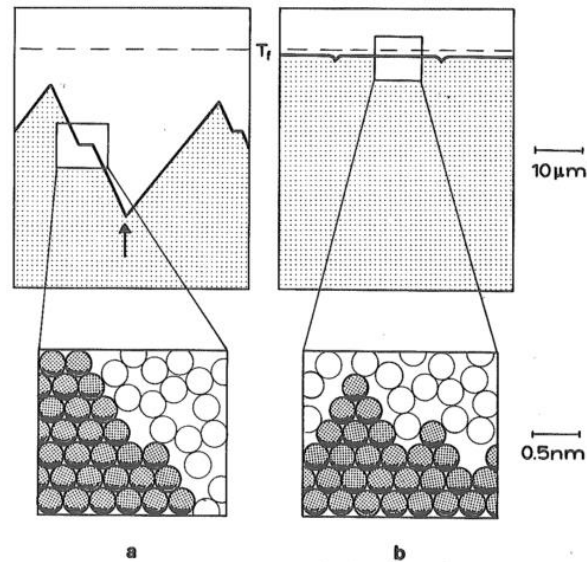


Figure I.1.1: Forme de l'interface a) Facettée b) Rugueuse [Kurz, 1998].

L'application de ce critère α à la croissance eutectique d'un alliage binaire permet de prédire la microstructure obtenue par solidification. Trois configurations d'interface sont alors possibles, selon la structure des interfaces de croissance de chacune des phases :

- Si l'une des interfaces est facettée : La morphologie est irrégulière
- Rugueuse/Rugueuse : La structure est lamellaire ou fibreuse.

La méthode de classification de Jackson présente néanmoins des limitations comme dans le cas de la classification de l'alliage Bi-Zn [Kerr, 1967] [Elliot, 1977]. En effet, Kerr et Winegard ont montré que la structure eutectique ne peut être prédite uniquement à partir d'un modèle qui considère que l'interface est composée d'une couche atomique et souligné que la croissance eutectique des phases se fait à partir d'une solution à plus basse température que la température de fusion des composés purs. Ils ont alors proposé une modification du critère de rugosité de Jackson qui tient compte de $\Delta S_{\alpha(i)}$ de la différence d'entropie entre la solution solide i et le liquide avec lequel elle est en équilibre.

$$\alpha_i \approx \Delta S_{\alpha(i)} \left(\frac{\eta}{v} \right) \quad (I.2)$$

Cependant, les nombreux travaux expérimentaux menés par Crocker, Fidler et Smith ont montré que la distinction facettée/non facettée peut être faite à partir de l'entropie de solution uniquement et permet de s'affranchir du calcul du facteur de rugosité qui peut s'avérer difficile dans le cas des structures cristallines complexes [Crocker, 1973][Fidler, 1972]. Ainsi si $\Delta S_{\alpha(i)} > 23 \text{ J/mol/K}$, l'interface est facettée et la structure de l'eutectique est irrégulière. De plus, les structures dans le groupe irrégulier dépendent fortement de la fraction volumique de la phase facettée appelée $\alpha(i)$ et de la vitesse de croissance. La vitesse de croissance agit sur la microstructure pas le biais de trois paramètres d'anisotropie :

- L'anisotropie des énergies d'interfaces.
- L'anisotropie de conductivité thermique.
- L'anisotropie de croissance qui conduit à la croissance de la phase non-facettée en avant de la phase facettée.

Les figures I.1.2 et I.1.3 illustrent la classification proposée par Crocker et al. et l'influence des paramètres « fraction volumique » et « vitesse de croissance » sur la morphologie eutectique.

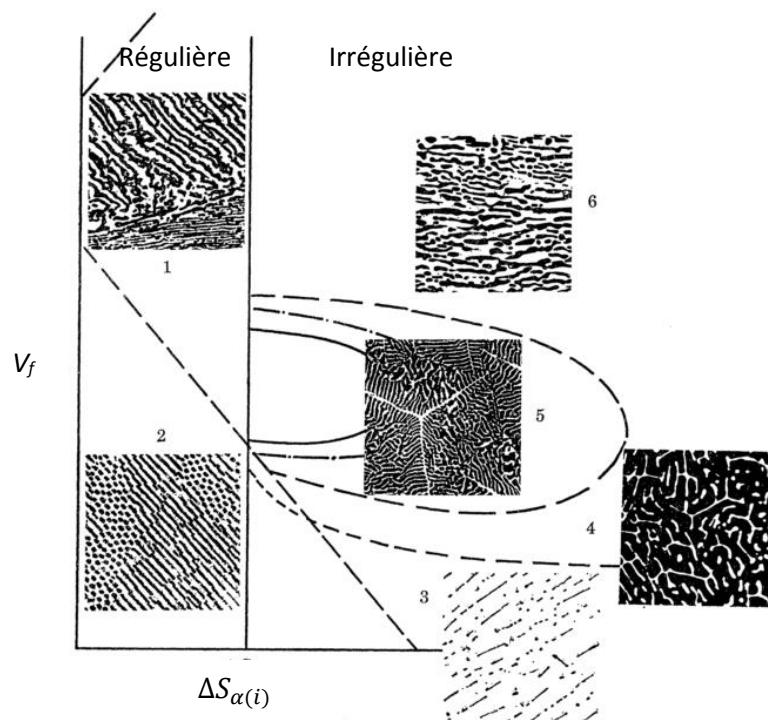


Figure I.1.2: Classification de la morphologie des eutectiques binaires en fonction de la fraction volumique V_f de la phase α et de l'entropie de la solution i , $\Delta S_{\alpha(i)}$, pour une vitesse approximative de $5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 1 : Lamellaire régulière ; 2 : Fibreuse régulière ; 3 : Lamellaire irrégulière « rompue » ; 4 : Irrégulière ; 5 : Complexe régulière ; 6 : Quasi-régulière d'après [Crocker, 1973]

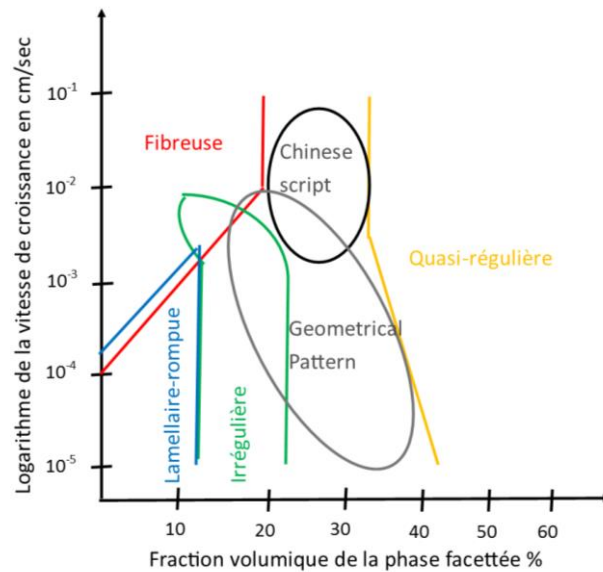


Figure I.1.3: Morphologies des eutectiques irréguliers en fonction de la vitesse de croissance et de la fraction volumique de la phase facettée, retracé d'après les données de Crocker [Crocker, 1975]

Tableau I.1 : Description des différentes morphologies selon Crocker [Crocker, 1975]

Structures régulières	Description
Lamellaire	Arrangement spatial régulier de lamelles sur de longues distances mais qui contient des défauts.
Fibreuse	Phase de forme cylindrique contenue dans une matrice continue de l'autre phase.
Globulaire	Particules d'une phase contenues dans une matrice de l'autre phase.
Structures irrégulières	
Irrégulière	Arrangement spatial irrégulier sur de longues distances
Lamellaire « rompue »	Arrangement quasi-régulier de lamelles « cassées »
Geometrical Pattern	Ensemble régulier de plaques ou fibres sur une zone locale
Chinese Script	Souvent assimilée à la structure complexe régulière, ensemble discret, finement branché de plaques de la phase mineure facettée dans la matrice non facettée.
Quasi-régulière	Ensemble de fibres ou plaques de la phase mineure non-facettée dans une phase à haute entropie.

Les caractéristiques des différentes morphologies sont décrites dans le tableau I.1.

La morphologie des eutectiques peut subir des transitions d'une structure à l'autre en fonction des paramètres du procédé : la composition initiale de l'alliage, le gradient et la vitesse de croissance.

Une distinction supplémentaire existe au sein des eutectiques binaires réguliers selon le type de grain. Il existe des grains flottants où le front de solidification est perpendiculaire à l'interface solide/solide et des grains accrochés dont l'anisotropie entre les interfaces solides/solides est forte et qui présentent le plus souvent un angle non droit avec le front. Au sein d'un alliage, ces deux types de grains peuvent être observés [Akamatsu, 2016]. La théorie décrite dans le paragraphe suivant ne s'applique qu'aux grains flottants.

1.2. La croissance eutectique dans les systèmes binaires et ternaires

1.2.1. Croissance des eutectiques binaires réguliers flottants

Afin d'expliquer les mécanismes mis en jeu lors de la solidification eutectique d'un alliage binaire constitué des phases α et β , la description de la croissance d'un eutectique métallique régulier lamellaire faite par Kurz et Fisher [Kurz, 1998] est reprise. Le diagramme de phase de l'eutectique binaire α/β de composition eutectique C_e et de température eutectique T_e ainsi que l'arrangement lamellaire des phases sont illustrés à la figure I.1.4. La surfusion ΔT agit comme une force motrice de la croissance. L'alliage à la composition eutectique croît avec une interface solide/liquide isotherme à une température moyenne $T = T_e - \Delta T$, inférieure à la température eutectique. Les interfaces α/β sont perpendiculaires à l'interface de solidification et parallèles à la direction de tirage.

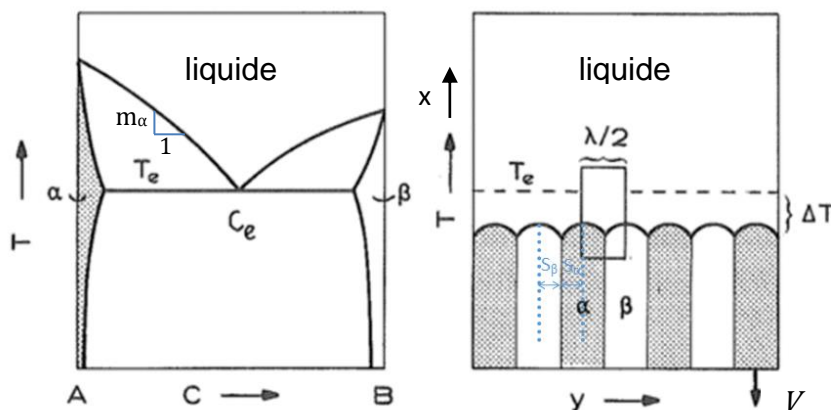


Figure I.1.4: Diagramme de phase et structure d'un eutectique lamellaire régulier avec V la vitesse de croissance d'après [Kurz, 1998]

Les deux solides α et β ont des compositions très différentes alors que le liquide est à la composition eutectique C_e . À l'état stationnaire, la composition moyenne du solide doit être égale à celle du liquide. Ainsi le principal mécanisme en jeu pendant la solidification est le transport de masse diffusif. En effet, lors de la croissance, la phase solide rejette du soluté dans la phase liquide : la phase α rejette des atomes de B dans une couche limite de diffusion δ et vice-versa comme on peut le voir sur la figure I.1.5.a.

$$\delta \sim \frac{\lambda}{2} \quad (I.3)$$

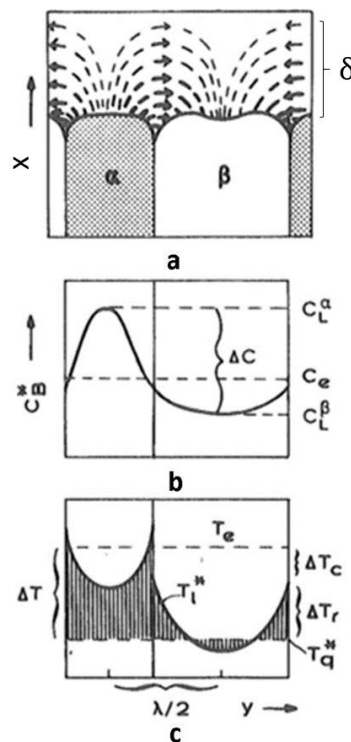


Figure I.1.5: a) Diffusion des atomes B de α vers β . b) Composition du liquide en atome de B au-dessus de l'interface d'un eutectique lamellaire c) Température de solidification des phases α et β d'après [Kurz, 1998]

Cette diffusion frontale entraîne une accumulation du soluté et une diminution de la température de solidification par rapport à la température eutectique T_e . La diffusion latérale le long de l'interface solide/liquide se fait sur une distance égale à la moitié de l'espacement caractéristique λ . Elle va permettre la croissance des phases puisque le soluté rejeté par une phase est nécessaire à la croissance de l'autre et permet ainsi de diminuer l'accumulation de soluté au-dessus de chaque phase. Le champ de diffusion latéral est périodique. La figure I.1.5.a montre que les lignes de champs se concentrent plus près de l'interface.

Jackson et Hunt ont résolu l'équation de diffusion à l'état stationnaire de la croissance d'un eutectique lamellaire en supposant que l'interface de solidification est assimilable à un plan. Cette équation prédit l'existence d'une couche limite d'épaisseur δ . Leur solution de la distribution du soluté C est de la forme [Jackson, 1966] :

$$C(x, y) = C_e + C_\infty + B_0 e^{-\frac{x}{\delta}} + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{n\pi y}{S_\alpha + S_\beta}\right) e^{\frac{-n\pi x}{S_\alpha + S_\beta}} \quad (1.4)$$

Avec $\lambda = 2(S_\alpha + S_\beta)$

Trois contributions interviennent dans la surfusion moyenne de l'interface : ΔT_c la surfusion constitutionnelle, ΔT_r la surfusion capillaire et ΔT_k la surfusion cinétique.

La surfusion constitutionnelle ΔT_c est engendrée par la différence de composition qui existe à l'interface de solidification nécessaire au transport de soluté d'une phase à l'autre. Cette surfusion s'exprime à l'interface, c'est-à-dire pour $x=0$ par :

$$\Delta T_c = m(C_e - C(y)) \quad (1.5)$$

La proximité des lamelles facilite la diffusion mais engendre un écart à l'équilibre dû aux effets de capillarité. En effet, la diminution de l'espacement lamellaire λ entraîne une augmentation de l'énergie d'interface. Ces effets ont pour conséquence une courbure des interfaces α -liquide et β -liquide et mettent alors en jeu une surfusion ΔT_r qui décale les lignes du liquidus vers le bas comme on peut le voir sur les figures I.1.5 et I.1.6.

$$\Delta T_r = \frac{\Gamma_i \sin \theta_i^L}{r(y)} \quad (1.6)$$

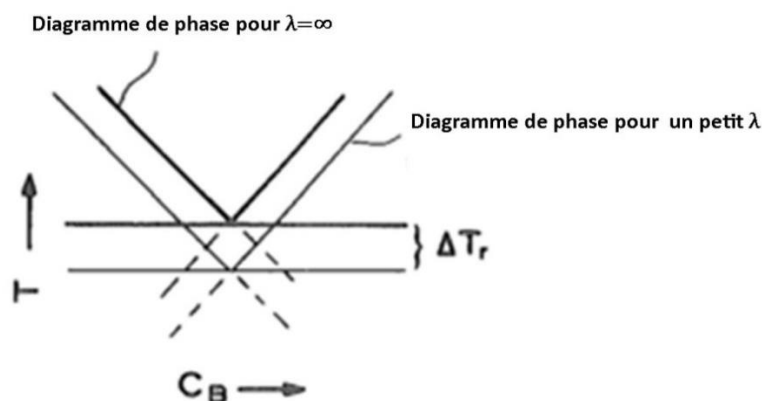


Figure I.1.6 : Effet de la surfusion capillaire sur le diagramme de phase d'après [Kurz, 1998]

Un autre phénomène peut intervenir : la surfusion cinétique ΔT_k , cette surfusion augmente avec la vitesse de croissance. Elle n'est pas représentée sur la figure I.1.5 car ce terme est souvent négligeable pour les systèmes métalliques devant les autres termes qui contribuent à la surfusion moyenne totale. Néanmoins, dans le cas des céramiques oxydes, la surfusion cinétique peut être significative, surtout dans le cas des systèmes facettés, cf. §1.1. Si la surfusion cinétique est supposée négligeable alors la surfusion moyenne totale ΔT^i au-dessus de la phase i est la somme de la surfusion constitutionnelle moyenne $\langle \Delta T_c^i \rangle$ et de la surfusion capillaire moyenne $\langle \Delta T_r^i \rangle$,

$$\Delta T^i = \langle \Delta T_c^i \rangle + \langle \Delta T_r^i \rangle = m_i \left[C_\infty + B_0 - \frac{2V}{D_l} C_0 \left(\frac{S_\alpha + S_\beta}{S_i} \right)^2 P \right] + \frac{\Gamma_i \sin \theta_i^L}{S_i} \quad (1.7)$$

$$\text{Avec } P = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n\pi} \right)^3 \sin^2 \left(\frac{n\pi S_i}{S_\alpha + S_\beta} \right).$$

Lors d'une croissance couplée, les surfusions moyennes au-dessus de chaque phase doivent être à peu près égales :

$$\Delta T^\alpha \approx \Delta T^\beta \quad (1.8)$$

En définissant $\zeta = \frac{S_\beta}{S_\alpha}$, on a : $Q^L = \frac{P(1+\zeta)^2 C_0}{\zeta D_l}$, $a^L = 2(1 + \zeta) \left(\frac{\Gamma_\alpha \sin \theta_\alpha^L}{m_\alpha} + \frac{\Gamma_\beta \sin \theta_\beta^L}{m_\beta} \right)$ et

$$\frac{1}{\bar{m}} = \frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta}$$

Cette égalité mène à une relation entre la surfusion moyenne ΔT , l'espacement eutectique λ et la vitesse V :

$$\frac{\Delta T}{\bar{m}} = V\lambda Q^L + \frac{a^L}{\lambda} \quad (1.9)$$

Zener, Tiller et Jackson et Hunt ont montré que la croissance eutectique se fait proche de/ou à une condition d'extremum : à surfusion minimale ou vitesse maximale [Zener, 1945] [Tiller, 1958] [Jackson, 1966]. À vitesse donnée, les relations suivantes sont satisfaites entre la longueur caractéristique de l'alliage λ_{ex} , la surfusion ΔT et la vitesse V :

$$V\lambda_{ex}^2 = \frac{a^L}{Q^L} \quad (1.10)$$

$$\Delta T\lambda_{ex} = 2\bar{m}a^L \quad (1.11)$$

Jackson et Hunt ont également traité la solidification des eutectiques fibreux [Jackson, 1966].

En résumé, la croissance d'un eutectique binaire régulier obéit à la loi d'échelle $\lambda_{ex}^2 V = Cte$, la constante pouvant être calculée à partir des paramètres physico-chimiques du matériau.

1.2.2. Croissance des eutectiques binaires irréguliers

Les eutectiques binaires irréguliers ont au moins une interface solide/liquide facettée (cf. §1.1). Les exemples les plus étudiés, compte tenu de leur importance économique, sont les phases facettées Fe₃C ou C et Si respectivement dans les alliages eutectiques Fe-C et Al-Si.

La croissance des eutectiques irréguliers est caractérisée selon Fisher, Kurz et Magnin par [Fisher, 1980] [Magnin, 1987][Magnin, 1991]:

- Une variation de l'espacement eutectique λ entre une valeur minimale λ_{ex} correspondant à la condition de surfusion minimum et une valeur maximale λ_{branch} pour laquelle une lamelle se divise en deux lamelles. De plus, la valeur moyenne de l'espacement eutectique est plus grande que dans le cas des eutectiques réguliers.
- Une grande surfusion moyenne à l'interface et de larges différences entre les surfusions locales le long de l'interface, en particulier entre les deux phases.
- Et enfin, une influence du gradient de température sur la surfusion et l'espacement eutectique.

Ces observations dérivent du comportement fortement anisotrope de la phase facettée qui montre une certaine résistance à changer de direction. Lorsque la croissance commence au point de fonctionnement (condition de surfusion minimale), les lamelles facettées tendent à diverger jusqu'à une valeur maximale λ_{branch} , pour laquelle du soluté va s'accumuler au centre de la phase non facettée, entraînant la dépression de cette dernière. La surfusion augmente jusqu'à ne plus pouvoir compenser la courbure. L'interface devient alors non-isotherme. Ensuite, la lamelle se divise pour former deux lamelles. La division de lamelles est un mécanisme d'ajustement local de l'espacement lamellaire afin que la croissance ne s'arrête pas. Lorsque les deux nouvelles lamelles sont très proches, la courbure des phases va augmenter et la température de l'interface diminuer (la surfusion capillaire augmente). La croissance cesse pour des valeurs d'espacement inférieures à λ_{ex} . La figure I.1.8. illustre les phénomènes de réajustement locaux de l'espacement eutectique à l'interface.

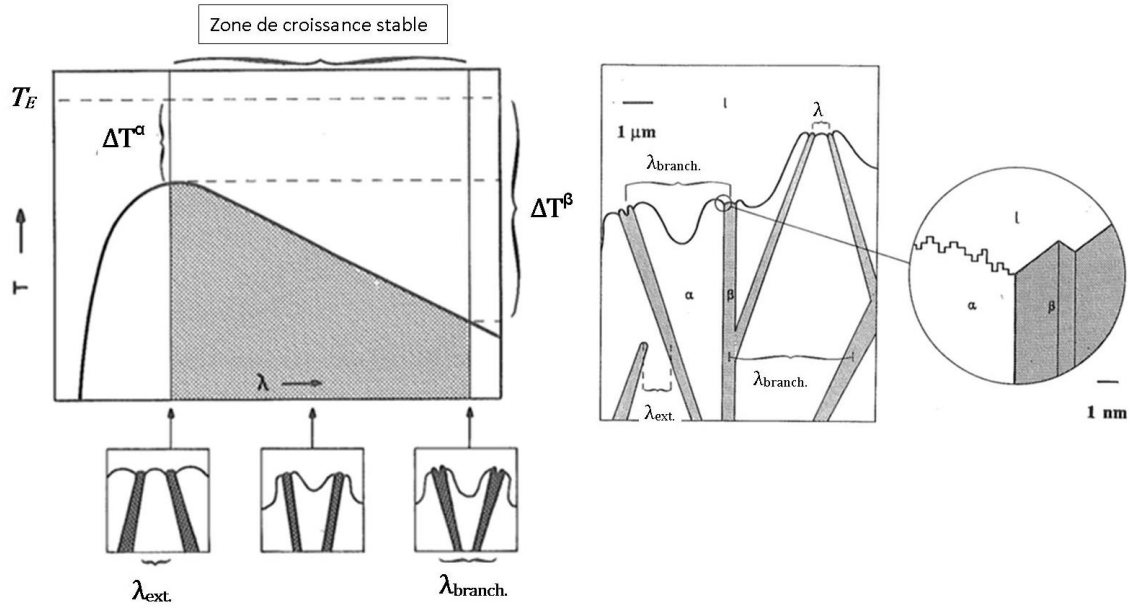


Figure I.1.8: a) Morphologies des interfaces résultats des croissances divergentes et convergentes avec ΔT^i les surfusions des phases i . b) Mécanismes de réajustement de l'espace eutectique dans les systèmes binaires irréguliers avec une zoom sur l'interface rugueuse de la phase α et facettée de la phase β d'après [Kurz, 1998].

Des relations similaires aux expressions (1.10) et (1.11) concernant les eutectiques réguliers entre la surfusion moyenne ΔT , l'espace eutectique moyen λ et la vitesse V ont été établies pour les eutectiques irréguliers par Fisher, Magnin et Kurz pour des vitesses supérieures à $10^{-7} m/s$ [Fisher, 1980] [Magnin, 1987] [Magnin, 1991], ce modèle considère que l'interface de solidification n'est pas isotherme et tient compte de la forme de l'interface:

$$\Delta T = K_r \lambda V + \frac{K_c}{\lambda} + F \quad (1.12)$$

Avec F une fonction qui décrit la forme de l'interface de solidification qui dépend du gradient de température, de la dépression de chacune des phases, de la vitesse de solidification et de l'espace eutectique.

$$K_r = \frac{\bar{m}c_0}{D_l} \times \frac{P}{f_\alpha f_\beta} \text{ et } K_c = 2\bar{m} \left(\frac{\Gamma_\alpha \sin \theta_\alpha}{|m_\alpha| f_\alpha} + \frac{\Gamma_\beta \sin \theta_\beta}{|m_\beta| f_\beta} \right)$$

λ_{ex} correspond à la résolution de l'équation (1.10), condition de croissance proposée par Jackson et Hunt [Jackson, 1966].

λ_{branch} est déterminé au point où la dépression de la phase facettée commence à apparaître, caractérisé par une courbure nulle de la phase :

$$\lambda_{branch} = \left(\frac{2\Gamma_{\alpha} \cos \theta_{\alpha}}{f_{\alpha} \left(\frac{1}{D_l} \tan \theta_{\alpha} \left(\Pi_{\alpha} - \frac{P}{f_{\alpha}} \right) V + \frac{f_{\alpha} G}{24} \right)} \right)^{1/2} \sqrt{1 + \frac{2}{\cos \theta_{\alpha}}} \quad (I.13)$$

ϕ est une constante, indépendante de la vitesse, qui s'exprime par :

$$\phi = \frac{\lambda}{\lambda_{ex}} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{\lambda_{branch} + \lambda_{ex}}{2} \quad (I.14)$$

Des relations similaires aux eutectiques réguliers sont obtenues :

$$\lambda^2 V = \phi^2 \frac{K_r}{K_c} \quad (I.15)$$

$$\lambda \Delta T = (\phi^2 + 1) K_r \quad (I.16)$$

Le modèle prédit, pour de faibles vitesses de solidification, un effet du gradient de température sur la surfusion et l'espacement lamellaire, entraînant une déviation de la relation (1.12).

1.2.3. Zone de croissance couplée pour les alliages binaires

Une zone de croissance couplée est une zone où la microstructure est entièrement eutectique. Cette zone représente une gamme de compositions et de températures où l'eutectique croît plus rapidement que les dendrites de l'une ou l'autre phase. Les deux phases croissent de manière coopérative en échangeant du soluté nécessaire à leur croissance et en développant des interfaces communes. L'origine de l'apparition des dendrites est traitée au paragraphe 1.3.1. L'obtention de la microstructure eutectique ne se limite pas à la composition eutectique. Dans le cas des alliages eutectiques réguliers, cette zone est symétrique (figure I.1.9) alors que pour les eutectiques irréguliers, elle est asymétrique (cf. Figure I.1.12).

Pour les eutectiques réguliers, la zone de croissance couplée se trouve pour de faibles vitesses et de forts gradients de température ou pour de très fortes vitesses car des surfusions élevées sont générées.

Cependant, pour les eutectiques irréguliers, la microstructure eutectique peut ne pas être obtenue pour de grandes vitesses car les surfusions de l'eutectique et de la phase facettée sont beaucoup trop élevées comparées à celle de la phase non facettée. La croissance des deux phases n'est alors pas simultanée.

Cette compétition entre croissance dendritique et eutectique, pour des compositions différentes de la composition eutectique, est exposée au paragraphe 1.3.1.

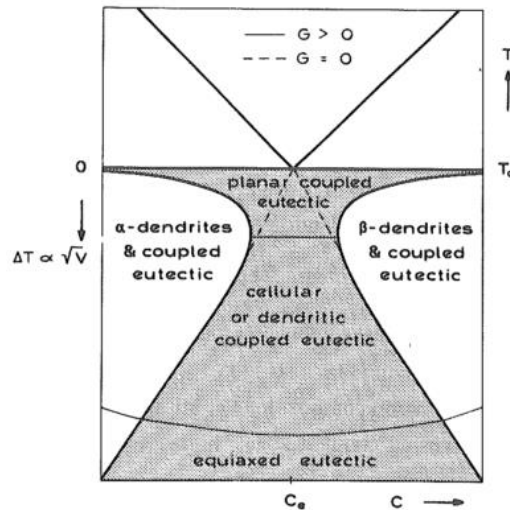


Figure I.1.9 : Zone de croissance couplée pour les eutectiques réguliers d'après [Kurz, 1998]

1.2.4. Dynamique de la croissance eutectique binaire

Les considérations précédentes quant aux modes de croissance des eutectiques ne tiennent pas compte de l'évolution temporelle de la structure. En effet, la solidification eutectique est un phénomène hors équilibre, où les aspects cinétiques sont importants, qui dépend des conditions initiales du système. L'effet des paramètres initiaux sur la morphologie ont été mis en évidence grâce à des expériences de solidification in-situ de l'eutectique $\text{CBr}_4\text{-C}_2\text{Cl}_6$, non facetté, en lames minces par Ginibre et al. [Ginibre, 1997]. L'observation en lame mince permet de s'affranchir de l'effet de la convection en se plaçant dans une configuration 2D. Leur expérience a consisté dans un premier temps à solidifier à vitesse constante l'alliage eutectique pendant une période suffisamment longue afin d'atteindre un état stationnaire. Puis à observer la réponse de la structure à de petits sauts de vitesse. À l'issue de ces travaux, Ginibre et al. ont expérimentalement déterminé le diagramme de stabilité en une dimension d'un front eutectique lamellaire, trois modes d'instabilité ont été identifiés. Les espacements eutectiques déterminés pour ces trois modes ont remis en cause la condition de surfusion minimale puisqu'ils ne sont pas reliés à la vitesse de la même manière que λ_{ex} (λ_{ex} correspondant à la condition de surfusion minimale). De plus une large gamme d'espacements peut-être observée à une vitesse donnée, entre le seuil inférieur d'élimination et le seuil supérieur, montrant que le système ne fonctionne pas forcément au minimum λ_{ex} . Karma et Sarkissian ont réalisé des simulations numériques de la croissance eutectique du même système à basse vitesse par une méthode intégrale de frontières [Karma, 1996]. Il existe

une bonne concordance qualitative entre les expériences de Ginibre et al. et la simulation : les mêmes modes d'instabilités sont retrouvés. Des observations du front de solidification du même système eutectique en échantillon massif en temps réel ont permis de mettre en évidence un mode d'instabilité en 2D supplémentaire : la bifurcation en zig-zag [Akamatsu, 2004]. Le dispositif expérimental est illustré à la figure I.1.10. Cette instabilité ainsi que la réponse de la structure à des sauts de vitesse sont montrés à la figure I.1.11.

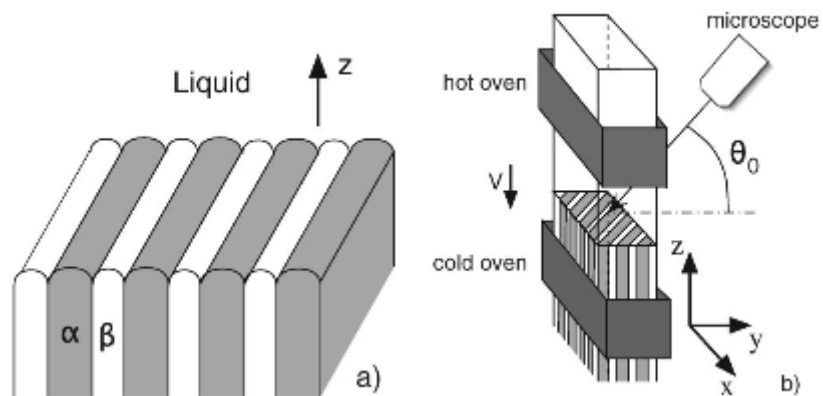


Figure I.1.10 : a) Schéma de la morphologie d'un eutectique lamellaire à l'état stationnaire, z est la direction de solidification b) Dispositif expérimental d'observation du front de croissance. [Akamatsu, 2004].

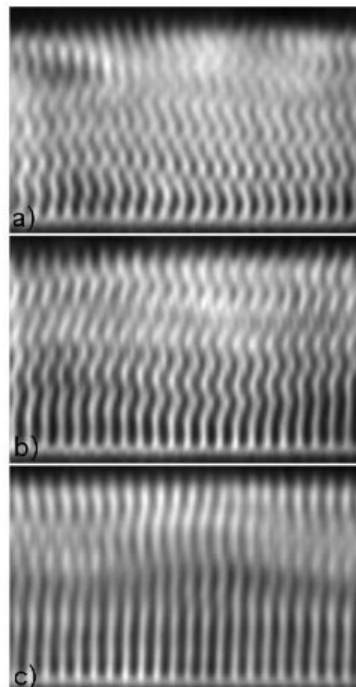


Figure I.1.11 : Observation du front de solidification de la morphologie Zigzag : a) $V=0,5 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant 4h de solidification b) $V=0,39 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant 30 min de solidification c) $V=0,3 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ pendant 30 min de solidification. [Akamatsu, 2004].

Ce mode se produit à un espacement lamellaire de $0,85\lambda_{ex}$. Au cours de la solidification, ce type de structure subit une déstabilisation à l'origine de la création d'une nouvelle lamelle de taille $1,1\lambda_{ex}$. La limite inférieure du diagramme de stabilité se produit quant à elle, à un espacement eutectique de $0,7\lambda_{ex}$, où il y aura élimination de lamelle. La différence entre le seuil inférieur et λ_{ex} se creuse pour de fortes valeurs de $\frac{G}{V}$ [Hecht, 2012]. Le domaine d'existence d'une morphologie lamellaire est alors restreint à un ratio espacement maximal sur minimal de 1,6. D'autres modes d'instabilité existent en 3D mais leurs croissances sont beaucoup plus lentes [Akamatsu, 2016] [Akamatsu, 2006]. Ces travaux expérimentaux ont été confrontés avec succès à des simulations par la méthode des champs de phases.

1.2.5. Croissance des systèmes eutectiques ternaires

Dans le cas d'un alliage eutectique ternaire, trois solides peuvent croître simultanément d'un liquide ternaire en échangeant du soluté par diffusion perpendiculairement à la direction de solidification.

Les études expérimentales sur des systèmes eutectiques ternaires solidifiés ont montré que leur croissance suit des lois identiques à celles des alliages eutectiques binaires reliant l'espacement eutectique λ et la vitesse V , $V\lambda^2 = Cte$ avec C une constante (cf. §1.2.1), cette loi s'applique pour chaque paire de phases [De Wilde, 2005].

Mc Cartney et al. ont proposé un modèle analytique de sélection des microstructures dans le cas d'un alliage eutectique simple prenant en compte l'influence du gradient de température, de la vitesse de solidification et de la composition initiale de l'alliage. Ce modèle a été confronté à une étude expérimentale sur l'alliage eutectique ternaire Al-Cu-Ag. [McCartney, 1980a] [McCartney, 1980b]. Leur modèle prédit cinq régions dans le diagramme de phase, comme on peut le voir sur la figure I.1.12. Les lignes en traits mixtes correspondent aux vallées eutectiques. Chacune d'elle aboutit à un type de croissance :

- À la région 1: croissance monophasée.
- À la région 2: croissance eutectique binaire.
- À la région 3: croissance dendritique ou cellulaire à deux phases.
- À la région 4: croissance de l'eutectique ternaire.
- À la région 5:
 - a) Croissance dendritique primaire et eutectique binaire.
 - b) Croissance dendritique primaire et eutectique ternaire.

- c) Croissance dendritique à deux phases, à une phase et eutectique ternaire.

Les limites des régions sont déterminées en considérant des critères de stabilité d'interface (cf. §1.3) et de croissances compétitives (cf. §1.2.3).

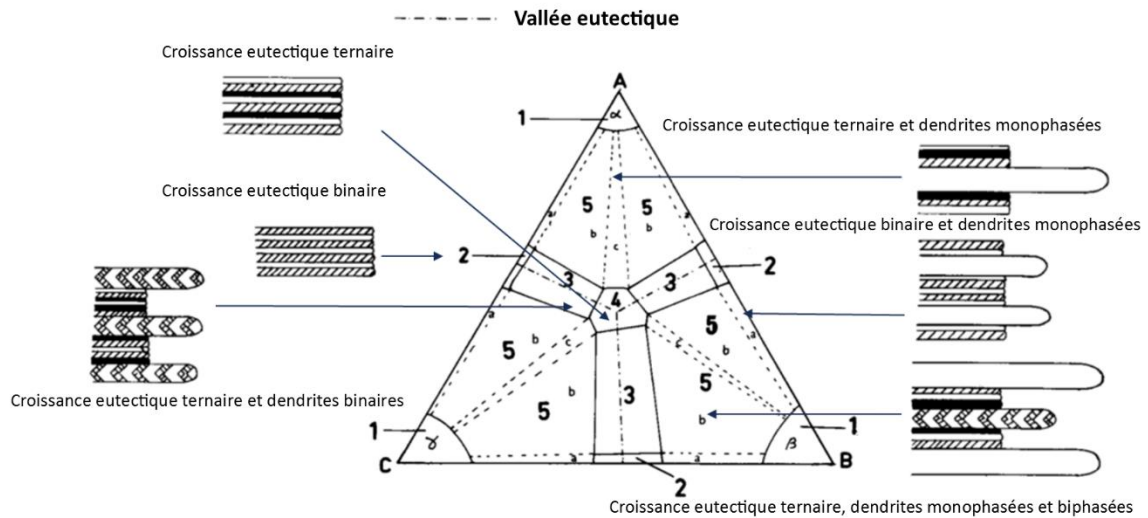


Figure 1.1.12: Carte de sélection des microstructures d'un alliage ternaire pour une vitesse et un gradient de température fixés d'après [Mc Cartney, 1980a]

Himemiya a étendu l'approche de Mc Cartney et al. afin d'établir un modèle analytique pour la croissance cellulaire à deux phases dans les systèmes eutectiques ternaires pour des compositions hors/ou eutectiques [Himemiya, 1999a] [Himemiya, 1999b] [Himemiya, 2000]. Ce modèle permet de différencier les croissances cellulaires et dendritiques et de tracer une carte de sélection dans la vallée eutectique. Ce modèle a été validé par comparaison avec la même étude expérimentale que Mc Cartney et al.

1.3. Déstabilisation de l'interface solide/liquide et conséquences

L'interface eutectique de solidification peut devenir instable et perd sa planéité. Le phénomène qui prédomine dans ce cas-là, est la diffusion à longue distance, supérieure à des centaines d'espacements eutectiques λ . Deux types d'instabilités sont observés si la croissance ne se fait plus selon une isotherme :

- L'instabilité d'une phase qui mène à la croissance dendritique de cette dernière.

- L'instabilité des deux phases qui engendre une croissance cellulaire également appelée colonies.

La figure I.1.13 montre les types d'instabilités dans le cas de la croissance d'un système eutectique binaire.

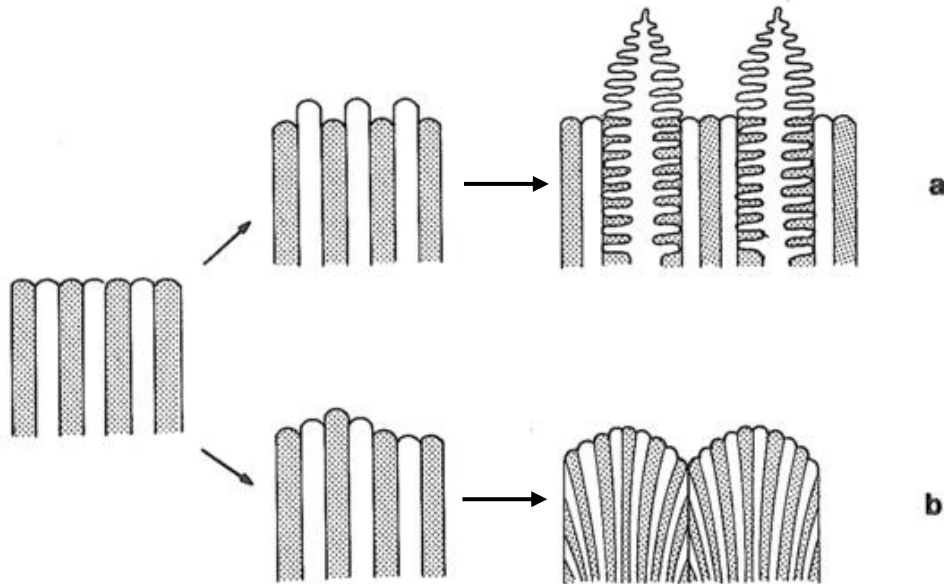


Figure I.1.13: Types d'instabilités de l'interface de solidification: a) Croissance dendritique b) Croissance cellulaire d'après Kurz et Fisher [Kurz, 1998]

Tiller et al. ont établi un critère de surfusion constitutionnelle afin de déterminer la stabilité de l'interface qui prend en compte le gradient de température à l'interface et la vitesse de croissance V [Tiller, 1953]:

$$\frac{G}{V} \geq -\frac{m(C_e - C_o)}{D_l} = \left(\frac{G}{V}\right)_{critique} \quad (I.17)$$

Pour des valeurs inférieures à ce rapport $\left(\frac{G}{V}\right)_{critique}$, des microstructures cellulaires ou dendritiques sont observées. Si le rapport $\frac{G}{V}$ augmente, la structure devient dendritique, puis colonnaire, jusqu'à devenir totalement alignée (lamelles ou fibres). Pour des valeurs élevées de $\frac{G}{V}$, le front est plan. Ce type de déstabilisation est communément appelé déstabilisation de type Mullins-Sekerka. Mullins et Sekerka ont établi un critère de déstabilisation pour les substances pures ou un alliage binaire dilué qui s'exprime de manière équivalente [Mullins, 1964].

Cependant, une étude expérimentale menée par Cline et Livingston [Cline, 1969], sur l'alliage Pb-Sn a montré que ce critère ne s'applique pas pour des faibles rapports $\frac{G}{V}$. Il ne prend pas en compte les phénomènes physiques dynamiques tels que le dégagement de chaleur à l'interface de solidification lié à l'enthalpie de fusion, la création d'interface...

1.3.1. Croissance dendritique

Si la composition initiale C_o de l'alliage binaire est hors eutectique, disons plus riche en atome de B, la couche limite dans le liquide est plus riche en B comparé à la composition moyenne du liquide. Le liquidus de l'alliage étant à une température supérieure à celle de l'eutectique, la surfusion constitutionnelle de la phase primaire α est beaucoup plus grande que celle de l'eutectique. Ainsi la phase α croît plus vite que l'eutectique et une croissance dendritique de la phase α a lieu. Burden et Hunt [Burden, 1974] ont mesuré la surfusion des dendrites lors d'une étude expérimentale de solidification de l'alliage eutectique Al-Cu en fonction du gradient de température et de la vitesse de croissance et ont montré que la surfusion diminue puis augmente avec l'augmentation de la vitesse de croissance. Ils ont proposé un modèle empirique de croissance de la phase primaire en exprimant sa surfusion ΔT_p :

$$\Delta T_p = \frac{GD_l}{V_p} + Cte \times V_p^{1/2} \quad (I.18)$$

Le critère établi se base sur la croissance compétitive, en comparant qui, de l'eutectique ou de la phase primaire, croît plus vite. L'interface est stable si la surfusion de l'eutectique ΔT_e est supérieure à celle de la phase primaire ΔT_p . La figure I.1.9 illustre l'influence de la vitesse :

$$\Delta T_e = m(C_o - C_e) > \left[\frac{GD_l}{V_p} + Cte \times V_p^{1/2} \right] \quad (I.19)$$

Dans le cas d'un système eutectique irrégulier, à forte vitesse, des dendrites de la phase α peuvent être obtenues même si l'alliage est plus riche en B. Ce phénomène est illustré par la figure I.1.14 où la zone de croissance couplée est asymétrique.

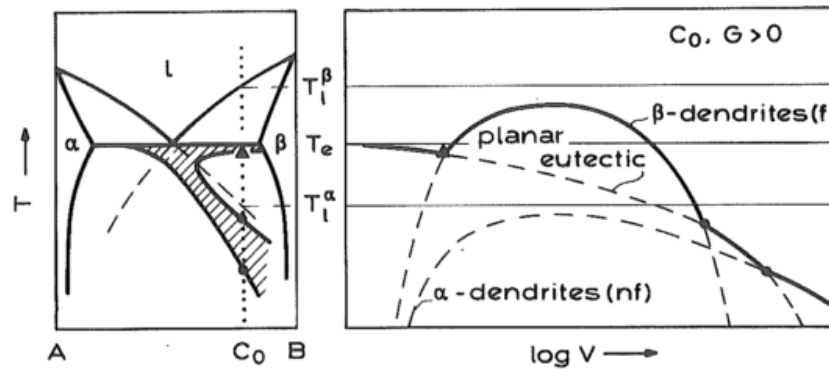


Figure I.1.14 : Croissance couplée et croissance dendritique dans le cas d'un système eutectique irrégulier [Kurz, 1998]

1.3.2. Croissance cellulaire

Les colonies sont des structures caractéristiques de la solidification eutectique ternaire. Elles sont la conséquence de protubérances à l'interface solide-liquide. Les origines de ces perturbations sont : l'ajout d'un troisième élément au système eutectique ou des compositions initiales de l'alliage trop éloignées de la composition eutectique (cf. §1.1.4). Au centre de chaque colonie, la microstructure est celle de l'eutectique, elle est alignée selon la direction de croissance. Mais proche des limites de la cellule les phases sont inclinées, alignées vers les frontières et de forme plus irrégulière et plus grossière. Les variations de taille et d'alignement des phases au sein d'une colonie sont dues à une augmentation de la taille des phases du centre au bord de la cellule. En effet, la vitesse à la pointe V de la cellule (interface de solidification perpendiculaire à la direction de solidification) est plus grande que celle sur les côtés V_{locale} car $V_{locale} = V \cos \theta$. De plus, les considérations de minimisation de l'énergie à l'interface vont tendre à augmenter la taille des phases (équation 1.10). La figure I.1.15 illustre la morphologie longitudinale d'une colonie dans un système eutectique binaire. Les colonies se distinguent des grains par l'arrangement des phases et non par leurs orientations cristallographiques [Weart, 1958]. Weart et Mack assignent la morphologie des colonies au mouvement de l'interface cellulaire au cours de la croissance. Ainsi chaque cellule génère une colonie.

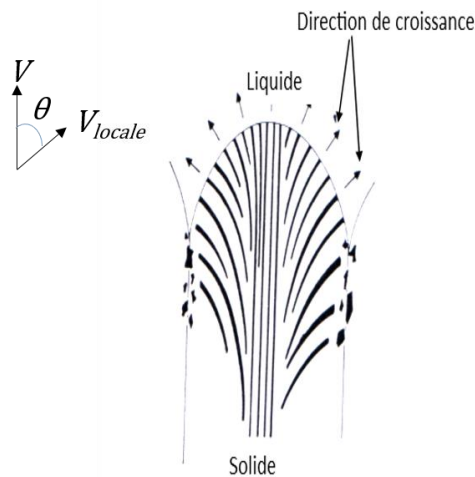


Figure I.1.15 : Morphologie d'une colonie dans le sens de la direction de solidification d'après [Tiller, 1958].

Une étude expérimentale et numérique par la méthode des champs de phases de la dynamique de croissance des colonies a montré également qu'il y avait une interaction non linéaire entre la modulation de la forme du front de solidification de la colonie et la dynamique de la croissance eutectique. Les considérations quant à la dynamique des colonies mettent en avant le caractère non stationnaire de cette structure qui peut subir des divisions ou des éliminations au cours de la croissance engendrées par le profil courbé de la cellule [Akamatsu, 2016] [Plapp, 2002].

1.4. Cristallographie dans les eutectiques

Dans les systèmes eutectiques réguliers, les grains sont définis par leur orientation cristallographique. En effet, au sein d'un grain, les phases α et β sont en général reliées par une relation d'épitaxie, les plans et les directions de croissance sont parallèles : $(hkl)_\alpha \parallel (hkl)_\beta$ et $[h'k'l']_\alpha \parallel [h'k'l']_\beta$.

Cependant, lors de la croissance et selon les conditions de solidification, ces relations cristallographiques peuvent changer. Kraft et al [Kraft, 1963], ont suggéré que les interfaces cristallographiques entre les phases sont les plans les plus espacés, densément agencés et possédant de basses énergies d'interface. De plus la densité atomique de ces plans doit être plus ou moins similaire. Enfin, l'électro-neutralité le long de l'interface entre deux phases doit être maintenue pour les espèces ioniques.

1.5. Conclusion

Le paragraphe précédent a mis principalement en avant les caractéristiques de la croissance eutectique des alliages binaires simples. Les critères de classification et les modèles décrivant les mécanismes de solidification des alliages des eutectiques binaires réguliers et irréguliers (facetté/non facetté) permettent une bonne prédiction des microstructures. Cependant la compréhension des microstructures des alliages eutectiques binaires facetté/facetté et des systèmes ternaires complexes reste encore limitée. Tout cela a été établi pour des métaux, la compréhension des mécanismes en jeu lors de la solidification des alliages eutectiques à base d'oxydes est encore peu développée.

2. Systèmes eutectiques binaires et pseudo-binaire $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$

L'objectif de ce paragraphe est de présenter les observations expérimentales faites dans la littérature sur la solidification des systèmes eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (Al_2O_3 -18 mol% Y_2O_3) et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$ (par de nombreux procédés et tenter de trouver des similarités avec les mécanismes décrits au paragraphe I.1.

2.1. Microstructures eutectiques d'alliages binaires d'oxydes à base d' Al_2O_3 par solidification dirigée.

2.1.1. Croissance couplée

Un vaste travail expérimental a été réalisé sur la solidification par différents procédés des systèmes eutectiques binaires et pseudo-binaires $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$: Bridgman [Viechnicki, 1969] [Schmid, 1970], Laser Floating Zone [Orera, 2012] [Pastor, 2001] [Peña, 2002], Micro-Pulling down [Lee, 2005], Laser Zone Remelting [Su, 2008], Four à image, méthode de préformage à travers une filière [Stubican, 1981] [Lakiza, 1989] permettant ainsi d'explorer une large gamme de conditions de solidification, à savoir le gradient de température imposé par le procédé et la vitesse de solidification, et d'étudier leurs influences sur la microstructure. Les procédés Bridgman, Micro-Pulling Down et EFG sont décrits au chapitre III. Le fonctionnement du LFZ et du four à image est expliqué au chapitre V. Schmid [Viechnicki, 1969] et Mizutami et al. [Mizutami, 2002] ont, par l'étude de l'influence de la

composition sur la microstructure du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ solidifié par un procédé Bridgman, montré que la croissance couplée est aussi possible pour des systèmes à haute entropie de fusion contredisant les conclusions de Jackson et Hunt. En effet, pour des compositions hors eutectiques plus riches en l'un ou l'autre des composés, les phases primaires de chacun des composés croissent de manière facettée. Cependant, les travaux de Mizutami et al. [Mizutami, 2002] et de Yasuda et al. [Yasuda, 2005] ont permis d'estimer que la zone de croissance couplée s'étend sur une gamme restreinte de compositions de 2 mol% en Y_2O_3 environ autour de la composition eutectique, et qu'une forte diminution de la vitesse n'a pas d'influence sur l'étendue de cette zone dans le cas du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$.

Les phases dans le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ ont un agencement complexe, elles sont continues et tridimensionnellement enchevêtrées (Figure I.2.1)[Yasuda, 2005]. Ce type de microstructure est appelé « Chinese Script ». L'alumine est la matrice dans les deux composites in-situ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$ [Frazer, 2001] [Gnesin, 1995]. Les phases sont allongées dans la direction de croissance.

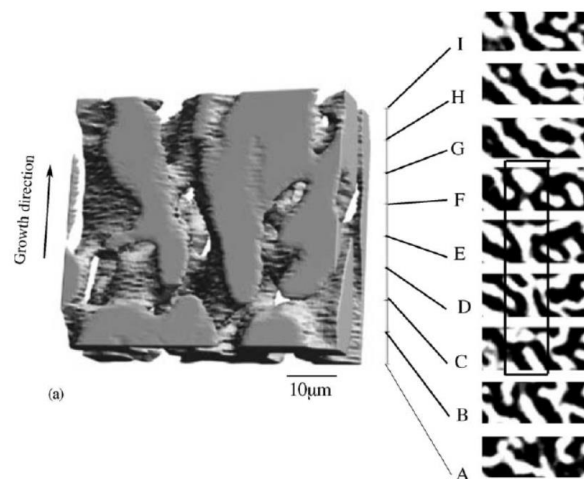


Figure I.2.1: Micro-tomographie de la phase YAG dans un échantillon à la composition eutectique du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ solidifié par la méthode Bridgman [Yasuda, 2005]

Lee et al. [Lee, 2001a] et Peña et al [Peña, 2002] ont respectivement mis en évidence par les procédés Micro-Pulling Down et EFG, que la microstructure du composite eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$ subit des transitions morphologiques en fonction de la vitesse de tirage. En effet, la microstructure du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$ est constituée de lamelles irrégulières de $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ jusqu'à une certaine vitesse, puis dégénère en une microstructure cellulaire puis globulaire pour de plus fortes vitesses. Ce changement de type de croissance s'accompagne d'une variation de la morphologie de la zirconie qui passe de lamellaire à fibreuse (Figure I.2.2). Par ailleurs, un phénomène de réajustement de la microstructure où les lamelles se divisent est observé sur les coupes longitudinales de ces microstructures. La division permet d'ajuster

la taille de l'espacement lamellaire afin de permettre la croissance (cf.§1.2.2). En augmentant la vitesse de solidification, les colonies présentent des facettes.

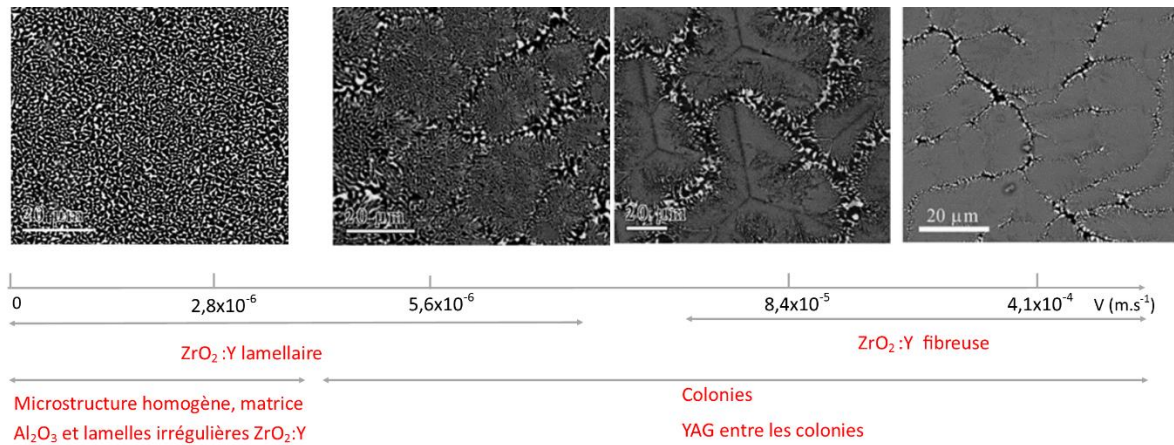


Figure 1.2.2: Transitions observées sur des coupes transversales en fonction de la vitesse de croissance pour un échantillon à la composition eutectique $Al_2O_3-ZrO_2$ (9 mol% Y_2O_3) solidifié par la méthode LFZ, $ZrO_2:Y$ (phase blanche) Al_2O_3 (phase noire), d'après [Peña, 2002].

Concernant la solidification du composé eutectique Al_2O_3-YAG , à très forte vitesse la microstructure devient lamellaire régulière comme le montre la figure 1.2.3. Cette transition montre que le caractère facetté du composite diminue avec l'augmentation de la vitesse [Su, 2011c]. Ces systèmes présentent des caractéristiques analogues à celles de la croissance des eutectiques irréguliers malgré le fait que les deux phases soient facettées.

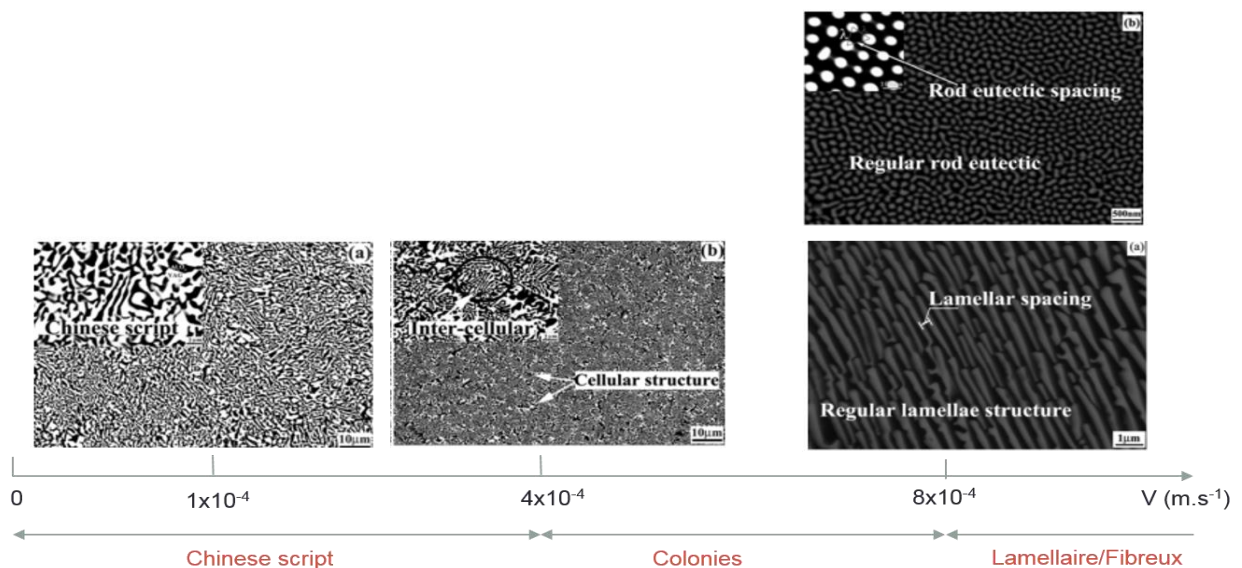


Figure 1.2.3 : Transitions morphologiques sur des coupes transversales lors de la solidification de l'alliage Al_2O_3-YAG à la composition eutectique par LFZ, les carrés aux coins des images correspondent à des agrandissements, YAG (phase blanche) Al_2O_3 (phase noire) d'après [Su, 2011c]

2.1.2. *Déstabilisation de l'interface : origine des colonies et des cellules*

Pour un gradient de température et une composition donnés, il existe une autre vitesse critique au dessus de laquelle la croissance passe d'une croissance couplée où la microstructure est de type Chinese Script ou fibreuse à une croissance avec des colonies au centre desquelles la microstructure est celle de l'eutectique et aux bords, les phases tendent à grossir et à se courber selon une certaine inclinaison par rapport à la direction de croissance (figure I.2.4) [Pastor, 2001]. L'origine de ces colonies est une instabilité du front de solidification comme expliquée au paragraphe §1.3.

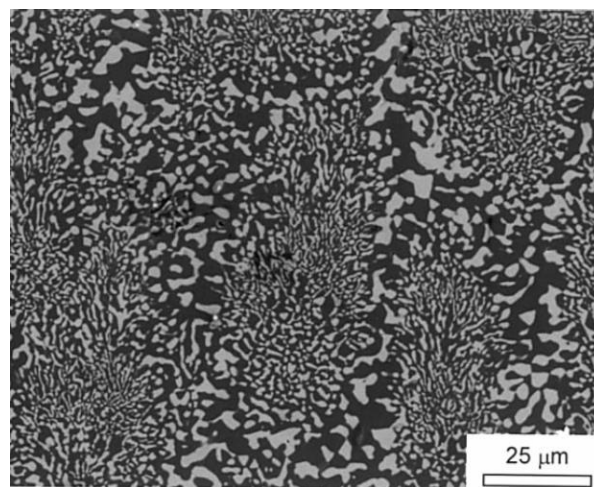


Figure I.2.4 : Structure des colonies dans le composite eutectique $Al_2O_3-ZrO_2:Y$, coupe transversale (perpendiculaire à la direction de solidification) [Pastor, 2001]

Les résultats expérimentaux, [Matson, 1999] [Sayir, 1999] [Yoshikawa, 1999] [Yoshikawa, 2000] [Peña, 2002] [Mah, 2008] [Su, 2008] ont montré que le front de croissance est plan jusqu'à une certaine vitesse de croissance. Au-delà de cette vitesse, la croissance est cellulaire et la microstructure présente des colonies. Pour un gradient de température donnée, la croissance est stable si :

$$V < V_{critique}$$

La synthèse des résultats présents dans la littérature sur l'influence des paramètres du procédé sur la microstructure a permis d'estimer le rapport critique $\left(\frac{G}{V}\right)_{critique}$ pour les systèmes Al_2O_3/YAG et $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$:

- Dans le cas de la croissance eutectique du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: $\left(\frac{G}{V}\right)_{\text{critique}} \sim 3 \times 10^9 \text{ K.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$
- Pour la croissance eutectique du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2:\text{Y}$: $\left(\frac{G}{V}\right)_{\text{critique}} \sim 2 \times 10^{10} \text{ K.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Ainsi le critère d'un front de solidification plan défini par Tiller et al. [Tiller, 1953] expliqué au paragraphe §1.3 s'applique aussi à la solidification d'un alliage binaire eutectique d'oxyde.

Cependant, à la composition eutectique, la croissance reste couplée. Plusieurs raisons peuvent être envisagées pour expliquer la déstabilisation du front de solidification :

- Présence d'une impureté [Su, 2008] [Viechniki, 1969].
- La matière première n'est pas vraiment à la composition eutectique : une espèce ségrège lors de la solidification [Lakiza, 1989].
- Les études sur le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2:\text{Y}$ ont montré que l'yttrium ségrège [Cicka, 2006] [Echigoya, 1986] [Lee, 2001a] [Savushkin, 1993] [Trnovcová, 1998]. En effet, la concentration en Yttrium dans ZrO_2 augmente du centre au bord des colonies. De plus, Lee et al. [Lee,2001a] ont observé une augmentation de l'espacement eutectique en fonction de l'enrichissement de la teneur en Y_2O_3 . Sayir [Sayir, 1999] a souligné que le système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ sans ajout de dopant a une structure lamellaire et ne développe pas de cellules : la déstabilisation ne se produit qu'avec l'ajout du composé Y_2O_3 qui engendre une surfusion constitutionnelle à courte et longue distance au-dessus du front de solidification. Matson et Hecht [Matson, 1999] expliquent la formation des colonies lors de la solidification par EFG du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ par une déviation vers la zone hyper-eutectique (riche en Al_2O_3) ou par le fait qu'une des phases mène la solidification. D'autre part, Farmer et al. [Farmer, 1995] lors de la solidification par EFG et LFZ du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, ont observé une variation périodique de la composition mis en évidence par des zones plus ou moins riches en YAG. À contrario, Yoshikawa et al. [Yoshikawa, 1999] en observant que la fraction volumique des phases YAG et Al_2O_3 reste identique quel que soit le mode de croissance a réfuté l'hypothèse d'inhomogénéité de composition comme facteur de déstabilisation.
- Un des composés s'évapore. Certaines publications sur le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ parlent d'une évaporation de Y_2O_3 [Su, 2007a]. En effet, ils expliquent ainsi une déviation de la composition eutectique lors de la solidification du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ qui favorise la précipitation de cristaux primaires de la phase en excès.

2.1.3. Influence des paramètres du procédé- gradient de température, vitesse de croissance et composition-sur les tailles caractéristiques de la microstructure : espacement eutectique λ et taille des colonies

De nombreux auteurs [Bourban, 1997] [Epelbaum, 1999] [Hasegawa, 1999] [Lee, 2001c] [Larrea, 2005] [Zhang, 2011] ont étudié expérimentalement l'influence de la vitesse de croissance sur l'espacement eutectique moyen $\langle \lambda \rangle$. Cet espacement diminue avec l'augmentation de la vitesse de croissance. La relation entre l'espacement et la vitesse de croissance V est :

$$\langle \lambda \rangle^2 V = Cte$$

Cette relation de dépendance est commune à la solidification des eutectiques irréguliers établie par Kurz et al. [Fisher, 1980] [Magnin, 1987](cf.§1.2).

Le tableau I.2 récapitule les valeurs de la constante trouvées dans la littérature.

Cette relation est vérifiée pour des vitesses de croissance comprises entre 10^{-6} et 10^{-5} m/s mais dévie sur des gammes plus larges de vitesse [Bourban, 1997] [Mizutami, 2002b]. En effet, la microstructure suivrait plutôt une loi du type $\lambda^n V = C$ avec n qui varie selon l'intervalle de vitesse de solidification, il devient particulièrement inférieur à 2 pour de faible vitesse dans le cas de l'alliage eutectique Al_2O_3 -YAG. Mizutami et al. ont suggéré que cette tendance peut être liée au caractère facetté de la croissance.

Tableau I.2: Valeurs de la constante C dans la relation $\lambda^2 V = Cte$

Système eutectique	Valeur de la constante C dans la relation $\lambda^2 V \sim Cte$ Avec C en $\mu m^3 \cdot s^{-1}$	Procédé	Référence
Al_2O_3 -YAG	100	μ -PD	[Epelbaum, 1999]
	51	μ -PD	[Hasegawa, 1999]
	45	MEBFZM ¹	[Zhang, 2011]
Al_2O_3 -ZrO ₂	10	Bridgman	[Minford, 1979]
Al_2O_3 -ZrO ₂	9.6	Laser Remelted	[Bourban, 1997]
Al_2O_3 -ZrO ₂ (Y ₂ O ₃)	10.83	LFZ	[Larrea, 2005]

MEBFZM¹ : Modified Electron Beam Floating Zone Melting.

D'autre part, il est rapporté dans la littérature que la morphologie des eutectiques dépend aussi du gradient de température par une relation de la forme $\lambda = kG_L^{-0.37}$ avec k une constante [Su, 2008]. Cependant, Bourban et al. [Bourban, 1997] ont montré que pour deux gradients de température différents, la relation entre l'espacement eutectique et la vitesse est la même pour la solidification du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

Concernant l'influence de la vitesse de croissance sur la taille des colonies, la même tendance que pour l'espacement eutectique est observée. En effet, le diamètre d des colonies diminue avec l'augmentation de la vitesse de solidification V [Trnovcová, 1998] [Borodin, 1987] [Peña, 2002]. De plus, il semble qu'une relation de proportionnalité entre la taille des colonies et la vitesse existe :

$$d_c \sim V^{-1.6}$$

2.2. Relations cristallographiques

Les céramiques eutectiques d'oxydes exhibent les mêmes propriétés cristallographiques que les systèmes eutectiques en général. En effet, les plans d'interfaces peuvent être reliés par des relations d'épitaxie et les directions de croissances peuvent être uniques.

Mazerolles et al. [Mazerolles, 2005], Minford, Stubican et Bradt [Minford, 1979] [Stubican, 1981] ont constaté les faits suivants :

- Dans la plupart des cas, la direction de croissance et les relations d'orientation sont uniques. En effet, des études EBSD ont montré la conservation de ces propriétés sur une grande surface de l'échantillon pour les deux systèmes, cet aspect confère à l'alliage un caractère monocristallin [Mazerolles, 2008a] [Gnesin, 1995], [Sakata, 2005]. Cependant, pour un jeu d'orientations relatives, deux directions de croissance peuvent être trouvées comme dans le cas de la solidification du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ou du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ [Mazerolles, 2008a].
- Les plans des interfaces ont un faible indice de Miller et les orientations cristallographiques des phases sont parfaitement alignés à $\pm 1^\circ$ et les interfaces sont cohérentes. (Énergie minimale d'interface).
- Les atomes présentent un arrangement similaire des deux côtés de l'interface qui assure l'électro-neutralité en alternant des anions et des cations. La cristallographie et les relations d'interface semblent être contrôlées par la présence d'atomes d'oxygène densément arrangés.

- Dans les eutectiques fibreux, la direction de croissance semble être gouvernée par la matrice.
- Dans les eutectiques lamellaires, l'axe de solidification est une direction de croissance facile contenue dans le plan de l'interface mais pas forcément une direction préférentielle de croissance des phases.

Pour les céramiques eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:Y}$, les relations entre le corindon et la phase cubique ZrO_2 sont [Mazerolles, 2005]:

- $[0001]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [010]_{\text{ZrO}_2}$ et $[01\bar{1}0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel [001]_{\text{ZrO}_2}$
- $(2\bar{1}\bar{1}0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} \parallel (100)_{\text{ZrO}_2}$

Dans certains cas, la direction de croissance peut dévier en fonction des paramètres d'élaboration : gradient de température et vitesse de croissance. Ainsi, lors de la solidification dirigée par LFZ du système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [Ramírez-Rico, 2008], une variation de l'orientation de l'axe c de l'alumine de 10° par rapport à la direction de croissance a été observée le long du diamètre de l'échantillon. Ramirez et Rico ont associé cette déviation à la convexité de l'interface de solidification provoquée par un gradient de température radial. Enfin, Gnesin et Starostin, lors de la solidification de l'eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:Y}$ par EFG ont montré que l'orientation du germe Al_2O_3 n'a pas d'influence sur l'orientation de la phase Al_2O_3 dans l'eutectique [Gnesin, 1995].

Dans le cas du système eutectique binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$, Farmer et Sayir [Farmer, 2000], ont constaté un changement d'orientation de l'alumine. En effet, à basse vitesse, la direction de la phase Al_2O_3 est l'axe a et à haute vitesse, l'axe c. Ils obtiennent de plus les mêmes relations d'orientation que Dickey et al. [Dickey, 1999] et Hay et Matson [Hay, 1990]. Mais les relations d'orientation dans ces céramiques ne sont pas uniques au sein d'un échantillon quoiqu'il y'en ai une qui prédomine généralement.

Le tableau I.3 récapitule les relations cristallographiques trouvées dans la bibliographie des céramiques eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ pour différents procédés de solidification. On constate que les relations ne sont pas identiques et qu'elles dépendent donc des paramètres de solidification (matière première, vitesse ou gradient de température). Les relations cristallographiques dans l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:Y}$ sont données en annexe I.

Tableau I.3: Relations cristallographiques dans l'alliage eutectique Al_2O_3 -YAG

Système eutectique	Procédé	Direction de croissance	Relations d'orientation	Références
Al_2O_3 -YAG ($Y_3Al_5O_{12}$)	Bridgman	$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 210 \rangle_{YAG}$		[Waku, 1996]
		$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 210 \rangle_{YAG}$ $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 100 \rangle_{YAG}$		[Murayama, 2003]
		$[11\bar{2}0]_{Al_2O_3} \parallel [110]_{YAG}$ $[01\bar{1}0]_{Al_2O_3} \parallel [110]_{YAG}$		[Sakata, 2005]
	LHFZ	$[\bar{1}100]_{Al_2O_3} \parallel [\bar{1}11]_{YAG}$	$[\bar{1}11]_{YAG} \parallel [\bar{1}100]_{Al_2O_3}$ $(1\bar{1}2)_{YAG} \parallel (0001)_{Al_2O_3}$	[Frazer, 2001]
		$[\bar{1}2\bar{1}\bar{1}]_{Al_2O_3} \parallel [\bar{1}\bar{1}1]_{YAG}$	$(11\bar{2}1)_{Al_2O_3} \parallel (2\bar{1}1)_{YAG}$ $(\bar{1}\bar{1}2\bar{1})_{Al_2O_3} \parallel (2\bar{1}1)_{YAG}$	[Dickey, 1999]
	Four à image et Bridgman	$[10\bar{1}0]_{Al_2O_3}$ $[110]_{YAG}$ ou $[2\bar{1}0]_{YAG}$	$(0001)_{Al_2O_3} \parallel (121)_{YAG}$	[Mazerolles, 2008a]

2.3. Validité du modèle théorique des eutectiques irréguliers sur les alliages binaires eutectiques Al_2O_3 -YAG

Song et al. [Song, 2012] ont testé le modèle de solidification des eutectiques irréguliers proposé par Magnin et Kurz [Magnin, 1987] (cf.§1.2.2) sur la croissance de l'alliage eutectique Al_2O_3 -YAG. La validité du modèle a été vérifiée en comparant les paramètres caractéristiques : l'espacement lamellaire moyen λ , λ_{branch} , λ_{ext} et ϕ . Les auteurs ont choisi de calculer le paramètre λ_{branch} pour la phase Al_2O_3 . Ce choix est arbitraire puisque les deux phases sont facettées. Mais ils le justifient par une tendance « plus facettée de Al_2O_3 ». Les résultats des comparaisons expérimentales avec le modèle de Magnin et Kurz sont montrés sur la figure I.2.5.

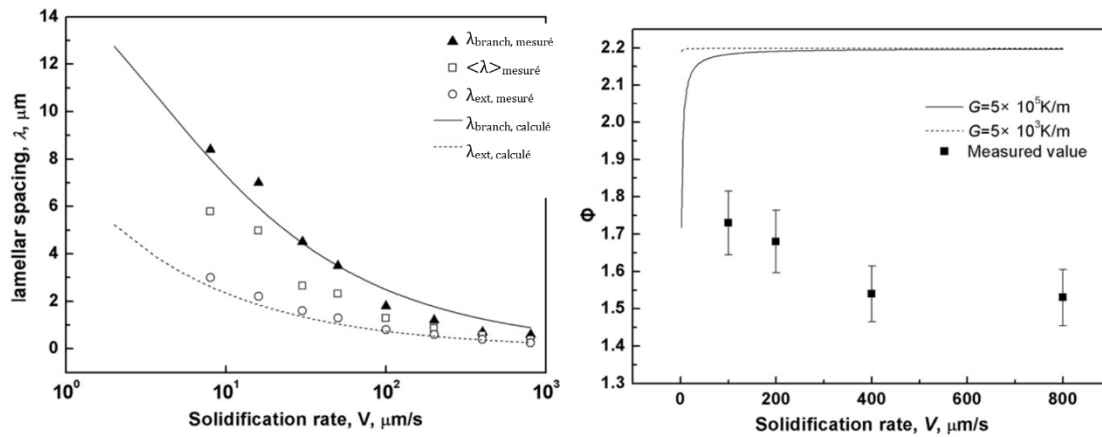


Figure 1.2.5 : Comparaison du modèle théorique de Magnin et Kurz avec les résultats expérimentaux [Song, 2012]

Le modèle prédit bien les tailles caractéristiques de la microstructure, même si les valeurs $\lambda_{\text{branch,mesuré}}$ sont inférieures à $\lambda_{\text{branch,calculé}}$ à forte vitesse. Cependant, le paramètre ϕ mesuré est inférieur à celui calculé mais devient constant pour de plus fortes vitesses, comme prévu. Il est à noter que de nombreuses propriétés physiques de ce système sont inconnues (coefficient de diffusion dans le liquide, les angles entre les phases solides et le liquide et le coefficient de Gibbs Thomson), la tendance facettée du YAG n'a pas été prise en compte et les mesures du paramètre géométrique λ_{branch} peuvent se révéler inexactes puisque les lamelles s'enchevêtrent selon les trois dimensions de l'espace. Cette comparaison se base donc sur plusieurs approximations. Les tendances et les valeurs prédites par le modèle théorique semblent s'appliquer au système eutectique Al_2O_3 -YAG.

3. Système eutectique ternaire Al_2O_3 /YAG/ ZrO_2

3.1. Microstructure eutectique

3.1.1. Transitions microstructurales au point eutectique

De nombreuses compositions autour du point eutectique 65mol% Al_2O_3 -16 mol% Y_2O_3 -19 mol% ZrO_2 ont été étudiées afin d'identifier la zone de croissance couplée. Les travaux expérimentaux réalisés [Pena, 2006] [Waku, 2002] [Calderon, 2005] [Su, 2009, 2010, 2011a, 2011b] [Ester, 2011] [Song, 2014] pour des compositions hypo/hyper-eutectiques et eutectiques mettent en avant l'influence des paramètres de solidification : vitesse de tirage, composition chimique et gradient de température. La figure I.3.1 montre les zones explorées

du diagramme de phase par Su et al. [Su, 2009] [Su, 2010] [Su, 2011b] [Su, 2011a]. On désigne par hypo-eutectiques, les compositions pauvres en zircone et par hyper-eutectiques, l'inverse.

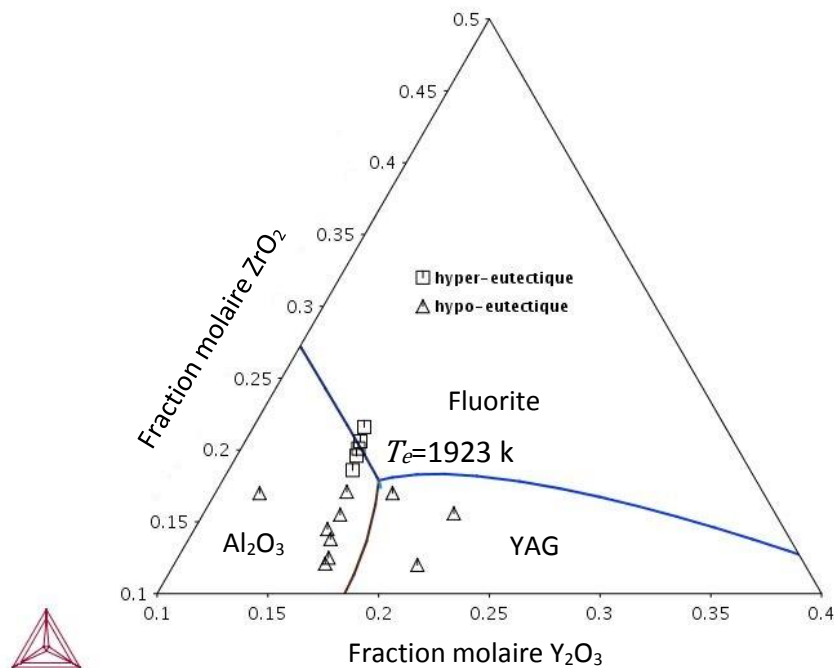


Figure I.3.1: Compositions étudiées autour du point eutectique dans la littérature d'après [Su, 2009] [Su, 2010] [Su, 2011b] [Su, 2011a]

La microstructure eutectique est appelée « Chinese Script », les phases sont enchevêtrées et tridimensionnellement connectées. Elle est constituée de trois phases, alumine, YAG et Zircone Yttrée. Les phases majoritaires sont le YAG et l'alumine qui ont respectivement des fractions volumiques de 42 vol% et de 40 vol% [Peña, 2006]. La phase zircone quant à elle, est distribuée principalement à l'interface des phases alumine et YAG ou dans la phase alumine. Les coupes longitudinales des échantillons solidifiés montrent une microstructure lamellaire « rompue » ou irrégulière. Les lamelles sont allongées dans le sens de la direction de solidification [Murayama, 2004]. En fonction des conditions de tirages, à la composition eutectique, la microstructure va subir des transitions. La microstructure va aussi subir des transitions liées à la déstabilisation de l'interface : en effet pour un rapport gradient sur vitesse de $1,5 \times 10^{10}\text{ K.m}^{-2}.s$, des colonies vont apparaître [Ester, 2011] [Fu, 2013] [Song, 2013].

La figure I.3.2 montre les différentes transitions subies par la microstructure à la composition eutectique.

- À basse vitesse, l'alumine est la matrice et les phases de YAG sont déconnectées sur des coupes transverses à la direction de solidification [Peña, 2006]. La forme et la taille de la phase YAG sont irrégulières.
- À vitesse moyenne, le YAG se connecte [Lee, 2005] [Peña, 2006]. Les connexions deviennent de plus en plus épaisses [Lee, 2001b]. Alors que les phases Al_2O_3 et $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ sont dispersées. Néanmoins la phase zircone yttrée garde la même distribution.
- Enfin, à haute vitesse, la microstructure tend à être fibreuse et lamellaire, régulière et fortement alignée dans la direction de croissance [Calderon, 2005] [Peña, 2006] [Su, 2007b] [Ester, 2011] [Su, 2013]. En effet, les phases sont arrangées en couches alternées Alumine/Zircone/YAG/Zircone/Alumine. La phase cubique $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ est difficilement observable au MEB [Peña, 2006] [Su, 2007b]. Ce type de microstructure est appelée Geometrical Pattern et entre dans la catégorie des microstructures complexes régulières [Lee, 2005].

Les observations décrites précédemment concernant la connectivité des phases sont faites dans des plans et ne sont donc en réalité pas révélatrices du caractère continu ou non des phases.

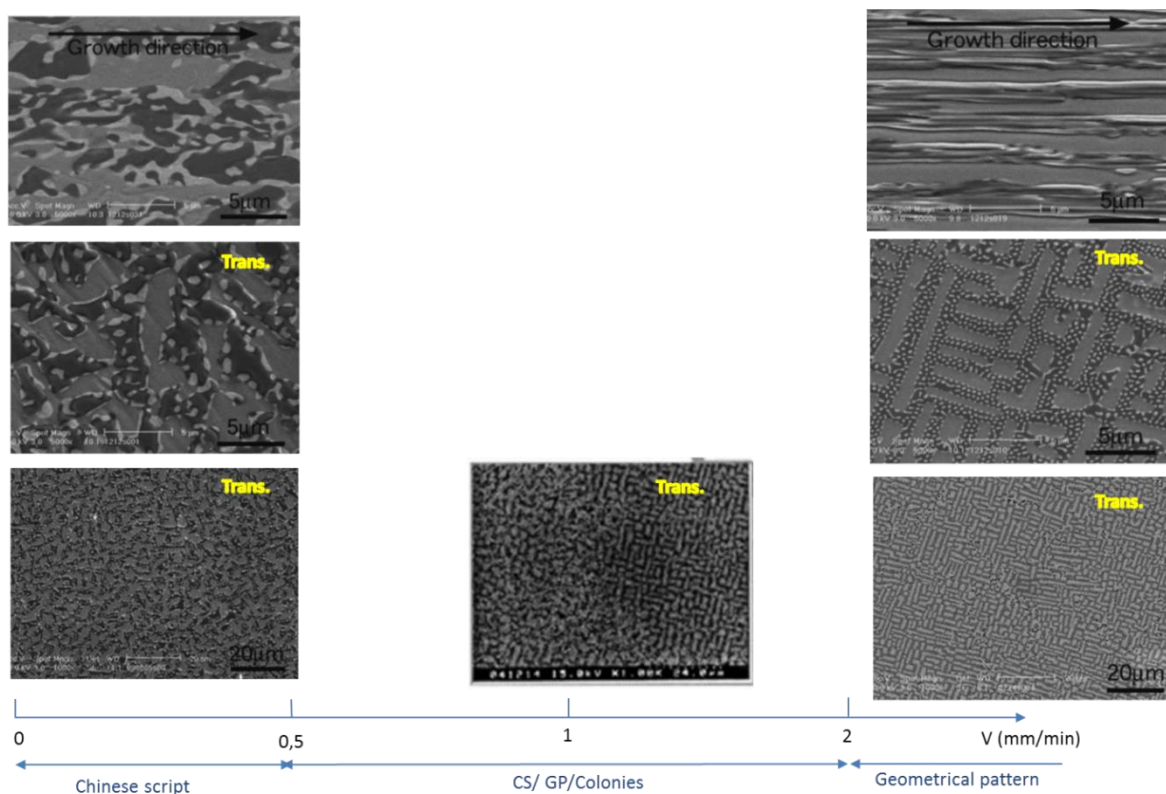


Figure 1.3.2 : Transitions de la microstructure eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ en fonction de la vitesse de tirage, coupes longitudinales et transversales d'après [Murayama, 2004]

3.1.2. Alliages hypo et hyper-eutectiques

Les travaux réalisés pour des compositions hypo-eutectiques et moins riches en Y_2O_3 , ont mis en avant l'influence de la vitesse de solidification sur la microstructure [Waku, 2002] [Su, 2011b]. En effet :

- À basse vitesse, des cristaux primaires d'environ 20 μm de l'eutectique binaire Al_2O_3/YAG se forment, entourés de la microstructure de l'eutectique ternaire.
- En augmentant la vitesse, des cellules et donc des colonies apparaissent.
- À forte vitesse, la microstructure est cellulaire et dendritique. Des dendrites de YAG entourées de Al_2O_3 sont observées.
- À vitesse encore plus forte, la microstructure est dendritique.

Des études similaires ont été effectuées pour des compositions hypo-eutectiques et plus riches en Y_2O_3 . [Su, 2011a] [Fu, 2013] :

- À basse vitesse, une microstructure analogue à la microstructure eutectique est obtenue. Les sections longitudinales montrent que la microstructure est lamellaire irrégulière. La zircone a une forme fibreuse ou lamellaire et conserve la distribution observée lors de la solidification d'un échantillon à composition eutectique.
- En augmentant la vitesse, la microstructure est un mélange de microstructure complexe régulière « Geometrical Pattern » et de Chinese Script. D'autre part des colonies apparaissent, signe d'une déstabilisation d'interface.
- À plus haute vitesse, la microstructure est entièrement complexe régulière, les phases sont ordonnées en lamelles régulières suivant l'arrangement :
 $Al_2O_3 / ZrO_2 : Y / YAG / ZrO_2 : Y / Al_2O_3$.
De plus, quelques cristaux primaires facettés d'alumine sont présents.

Enfin, pour des compositions hyper-eutectiques [Su, 2010] [Song, 2014] :

- À basse vitesse, la microstructure est Chinese Script et présente des colonies.
- À forte vitesse, les colonies sont triangulaires, elles sont constituées d'Alumine et de Zircone. La morphologie de ces colonies est identique à celle observée avec la composition de l'eutectique binaire $Al_2O_3-ZrO_2:Y$ [Peña, 2002] exposée au §2.1.1. La phase YAG présente quant à elle une morphologie globuleuse.

L'ensemble de ces transitions est résumé sur la figure I.3.3. Les conclusions suivantes découlent de ces observations : les alliages d'oxydes ont aussi une croissance couplée contrairement aux affirmations de Jackson et Hunt sur les alliages à haute entropie de fusion

[Jackson, 1958]. De plus, la zone de croissance couplée semble être asymétrique. En effet, la zone couplée est du côté riche en Y_2O_3 [Su, 2011a].

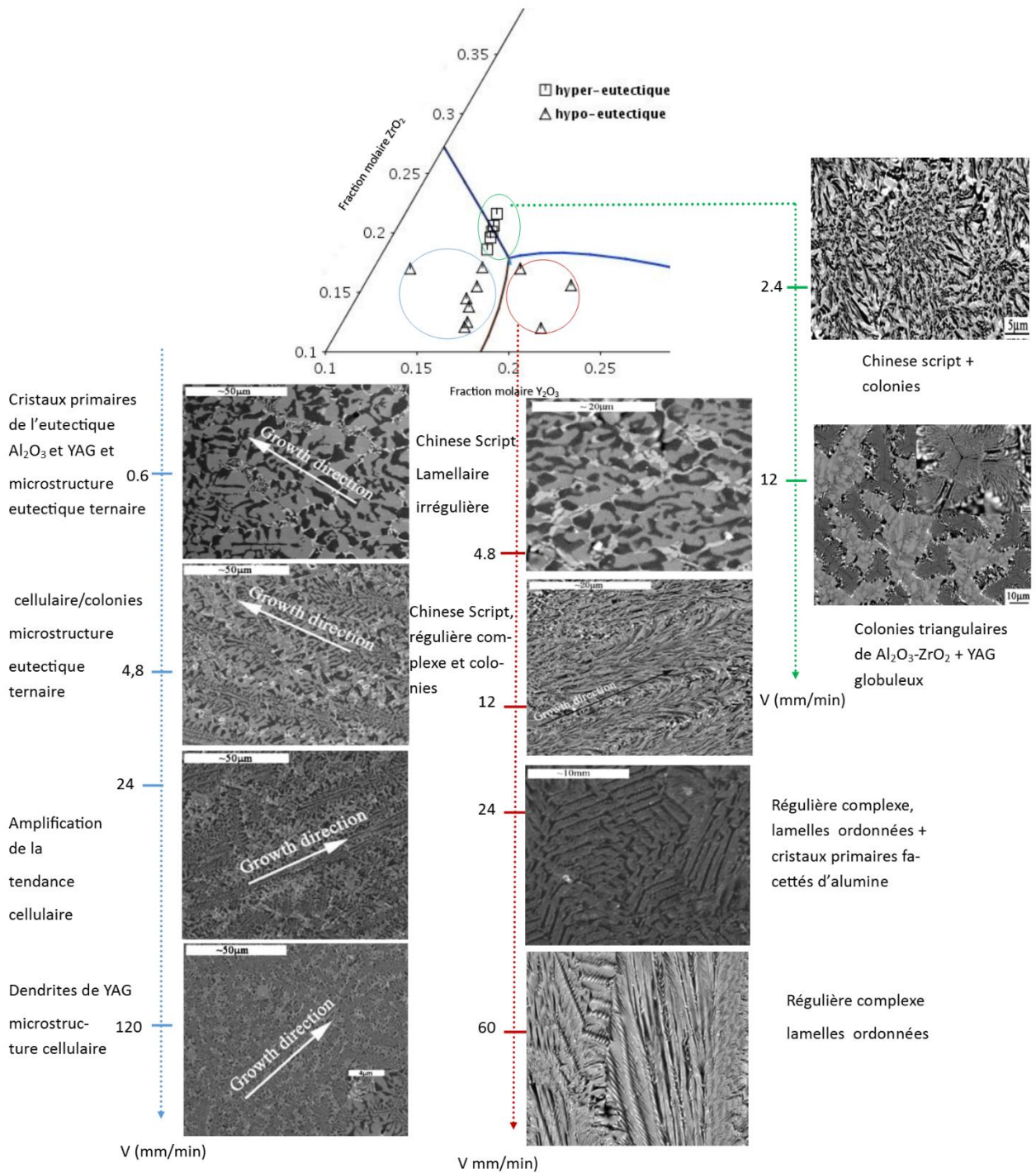


Figure 1.3.3: Influence de la vitesse et des compositions hypo- et hyper-eutectiques sur la microstructure solidifiée par LFZ à gradient fixe de 10^6 K/m d'après [Su, 2009] [Su, 2011b] [Su, 2011a] [Su, 2010] [Song, 2014]

3.1.3. Influence des paramètres de solidification

Une influence de la vitesse de solidification sur la taille caractéristique λ des microstructures existe. En effet, une augmentation de la vitesse de croissance entraîne un affinement de la microstructure, la relation entre les deux paramètres est [Lee, 2001] [Su, 2013] :

$$\langle \lambda \rangle^2 V = Cte$$

Avec C une constante de $28 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ pour Su et al. et de $64 \times 10^{-18} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-2}$ pour Lee et al. Su et al. ont utilisé comme méthode de solidification dirigée le LFZ pour des vitesses allant jusqu'à $1 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Lee et al. ont estimé cette constante pour des échantillons solidifiés par la méthode Micro-Pulling down sur une gamme de vitesse comprise entre $1,6 \times 10^{-6}$ et $2,5 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. De plus, la vitesse influe aussi sur la taille des colonies, une augmentation de la vitesse entraîne une diminution du diamètre des colonies [Ester, 2011].

Des études sur la surchauffe du liquide avant la solidification ont été réalisées. Elles ont montré qu'une augmentation de la température du bain permet un affinement de la microstructure. [Fu, 2013] [Su, 2012] [Mizutami, 2002a]. Cependant cette surchauffe du bain, ne doit pas excéder les 2210 K car au-dessus de cette température la germination du YAG est inhibée [Mizutami, 2002a], laissant place à la formation de l'eutectique Al_2O_3 -YAP- ZrO_2 :Y. Le YAP est la pérovskite YAlO_3 .

3.2. Microstructure orientée

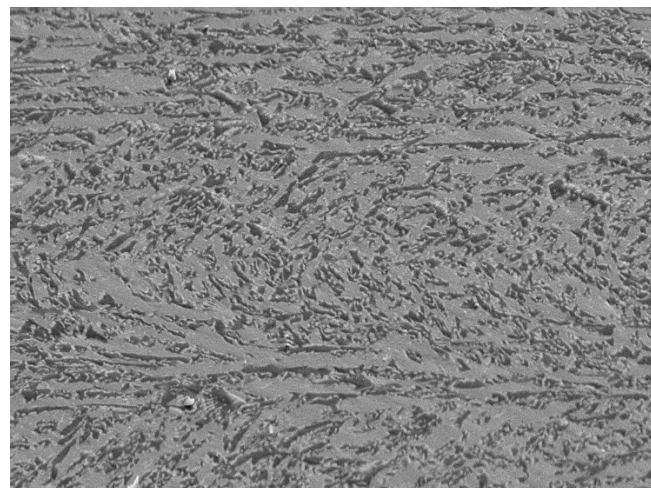
Les phases YAG, Al_2O_3 et ZrO_2 cubique ont des directions privilégiées de croissance et ont deux à deux des relations d'orientations (tableau I.4). La relation d'orientation liant Al_2O_3 et ZrO_2 est identique à celle liant ces deux composés dans les céramiques eutectiques binaires.

Tableau I.4 : Directions de croissance et relations d'épitaxie

Procédé	Direction de croissance	Relations d'épitaxie	Références bibliographiques
Micro-Pulling Down	$CS^1 :$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 001 \rangle_{ZrO_2} \parallel \langle 800 \rangle_{YAG} \text{ ou } \langle 111 \rangle_{YAG}$ $GP^2 :$ $\langle 10\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} - \langle 0001 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 001 \rangle_{ZrO_2}$ $- \langle 220 \rangle_{ZrO_2} \parallel \langle 800 \rangle_{YAG}$ $- \langle 111 \rangle_{YAG}$		[Lee, 2005]
	$\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 100 \rangle_{ZrO_2}$		[Murayama, 2004]
Bridgman et Four à image	$[01\bar{1}0]_{Al_2O_3} \parallel [001]_{ZrO_2} \parallel [001]_{YAG}$	$(0001)_{Al_2O_3} \parallel (100)_{ZrO_2}$ $(0001)_{Al_2O_3} \parallel (100)_{YAG}$	[Mazerolles, 2008b]
Bridgman	$\langle \bar{5}410 \rangle_{Al_2O_3} \parallel \langle 100 \rangle_{ZrO_2} \parallel \langle 100 \rangle_{YAG}$		[Waku, 2002]

CS¹ : Chinese Script GP² : Geometrical Pattern

Une étude des relations cristallographiques a été réalisée sur des échantillons solidifiés en EFG à une vitesse de solidification de $1,6 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ [Londaitzbehere, 2016] : les cartographies EBSD montrent que les directions cristallographiques sont conservées d'une colonie à l'autre mais légèrement désorientées de 1°.



← Inter-colonies

a)

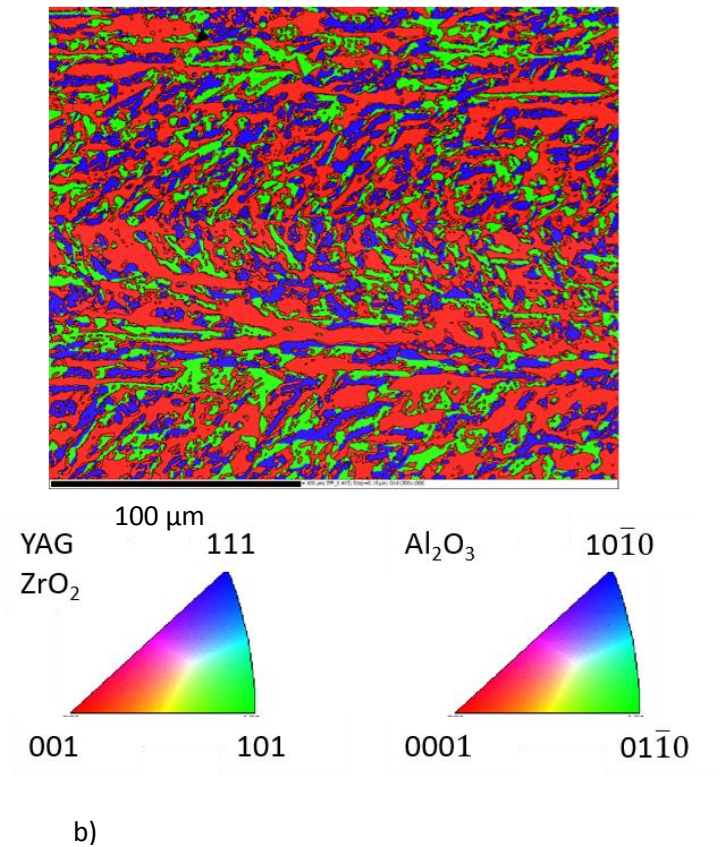


Figure 1.3.4: a) Frontière entre deux colonies, phase grise : YAG, phase blanche : ZrO₂:Y et phase noire : Al₂O₃ b) Cartographie EBSD : Plan diffractant d'une colonie à l'autre, échantillon solidifié par la méthode EFG à $5 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ [Londaitzbehere, 2016].

3.3. Conclusion

Les microstructures des alliages eutectiques Al₂O₃-YAG et Al₂O₃-YAG-ZrO₂:Y sont de type Chinese Script alors que la microstructure de l'alliage Al₂O₃-ZrO₂:Y est très différente. En effet, dans la céramique eutectique Al₂O₃-ZrO₂:Y, la phase ZrO₂:Y est tantôt lamellaire tantôt fibreuse dans une matrice de Al₂O₃.

4. Conclusions et objectifs

Les critères de classification et les modèles décrivant les mécanismes de solidification des alliages eutectiques binaires réguliers et irréguliers (facetté/non facetté) permettent une bonne prédiction des microstructures. Cependant la compréhension des microstructures des alliages eutectiques binaires facetté/facetté et des systèmes ternaires complexes reste encore limitée. Malgré les nombreuses études expérimentales et les quelques tentatives de compréhension, les données de la littérature ne sont pas précises et les mécanismes de croissance sont mal connus. Dans cette thèse, on se propose de mieux comprendre les spécificités de la croissance eutectique de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$, en particulier à l'aide des procédés EFG, Bridgman et Micro-Pulling Down. L'attention est portée sur la microstructure Chinese Script. Des expériences à la composition eutectiques et la connaissance précise des paramètres de solidification vont permettre de connaître :

- Dans un premier temps la **constante** dans la relation entre l'espacement lamellaire et la vitesse de Jackson et Hunt.
- Et de déterminer **l'influence du procédé** sur la microstructure

La solidification des alliages eutectiques binaires $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$ et $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{:Y}$ et ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ semble suivre des comportements analogues aux alliages eutectiques métalliques tels que le critère de surfusion constitutionnelle établi par Tiller [Tiller, 1953] et la relation entre la vitesse de solidification et l'espacement eutectique (cf. §1.2). D'autre part, l'étude de l'évolution de la morphologie de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ en fonction de la composition de l'alliage et des conditions de solidification (§3.1.1) montre des correspondances avec la carte de sélection des microstructures, établie par McCartney et al pour les eutectiques ternaires simples. Elles sont observées notamment pour les régions 3 et 5.b de la figure I.1.12. **Dans quelles mesures les modèles de prédiction établis pour les alliages eutectiques métalliques peuvent-ils s'appliquer aux alliages eutectiques d'oxydes ?**

Par ailleurs, les trois systèmes eutectiques décrits aux paragraphes 2 et 3, subissent une perturbation de l'interface à partir d'une vitesse critique responsable de l'apparition de colonies. **Quelle en est l'origine ?**

Quelles sont les explications possibles à la rotation de l'axe de croissance de la phase Al_2O_3 à partir d'une certaine vitesse ?

La phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ semble dispersée dans l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$. Ces observations sont à vérifier afin de connaître les conséquences sur les **mécanismes de croissance eutectique de la structure Chinese Script de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$.**

II. Outils et simulation des procédés d'élaboration

L'étude des mécanismes de croissance de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$, en relation avec les résultats expérimentaux, nécessite de connaître d'une part les paramètres physico-chimiques et, d'autre part, les conditions de croissance dans lesquelles les expériences ont été réalisées. La connaissance des conditions de croissance des procédés a été possible grâce à la simulation numérique multi-physique sous COMSOL 4.4 des trois méthodes d'élaboration. Afin d'augmenter la précision des modélisations certaines propriétés thermo-physiques du composé eutectique ont été mesurées. Enfin, les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du logiciel Thermo-Calc [Andersson, 2002].

1. Approche thermodynamique

Le diagramme de phase permet de connaître les équilibres possibles entre les phases, les chemins de solidification et la composition des phases. Par ailleurs, la composition à l'interface de solidification et sa stabilité peuvent en être déduites grâce au coefficient de partage et aux pentes de liquidus en supposant que le liquide et les phases solides sont en équilibre.

1.1. Description de la base de données thermodynamique utilisée

Les calculs thermodynamiques ont été réalisés grâce au logiciel Thermo-Calc [Andersson, 2002]. La combinaison d'une base de données thermodynamique avec le logiciel Thermo-calc permet de calculer les équilibres entre les phases. La construction du diagramme de phase d'un système multi-composés est complexe car de nombreuses données sont nécessaires.

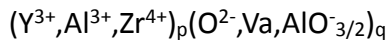
La base de données thermodynamique TCOX5 décrit paramétriquement les énergies de Gibbs de toutes les phases du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ en fonction de la composition, de la température et de la pression. Les bases de données sont construites grâce à la méthode CALPHAD. La méthode CALPHAD consiste à prédire les propriétés thermodynamiques d'un système multi-composés à partir des données sur les unaires et sur les binaires [Kroupa, 2013] [Spencer, 2008]. La base de données thermodynamiques pour le système ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ est une extrapolation obtenue grâce à la combinaison des descriptions des binaires $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [Lakiza, 2006a], $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Lakiza, 2006b], $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [Fabrighnaya, 2004]. D'après les auteurs, cette extrapolation est possible car il n'existerait pas de composé ternaire. Cependant, ceci reste une hypothèse car toutes les zones du diagramme ternaire n'ont pas été explorées expérimentalement.

Les solutions solides du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ sont décrites par le formalisme d'énergie de composé [Hillert, 2001]. Ce formalisme est un modèle purement mathématique qui s'applique en général aux solutions solides dont les compositions peuvent varier. Ce modèle s'applique également aux liquides ioniques même si un liquide est désordonné. Il consiste à décrire les propriétés thermodynamiques des phases en une ou plusieurs sous-couches constituées d'anions et de cations (tableau II.1.). Par exemple dans le cas de la solution solide YAG, elle est composée de trois sous couches : la première couche est constituée de trois cations Y^{3+} , la deuxième de cinq cations Al^{3+} et la dernière contient douze anions O^{2-} .

Tableau II.1: Descriptions thermodynamiques des solutions solides dans la base de données TCOX5.

Phases	Modèle
Fluorite- ZrO_2 Tetragonal- ZrO_2 Monoclinique- ZrO_2	$(\text{Al}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Zr}^{4+})_1 (\text{O}^{2-}, \text{Va})_2$
Cubique-C Hexagonal	$(\text{Al}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Zr}^{4+})_2 (\text{O}^{2-})_3 (\text{O}^{2-}, \text{Va})$
$\text{Zr}_3\text{Y}_4\text{O}_{12}$	$(\text{Zr}^{4+})_3 (\text{Y}^{3+})_4 (\text{O}^{2-})_{12}$
YAM	$(\text{Y}^{3+})_4 (\text{Al}^{3+})_2 (\text{O}^{2-})_9$
YAP	$(\text{Y}^{3+})_1 (\text{Al}^{3+})_1 (\text{O}^{2-})_3$
YAG	$(\text{Y}^{3+})_3 (\text{Al}^{3+})_5 (\text{O}^{2-})_{12}$

Le liquide est un liquide ionique. Le modèle thermodynamique décrit le liquide en deux sous couches : l'une constituée de p cations $\text{Y}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ ou Al^{3+} , l'autre constituée de q anions ou lacunes hypothétiques O^{2-} , Va et $\text{AlO}^{-3/2}$:



Avec p, q respectivement le nombre de sites dans les sous-couches cationiques et anioniques : p, q varient avec la composition afin d'assurer l'électro-neutralité.

L'énergie de Gibbs ΔG se décompose en une énergie de Gibbs idéale ΔG_{id} et une énergie de Gibbs d'excès ΔG_{exc} .

$$\Delta G = \Delta G_{id} + \Delta G_{exc}$$

L'énergie de Gibbs ΔG_{exc} tient compte des interactions binaires dans les différentes sous couches.

$$\Delta G_{exc} = \sum_s Y_i^s Y_j^s L_{i,j}^s \text{ et } L_{i,j}^s = \sum_n (Y_i^s - Y_j^s)^n L_{i,j}$$

Avec $L_{i,j}$ le paramètre d'interaction binaire dans la sous couche s et Y_i^S la fraction molaire du constituant i dans la sous couche s . Les paramètres d'interactions permettent d'optimiser le diagramme de phase calculé par rapport aux données expérimentales. La figure II.1.1 montre le calcul de l'équilibre entre deux phases avec et sans paramètre d'interaction. Les paramètres ternaires pour modéliser le liquide sont choisis en utilisant les projections partielles du liquidus et certaines projections isothermes obtenues expérimentalement par Lakiza et al. [Lakiza, 1997] Les descriptions des composés purs ZrO_2 et Y_2O_3 proviennent de [Fabrighnaya, 2004] et celle de Al_2O_3 de [Hallstedt, 1993].

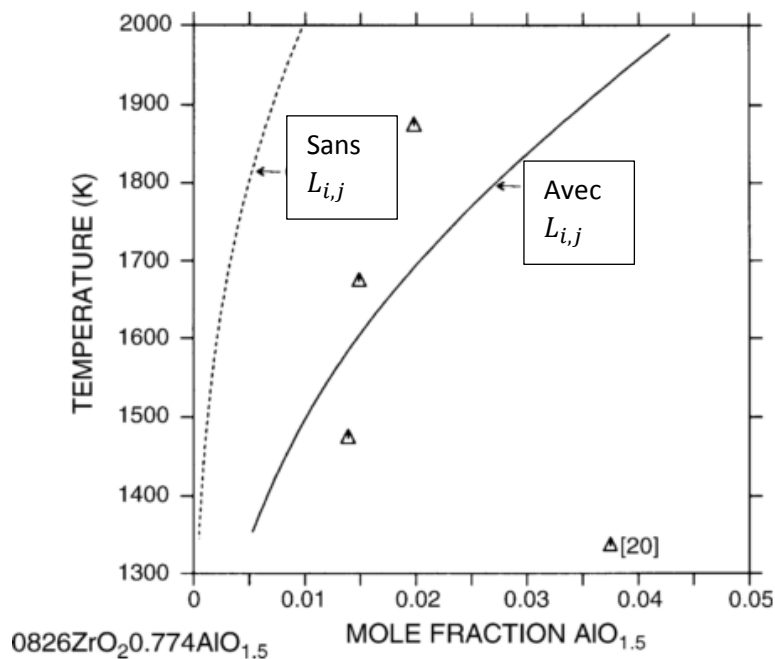


Figure II.1.1: Equilibre de phase entre les phases Corindon et Fluorite dans le système ternaire Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 comparaison des calculs, avec et sans paramètre d'interaction, avec les données expérimentales (triangles) [Lakiza,2006a]

1.2. Le système Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3

La figure II.1.2 montre les projections du liquidus calculées et expérimentales [Lakiza, 1994a] du système Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 . La présente étude porte sur la réaction eutectique invariante $L \rightarrow Al_2O_3 + YAG + ZrO_2:Y$. Le tableau II.2 compare les résultats expérimentaux et les calculs pour la composition et la température eutectique. Les résultats restent proches.

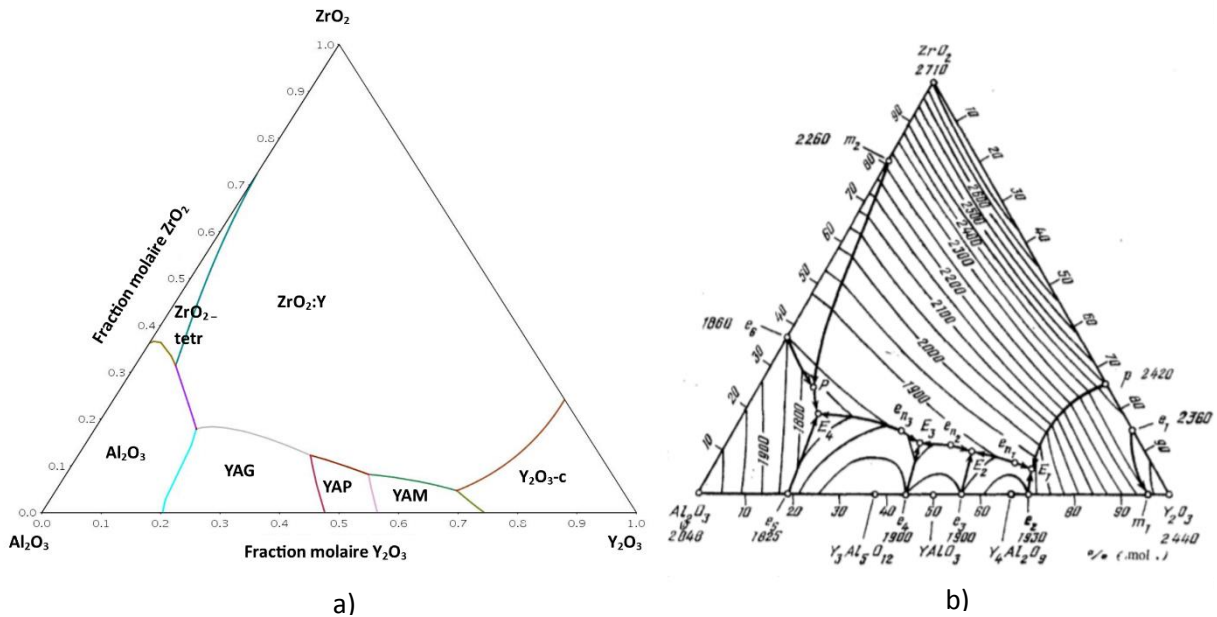


Figure II.1.2 : Projection du liquidus a) calculée avec la base de données TCOX5 b) expérimentale (températures en °C) [Lakiza,1994a]

Tableau II.2: Equilibres invariants dans le système Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃

Equilibre invariant	Température (K)	Composition du liquide (Fraction molaire)			Source
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	
Liquide= Corindon + YAG + Fluorine	1988	0,651	0,179	0,170	Base de données TCOX5 [Fabrighnaya,2004] Calcul avec paramètres d'interaction [Fabrighnaya,2004] Calcul sans paramètres d'interaction [Lakiza,1994b] ATD-DRX [Mizutami,2002a] ATD-DRX
	1996	0,664	0,177	0,158	
	2025	0,658	0,219	0,123	
	1988	0,650	0,190	0,160	
	1988	0,658	0,186	0,156	

Les disparités entre les températures et les compositions eutectiques montrent la difficulté de connaître précisément ce point et de se placer expérimentalement à l'eutectique.

Des analyses chimiques et des thermiques différentielles ont été effectuées sur les différentes préparations de matière première (1 et 2) et sur des échantillons solidifiés par les trois procédés (tableau II.3). Les analyses chimiques ont été réalisées au Service Central d'Analyse à Villeurbanne. La méthode ICP (spectroscopie de masse à plasma induit) a été utilisée pour l'analyse élémentaire de la terre rare Y et des métaux Al, Zr et Mo. La précision absolue est de 2%. L'analyse de l'oxygène a été faite par la méthode dite d'oxygène réfractaire qui consiste à mettre l'échantillon à analyser dans un creuset en graphite porté à haute température puis mesurer par une cellule infrarouge non dispersive le CO formé. L'incertitude absolue de cette

technique est de 2%. Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été faites par SETARAM Instrumentation à Caluire. La précision absolue est d'au plus 20 K.

La matière première 1 a été utilisée pour les échantillons élaborés par les méthodes EFG et Micro-Pulling down. Les lots 1 et 2 ont des compositions différentes, cela souligne la difficulté d'être à une composition exacte même si la matière première provient du même fournisseur. La composition de la matière première 2 utilisée pour le tirage Bridgman est très éloignée de la composition eutectique néanmoins on s'en rapproche après solidification. Aucune trace de molybdène n'a été trouvée dans les échantillons solidifiés : il n'y a pas eu de contamination par le creuset. Les échantillons solidifiés présentent deux températures de cristallisation (Figure II.1.3), cet événement peut témoigner d'une germination en deux étapes. Par ailleurs, les températures de fusion ont un écart d'au plus 40 K avec les températures de fusion déterminées expérimentalement dans la bibliographie (tableau II.3).

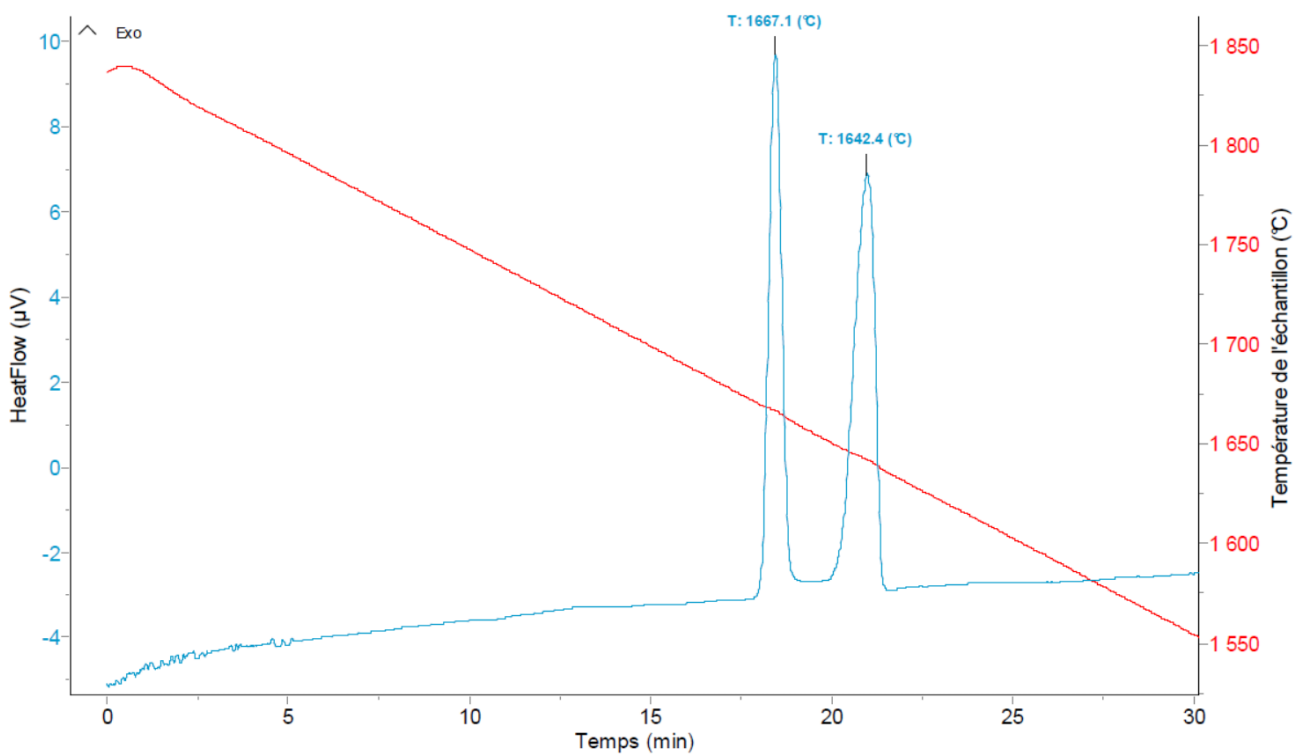


Figure II.1.3: Signal du flux de chaleur enregistré pendant le refroidissement d'un échantillon solidifié par la méthode EFG: deux pics de cristallisation sont observés.

Tableau II.3: Composition, température de fusion et température de cristallisation d'échantillons supposés être à la température eutectique

Procédés ou lopin de matière première	Position	Composition (fraction molaire)			Température de fusion (K)	Température de cristallisation (K)
		Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Y ₂ O ₃		
Matière première 1	Lot 1	0,646	0,191	0,163	2031,4	1991,1
	Lot 2	0,652	0,187	0,161	2030,0	1989,6
EFG	Début de plaque-Recuit	0,647	0,190	0,162	2025,0	1915,5 ; 1940,2
	Milieu de plaque- Non recuit	0,650	0,189	0,161	2031,2	1942,4 ; 1965,2
	Fin de plaque- Non recuit	0,640	0,194	0,166	2028,0	1972,8
	Bain liquide*	0,646	0,194	0,160	2024,5	1983,6
Micro-Pulling down	Milieu de fibre	0,635	0,214	0,151	2024,5	1978,6 ; 1986,4
Matière première 2	Lot 1 (poudre)	0,562	0,287	0,151	2023,5	2003,5
	Lot 2 (poudre)	0,513	0,356	0,131	2031,6	1997,3
Bridgman	Position inconnue	0,633	0,203	0,164	2027,7	1912,8 ; 1971,1

* Prélevé dans le creuset à la fin de l'expérience.

La figure II.1.4 montre des coupes isothermes de l'alliage ternaire un peu en dessous de la température eutectique, à 1986 K calculée et la coupe isotherme à la température 1988 K obtenue expérimentalement. La coupe isotherme calculée montre que les composés Al₂O₃ et Y₂O₃ sont solubles dans la solution solide à base de ZrO₂. Cependant, les résultats expérimentaux ne font jamais part de la solubilité de Al dans cette phase.

Les coordonnées du triangle d'équilibre des phases Al₂O₃, YAG et la solution solide à base de ZrO₂ sont données au tableau II.4. La solubilité de Y dans la solution solide à base de ZrO₂ est relativement haute d'après les résultats expérimentaux. Cette solubilité est sous-estimée par les calculs réalisés avec la base TCOX5. Des analyses EDX sur la composition des phases dans un échantillon préparé en lame mince par MET ont été réalisées. Les analyses EDX obtenues pour l'échantillon élaboré par la méthode EFG sont en accord avec les résultats de Lakiza [Lakiza, 1997].

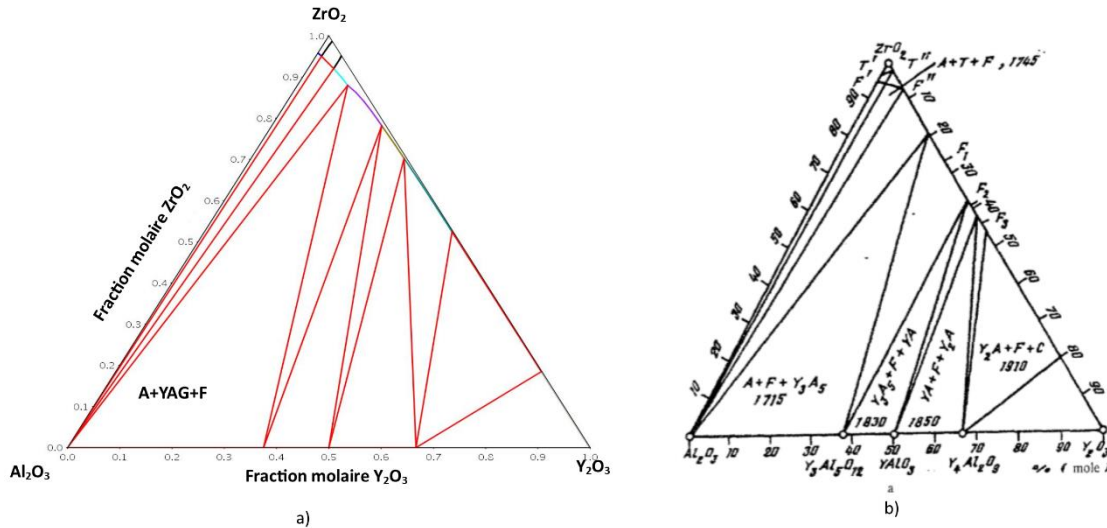


Figure II.1.4: a) Isotherme calculée à 1986K avec la base de données TCOX5 b) Isotherme expérimentale à 1988K avec $A=Al_2O_3$, $F=ZrO_2:Y$, $Y_3A_5=YAG$, $Y_2A=YAM$, $YA= YAP$ [Lakiza, 1995].

Tableau II.4: Solubilité des éléments Y et Zr dans les phases de l'eutectique ternaire

Solubilité de (mole%)	Y				Zr			
	Calcul TCOX5	Echantillon par la méthode EFG	[Lakiza, 1997]	[Calderon, 2002]	Calcul TCOX5	Echantillon par la méthode EFG	[Lakiza, 1997]	[Calderon, 2002]
Dans Al_2O_3	0	0	0,06	–	0	0	0,1	–
Dans YAG	37,5	$36,0 \pm 1,6$	37,4	29,5	0	$1,7 \pm 1,0$	0,5	0,5
Dans solution solide ZrO_2	9,7	$17,9 \pm 4,1$	19,2	13,5	87,8	$80,6 \pm 4,2$	80,8	86,5

Le calcul des pentes de liquidus a été réalisé en utilisant la méthode de Himemiya [Himemiya, 1999a]. Himemiya définit, dans un premier temps, des vecteurs unité colinéaires aux axes du diagramme de phases et d'origine le point eutectique (Figure II.1.5).

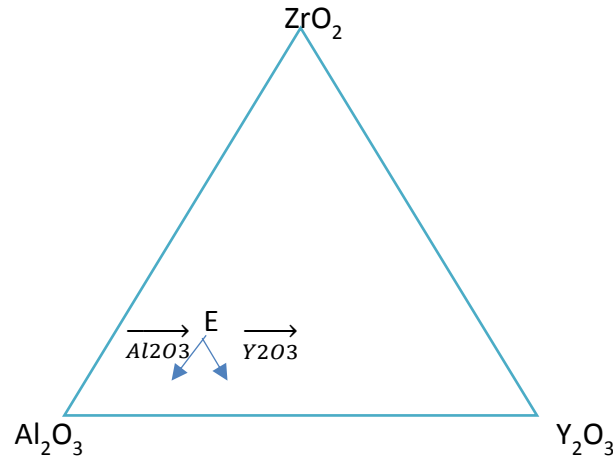


Figure II.1.5: Définition des vecteurs pour le calcul de la pente de liquidus de la fluorite selon les vecteurs $\overrightarrow{Al_2O_3}$ et $\overrightarrow{Y_2O_3}$

Par exemple, pour la nappe Liquide+Fluorite, si la température d'équilibre d'un point sur la nappe chute de ∂T °C quand la composition varie de 1% selon le vecteur $\overrightarrow{Al_2O_3}$ alors la pente de liquidus est : $m_{Al_2O_3}^{ZrO_2:Y} = \left(\frac{\partial T}{\partial c_{Al_2O_3}} \right)_{c_{Y_2O_3}}$. Les valeurs des pentes de liquidus calculées par cette méthode avec la base TCOX5 sont données au tableau II.5.

Tableau II.5: Récapitulatif des pentes de liquidus

Pentes de liquidus en	$m_{Al_2O_3}^{YAG}$	$m_{ZrO_2}^{YAG}$	$m_{Y_2O_3}^{Al_2O_3}$	$m_{ZrO_2}^{Al_2O_3}$	$m_{Y_2O_3}^{ZrO_2:Y}$	$m_{Al_2O_3}^{ZrO_2:Y}$
°C/mol%	-7.32	-34,63	-12.7	-7,271	-10,3	-10

2. Etude de la réactivité des creusets et filières avec la céramique eutectique Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ fondue

Afin d'éviter les défauts liés à l'élaboration tels que la contamination de la matière première par des composants du procédé, les interactions entre le liquide et les matériaux de mise en forme ont été étudiées. Ces interactions ont notamment un effet sur la mise en forme et la stabilité de la croissance des cristaux avec les procédés Micro-Pulling Down et EFG. En effet, ces méthodes nécessitent l'utilisation de filière et/ou de creuset. Une étude des propriétés de mouillage de la céramique eutectique fondue sur différents substrats en tungstène, iridium et molybdène a été menée au SIMaP. Ces propriétés ont été mesurées par la méthode de la goutte posée. Cette technique consiste à faire fondre un matériau sur un substrat poli miroir

(Figure II.2.1) car la rugosité influence l'angle de mouillage. Le dispositif expérimental ainsi que les mesures ont été mis en place par Tandjaoui [Tandjaoui, 2016]. Le dispositif est décrit à la figure II.2.2 Il repose sur :

- Un chauffage par induction qui permet d'atteindre des températures supérieures à 2000°C.
- Un système de pompage secondaire ($P < 10^{-6}$ mbar).
- Un dispositif d'analyse du gaz entrant dans l'enceinte et de contrôle des pressions partielles en oxygène en entrée et en sortie, le Gen'Air.
- Un système d'imagerie pour visualiser la goutte.

Les expériences de mouillage de ce type nécessitent un contrôle minutieux de l'atmosphère autour de la goutte afin d'éviter l'oxydation des substrats et de pouvoir extraire les paramètres intrinsèques au matériau étudié sans interaction avec l'environnement. Un flux d'argon 6N est injecté en continu. Cependant, malgré la pureté de l'argon, de l'oxygène est toujours introduit dans l'enceinte : le fournisseur annonce une quantité de quelques ppm.

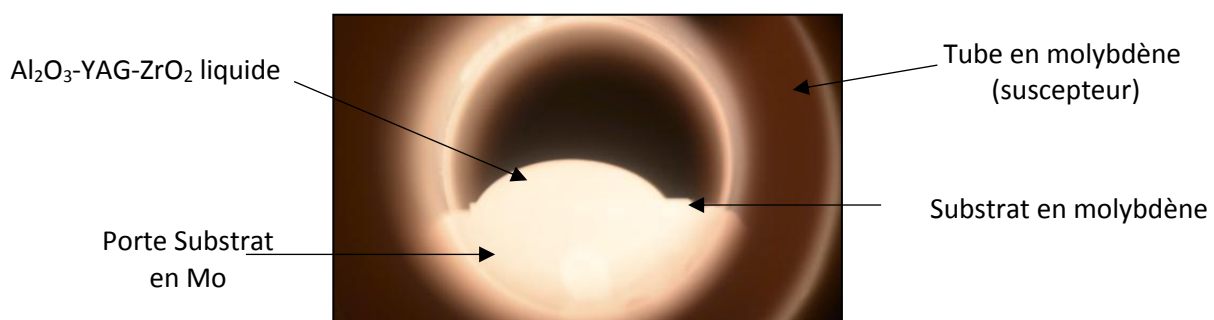


Figure II.2.1: Photographie de goutte posée sur un substrat en Mo.

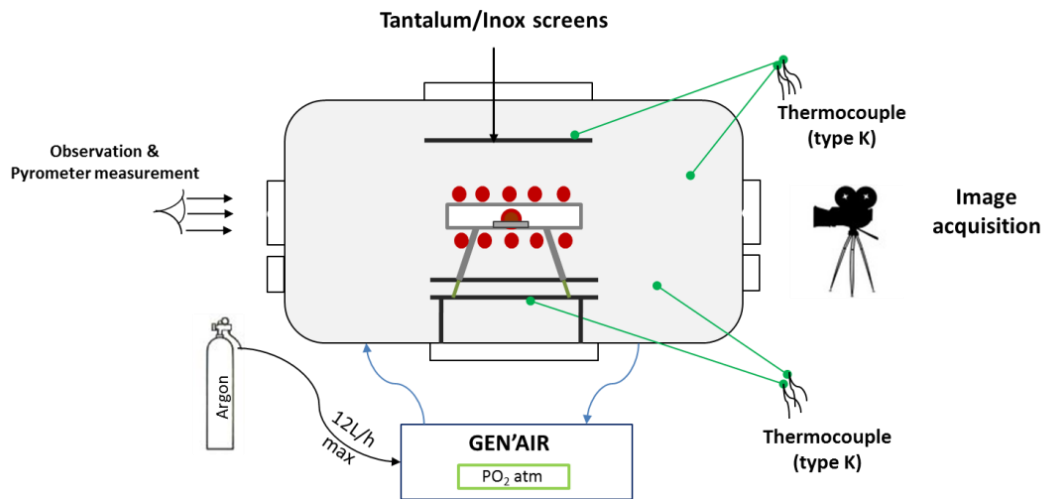


Figure II.2.2: Dispositif expérimental pour les expériences de goutte posée [Tandjaoui,2016].

Les angles de mouillage moyens θ (°) et les écarts-types σ (°) suivant ont été mesurés sur en général trois expériences (tableau II.6).

Tableau II.6: Angle de mouillage de l'eutectique liquide Al_2O_3 -YAG-ZrO₂ sur plusieurs substrats

Substrat	θ (°)	σ (°)
Mo	45	2
W	46,1	1,9
Ir	31,7	2,3

Les interactions entre la goutte, le substrat et l'environnement ambiant influencent l'angle de contact. La présence d'une couche métallique sur les gouttes solidifiées a été observée à l'issue des expériences avec des substrats en tungstène et en molybdène (Figure II.2.3). L'analyse par MEB-EDS a montré que ces dépôts sont composés de molybdène. Ma contribution dans cette étude a été d'aider à identifier les mécanismes responsables de ce dépôt par des calculs thermodynamiques.



Figure II.2.3: Dépôt sur une goutte à la composition eutectique Al_2O_3 -YAG-ZrO₂:Y avec un substrat en molybdène.

Le tableau II.7 montre une diminution des pressions partielles en oxygène mesurées à la sortie par rapport à celles mesurées à l'entrée de l'enceinte.

Tableau II.7: Pressions partielles de O_2 à l'entrée et à la sortie de l'enceinte mesurées par le Gen'Air (AYAGZ= Al_2O_3 -YAG-ZrO₂:Y à la composition eutectique)

Système	Température (°C)	PO ₂ entrée (atm)	PO ₂ en sortie (atm)
AYAGZ/Mo	1761	$2.8 \cdot 10^{-6}$	10^{-19}
AYAGZ/W	1760	10^{-6}	$1.88 \cdot 10^{-14}$
AYAGZ/Mo	1675	10^{-6}	$9.92 \cdot 10^{-19}$
AYAGZ/Mo	1719	$3 \cdot 10^{-6}$	$5.66 \cdot 10^{-16}$

Si la quantité d'oxygène correspond bien à la pureté de l'argon fournie, les PO₂ en sortie sont remarquablement basses. Des calculs thermodynamiques ont été réalisés avec la combinaison de Thermo-Calc et des bases de données SSUB3 et TCOX5 sur les systèmes Al_2O_3 -YAG-ZrO₂:Y-Mo-O-Ar, AYAGZ-Mo-O-Ar-W and AYAGZ-Mo-O-Ar-Ir. Ces calculs ont montré que l'oxydation du tungstène et du molybdène est à l'origine de la présence de la couche métallique. D'autre part, les calculs ont montré que la majorité des oxydes formés sont des oxydes de molybdène. Ils sont donc à l'origine de la diminution de la pression du dioxygène. La figure II.2.4 montre le calcul de l'évolution de la PO₂ en fonction de la température. Lorsque les oxydes de MoO₂ se forment à 500°C, la pression partielle PO₂ est 10^{-27} mbar. La température la plus basse dans le four, celle des pieds en molybdène est à 500°C (Figure II.2.2). Ainsi la réaction entre le molybdène le plus froid dans le four et l'oxygène est responsable de la diminution de la pression partielle en oxygène à la sortie de l'enceinte. Les pressions calculées et mesurées sont différentes à cause de l'hypothèse d'équilibre du système lors du calcul.

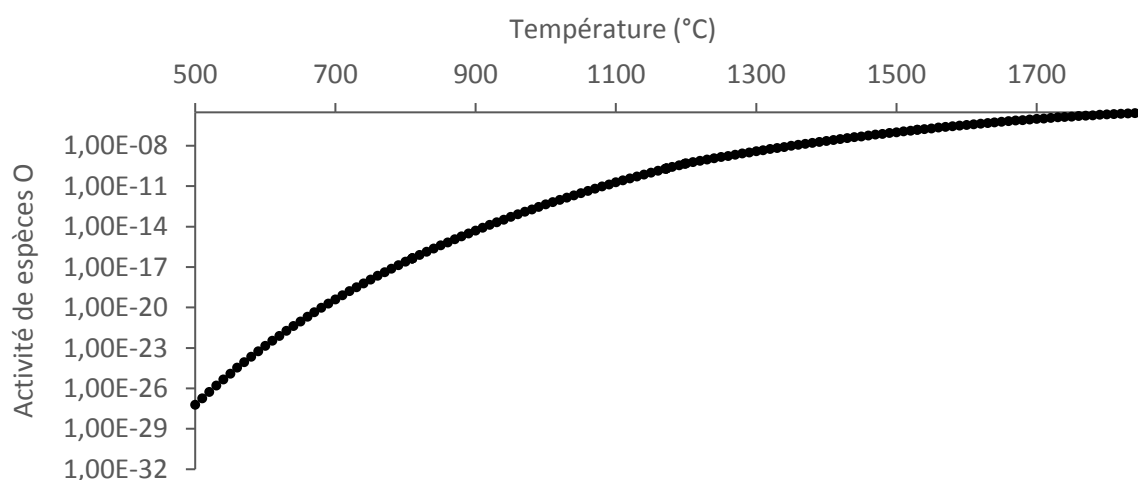
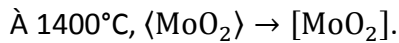
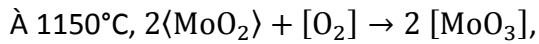
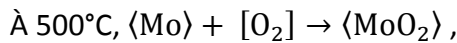


Figure II.2.4: Evolution de la PO₂ en fonction de la température

À l'issue de ces constats, le mécanisme suivant a été proposé pour expliquer la présence du dépôt métallique :



À la fusion de la goutte, les oxydes de molybdène sont dissouts dans le liquide



Des dépôts similaires ont été observés à la fin d'expérience par le procédé EFG. Les procédés EFG et Bridgman contiennent de nombreuses pièces en Mo (creuset, filière, écrans) et sont donc caractérisés par une pression en dioxygène très faible. Cette faible PO_2 est à l'origine de la sous-stœchiométrie en oxygène des échantillons élaborés par ces méthodes. En effet, les échantillons issus des techniques Bridgman et EFG sont de couleur rose. Un traitement thermique sous air, leurs permet de devenir blanc. Les échantillons élaborés par la méthode micro-pulling down restent blancs car le creuset est en iridium.

3. Les procédés d'élaboration

Les procédés de croissance cristalline utilisés pour l'élaboration de la céramique eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$ sont Bridgman, micro-pulling down et EFG (Edge-defined film fed growth). Ces trois procédés reposent sur un chauffage par induction. La modélisation des phénomènes physiques de ces procédés permet de connaître les vitesses de croissance, les gradients de température dans le solide et dans le liquide et les ségrégations chimiques. Pour l'étude du dernier point, il est supposé qu'une espèce ségrége quoiqu'on ne sache pas laquelle. Les simulations numériques des procédés Bridgman et EFG ont été réalisées en deux temps sous COMSOL 4.4 :

- Une résolution numérique « globale » du four qui tient compte des phénomènes couplés de transfert thermique et de champ électromagnétique à l'état stationnaire (voir annexe 3)
- Une simulation « locale » se concentrant sur les systèmes creuset/filière et la matière à solidifier.

La résolution globale permet de connaître les conditions aux limites du creuset ou de la filière en température.

Une simulation sous COMSOL 4.4 de la technique Micro-pulling down a été développée au SIMaP pour l'étude de la croissance de Al_2O_3 dopé titane [Su, 2015]. Cette modélisation a été réalisée dans une configuration bidimensionnelle axisymétrique. Les données physiques de la céramique eutectique ont été implémentées afin d'extraire le gradient de température à l'interface de solidification.

COMSOL 4.4 est un logiciel de simulation multi-physique qui résout les équations aux dérivées partielles par la méthode des éléments finis. Un maillage est défini pour chaque configuration afin de résoudre les équations à chaque nœud de ce dernier. Les maillages utilisés sont décrits dans les paragraphes suivants.

La simulation de la solidification dirigée nécessite l'étude des phénomènes de transfert de chaleur, d'écoulement du fluide, de ségrégation chimique. Les propriétés thermo-physiques de la céramique eutectique Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 sont données en annexe 2. La résolution des équations suivantes à l'état transitoire ou permanent est requise :

- Equation de conservation de la chaleur :

$$\rho C_p \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \vec{u} \nabla T \right) = k \nabla^2 T \quad (\text{II. 1})$$

- Equation de conservation de la masse :

$$\rho \nabla \vec{u} = 0 \quad (\text{II.2})$$

- Equation de Navier-Stokes dans l'approximation Boussinesq : fluide incompressible sauf dans le terme de force volumique où la densité dépend de la température par la relation $\rho = \rho_l (1 - \beta_T (T - T_0))$. L'effet de la convection solutale n'a pas été pris en compte :

$$\rho_l \left(\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + (\vec{u} \nabla) \vec{u} \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 \vec{u} + \beta_T \rho_l \vec{g} (T - T_0) \quad (\text{II.3})$$

- Equation de la conservation du soluté :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{u} \nabla C = D_l \nabla^2 C \quad (\text{II.4})$$

Les conditions aux limites étant particulières à chaque procédé, elles sont détaillées dans les sections suivantes.

De nombreuses propriétés physiques sont inconnues pour la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$:

- La conductivité du liquide et du solide.
- La diffusion des espèces chimiques dans le liquide.
- Le coefficient de ségrégation puisque l'espèce qui ségrège est inconnue.
- La viscosité.

De ce fait, l'exploitation des résultats numériques est qualitative et donne une estimation des différents phénomènes et des paramètres du procédé tels que :

- L'influence de la chaleur latente sur la courbure de l'interface.
- L'influence de la courbure de l'interface solide-liquide sur la convection.
- Les effets de la convection sur la ségrégation.
- La vitesse de solidification.
- Les gradients de température.

3.1. Le procédé Bridgman-Stockbarger

3.1.1. Description du procédé

Des expériences de solidification de la céramique eutectiques $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ ont été effectuées dans le four Bridgman-Stockbarger vertical de l'ONERA. La figure II.3.1 décrit le procédé. Ce four a été conçu par Cyberstar. Ce procédé est constitué de trois zones : une zone haute dite zone de fusion, où la matière première est fondue dans un creuset, une zone intermédiaire adiabatique et une zone basse, la zone de solidification. La méthode consiste à déplacer la charge dans le champ thermique caractérisé par un gradient axial plus ou moins constant. Ce procédé utilise un four à induction. Une explication détaillée du chauffage par induction est donnée en annexe 3. Le chauffage est possible grâce à deux générateurs radiofréquences de 12 kHz qui permettent d'imposer un courant dans un solénoïde en cuivre qui va induire un champ magnétique dans un suscepteur en graphite. Les courants induits et imposés vont être à l'origine d'un dégagement de chaleur par effet Joule qui permet de chauffer le four. Des isolants thermiques en feutre de carbone sont situés entre le suscepteur et l'inducteur. Un asservissement en puissance permet de contrôler les températures des suscepteurs. Ces températures sont mesurées par visée pyrométrique sur chacun d'eux.

3.1.2. Simulation globale

Une étude préalable du chauffage par induction du procédé Bridgman conçu par Cyberstar a été réalisée par l'ONERA. La forme du creuset étant conique et le four symétrique, les équations décrites dans l'annexe 3 ont été résolues dans une configuration bidimensionnelle axisymétrique. Ces travaux ont permis de calibrer la modélisation et de tester la sensibilité du chauffage par induction à différents paramètres tels que :

- L'influence du vieillissement des feutres isolants en carbone sur leurs conductivités thermiques et électriques et les conséquences sur le chauffage du four.
- La géométrie du four en modifiant le diamètre de l'écran thermique situé entre la zone chaude et la zone froide. Les configurations du four avec et sans écran thermique central sont illustrées sur la figure 1. Elles seront par la suite appelées respectivement configuration G1 et G2.

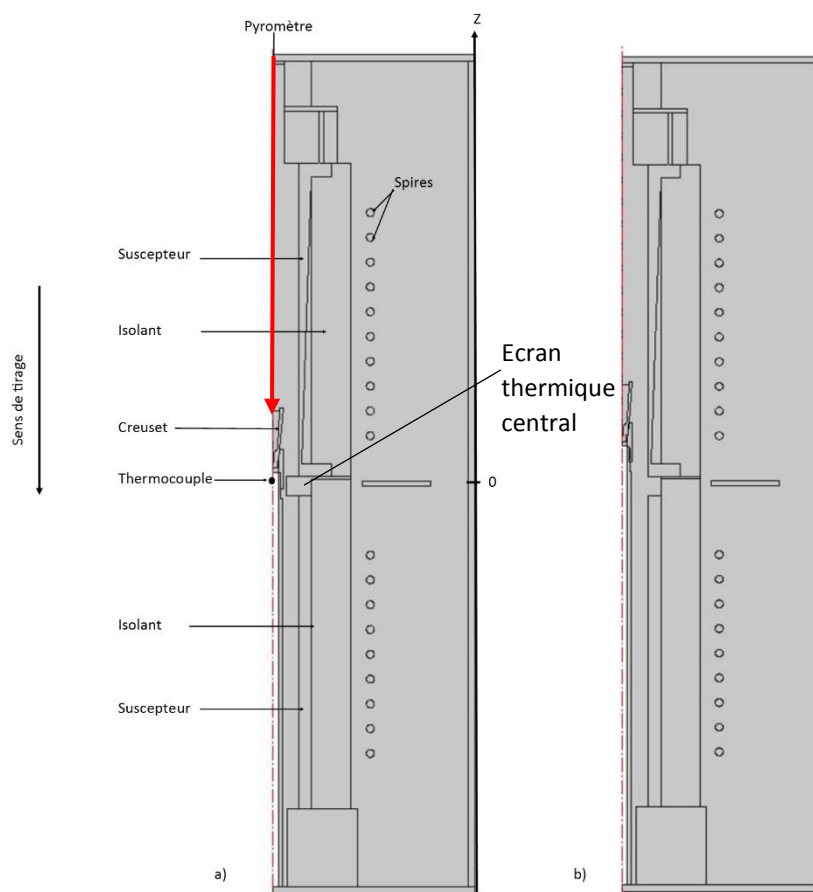


Figure II.3.1: Configurations du four Bridgman: a) Avec écran thermique b) Sans écran thermique

Les écrans sont des rondelles en feutre de graphite donc les diamètres internes sont réduits afin de limiter les échanges par rayonnement entre les zones chaudes et froides.

Les intensités des courants imposées dans les spires sont difficilement mesurables. Elles ont donc été ajustées lors de la modélisation pour obtenir les températures mesurées sur les suscepteurs par les pyromètres de régulation.

Les températures calculées ont été confrontées aux mesures réalisées avec un pyromètre bi-chromatique sur la surface du liquide (figure II.3.2). Cependant, à l'issue de ces premiers travaux des écarts de température de 50°C entre les températures mesurées et calculées ont été observés, de plus à partir de la position -20 mm par rapport au plan de joint, le pyromètre enregistre des valeurs incohérentes de température.

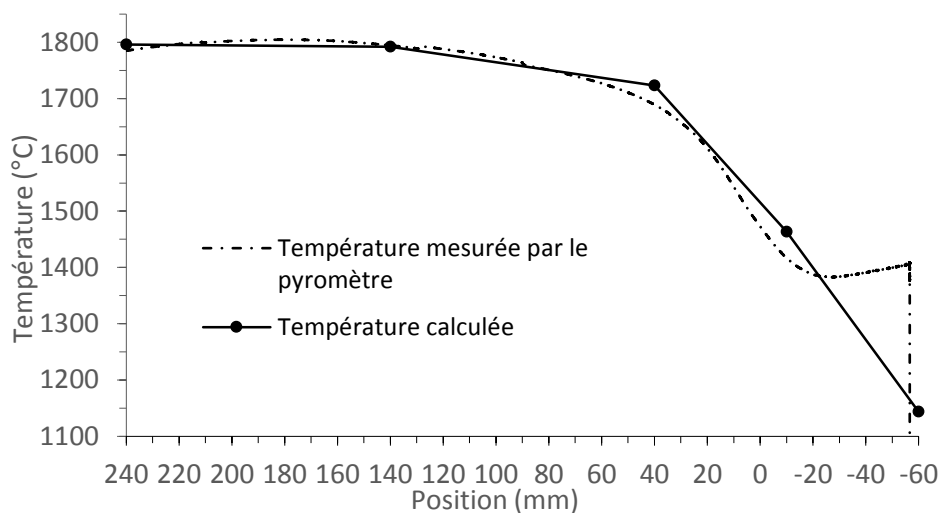


Figure II.3.2: Comparaison entre les températures mesurées par le pyromètre et calculées en haut du creuset.

Mes travaux ont consisté dans un premier temps à vérifier les valeurs mesurées par le pyromètre par deux campagnes de mesures de températures in-situ :

- En instrumentant le four d'un thermocouple de type C protégé par un « doigt » en alumine. Le thermocouple est déplacé à différentes positions dans le four. Le pyromètre vise le doigt en alumine. Les températures de consigne sont respectivement pour la zone chaude et la zone froide 1700°C et 800°C.
- En plaçant le thermocouple à 7 mm en bas du creuset et en réalisant un tirage à vide. Les températures imposées sont 1850°C et 800°C.

La figure II.3.3 montre les résultats de la première campagne de mesures. Ils ont révélé que les températures mesurées par le pyromètre sont largement surestimées. Cependant, au début du tirage, les températures enregistrées par le thermocouple et le pyromètre sont identiques. Les écarts de températures entre le pyromètre et le thermocouple sont plus grands en se rapprochant du plan de séparation entre les deux fours. En effet, une différence allant jusqu'à 400°C peut être enregistrée. Le pyromètre est une méthode optique de mesure

de la température qui nécessite de focaliser le spot de visée. La précision de la mesure augmente avec la diminution du spot. De plus, le spot est proportionnel à la distance de travail. Ainsi, les hypothèses possibles quant aux erreurs de mesures pyrométriques de température, sont une difficulté à focaliser sur la surface du liquide aux cours du tirage engendrée par une instabilité de la canne de tirage et/ ou une augmentation de la taille du spot.

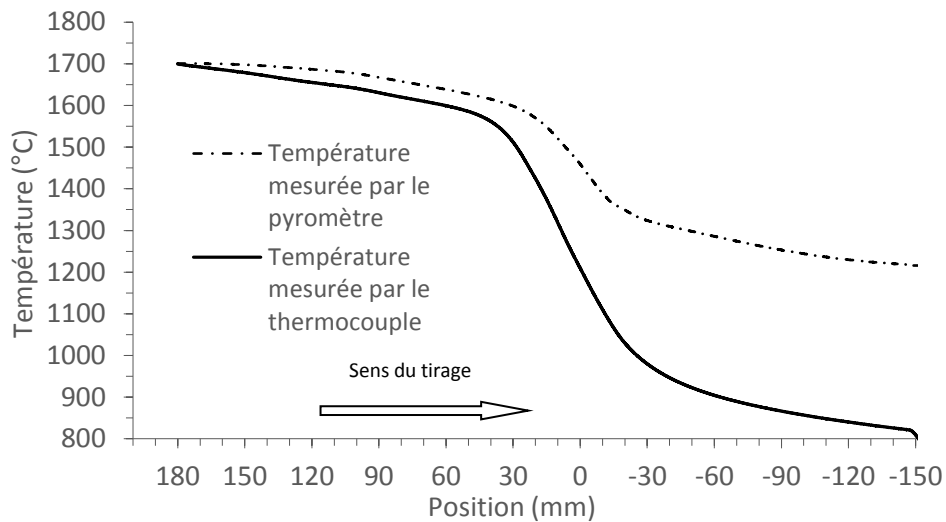


Figure II.3.3: Comparaison des températures mesurées par le pyromètre et le thermocouple

La deuxième campagne de mesures in-situ a visé à étalonner le four dans les gammes de températures utilisées pour l'élaboration des échantillons, à savoir 1850°C pour la zone chaude et 800°C pour la zone froide. La première modélisation réalisée par l'ONERA a été améliorée afin de calibrer les températures calculées avec les températures mesurées par le thermocouple. L'influence des propriétés physiques des suscepteurs et de l'émissivité de la céramique eutectique a été étudiée. La figure II.3.4 montre les résultats satisfaisants de la modélisation. Les mesures de températures par le thermocouple sont en escaliers car le tirage a été fait par paliers.

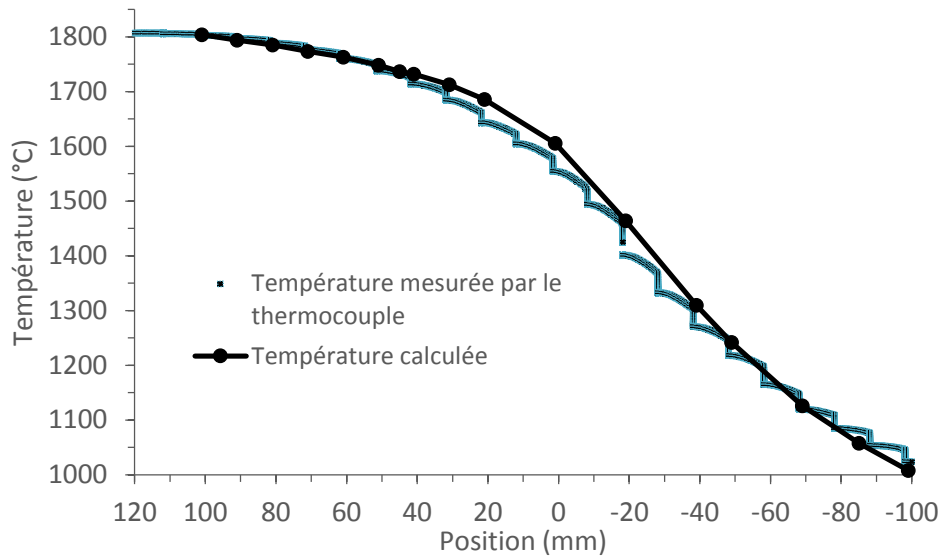


Figure II.3.4: Comparaison des températures mesurées et calculées

L'étude de sensibilité à l'émissivité de la charge fondue, a montré que les gradients de températures sont similaires pour une gamme d'émissivités comprises entre 0.6 et 0.8. La figure II.3.5 montre le champ de température dans la configuration G1.

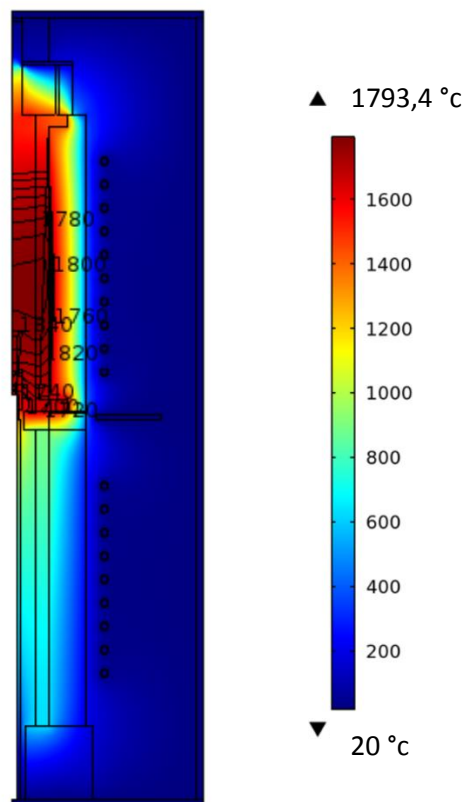


Figure II.3.5: Distribution du champ de température dans la configuration G1

La validation de ce modèle permet le passage à un modèle local tenant compte de la solidification. La modélisation globale pour les configurations G1 et G2 permet de déterminer les conditions aux limites du creuset.

3.1.3. Simulation numérique « locale » de la solidification de la céramique eutectique

Une étude expérimentale et numérique a été préalablement effectuée par l'Onera pour connaître l'influence de la géométrie de la zone intermédiaire du four sur le gradient de température. À l'issue de ces travaux, deux configurations ont été retenues, permettant d'élaborer la céramique avec deux gradients de température G1 et G2. Les températures calculées par la simulation globale au bord du creuset ont été extraites pour différentes positions du creuset dans le four. La résolution globale du champ de température néglige les effets du déplacement du creuset et de la charge et donc les effets de transport de chaleur. Cependant, les calculs sont une bonne approximation des phénomènes réels. Ces profils de températures ont été utilisés comme conditions aux limites dans les simulations transitoires locales.

Le creuset présente une symétrie axiale, les équations sont résolues dans une configuration bidimensionnelle axisymétrique. Le maillage contient 7418 éléments. Les éléments surfaciques sont des quadrangles et des triangles. La distance moyenne entre deux nœuds est $8,6 \times 10^{-5} \text{m}$. Le suivi de l'interface de solidification est possible grâce à un maillage déformable dans la zone liquide. Le maillage déformable permet à l'interface solide liquide Ω_8 de se déplacer et d'adopter la forme de l'isotherme eutectique. Le pas de temps est de 1s.

Le modèle géométrique simplifié du creuset et de la charge est montré sur la figure II.3.6. Cette géométrie a été utilisée pour faciliter la convergence au niveau des calculs du maillage déformable. En effet, les calculs sont difficiles au niveau des surfaces courbées. D'autre part à forte vitesse de tirage, la quantité de chaleur latente dégagée étant importante, on ne peut pas simuler la rupture de surfusion initiale. Il est nécessaire de commencer la simulation avec une certaine quantité de matériau solidifié. On fait l'hypothèse que sous la ligne verte représentée sur la figure II.3.6.a), le cristal est solidifié.

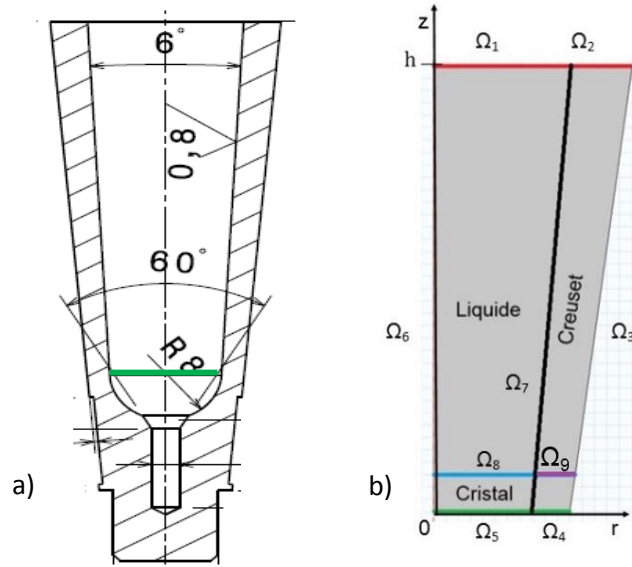


Figure II.3.6: a) Schéma du creuset b) géométrie simplifiée utilisée pour la simulation

La figure II.3.7 illustre les profils de températures à plusieurs positions du creuset dans le four (référentiel du four) pour les configurations G1 et G2. Pour l'analyse transitoire, à vitesse donnée, le profil de température au bord du creuset est décrit par une fonction d'interpolation du type :

$$T(z, t) = (m_1 - m'_1 t)z^2 + (m_2 - m'_2 t)z + (m_3 - m'_3 t) \quad (II.5)$$

Où m_i et m'_i sont des constantes d'interpolation.

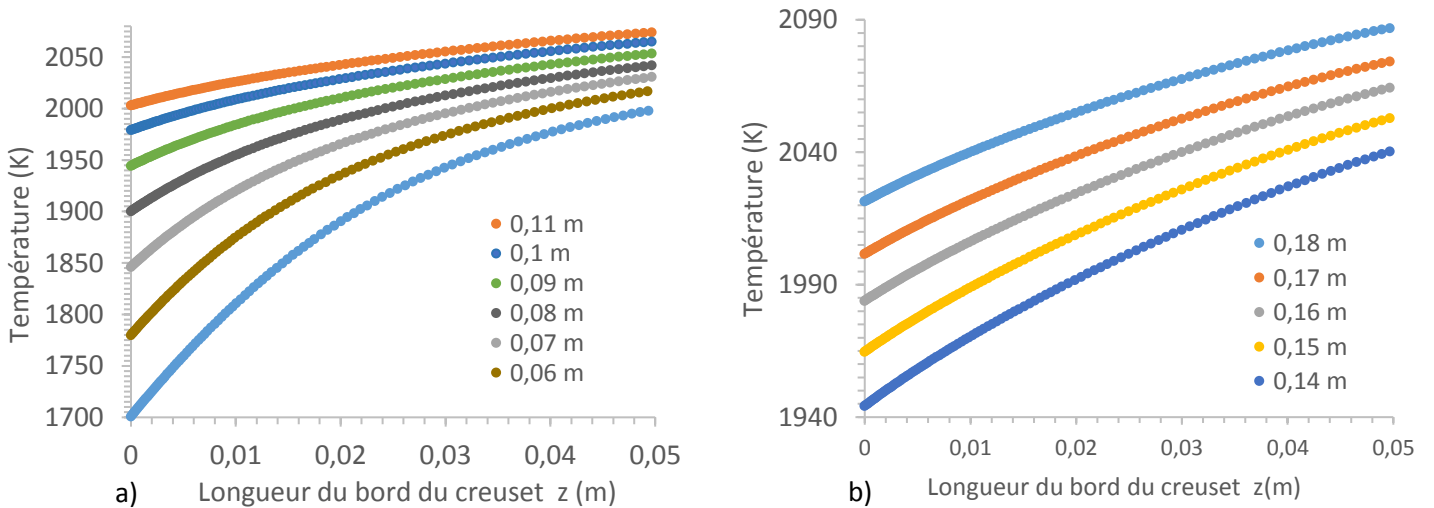


Figure II.3.7: Evolution des profils de températures au bord du creuset en fonction de sa position dans le four a) Configuration G1 b) Configuration G2.

Les conditions aux limites sur les surfaces Ω_i sont pour :

- La résolution du champ de température :

$$\Omega_1 \text{ et } \Omega_2 : T(t) = T(h, t)$$

Avec h hauteur du creuset

$$\Omega_3 : T(z, t) = (m_1 - m'_1 t)z^2 + (m_2 - m'_2 \times t)z + (m_3 - m'_3 \times t)$$

avec $z = V \times t$ le déplacement du creuset.

$$\Omega_4 \text{ et } \Omega_5 : T(t) = T(0, t)$$

Ω_8 : L'effet de la chaleur latente à l'interface solide/liquide, est pris en compte par :

$$\left(k_s \vec{\nabla} T|_s - k_l \vec{\nabla} T|_l \right) \vec{n} = \rho_s \times \Delta H \times V$$

Avec $\vec{\nabla} T|_i$ le gradient de température dans le liquide ou dans le solide et \vec{n} le vecteur normal à l'interface de solidification.

$$\Omega_6 : \text{L'axe de symétrie impose } \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_{r=0} = 0$$

- L'équation de Navier-Stokes :

$$\Omega_1 : u_z = 0$$

$$\Omega_6 : u_r = 0$$

$$\Omega_7 \text{ et } \Omega_8 : \text{Condition de non-glissement sur les parois } |\vec{u}| = 0$$

- La résolution de la distribution du soluté

Ω_8 : $D_l \vec{\nabla} C|_l \vec{n} = -(1 - K)VC_l$ avec K le coefficient de ségrégation $K = \frac{C_s}{C_l}$ avec C_l la concentration du liquide à l'interface.

$$\Omega_7 \text{ et } \Omega_8 : \frac{\partial C}{\partial \vec{n}} = 0$$

(II.6)

Un maillage déformable permet le suivi de l'interface de solidification. Une condition de vitesse de déplacement normale à l'interface solide/liquide v_n , est imposée. La frontière Ω_8 est déplacée de ∂z sur un pas de temps $\Delta t = 1s$ de telle sorte que la température de la frontière T soit égale à T_E :

$$\Omega_8 \text{ et } \Omega_9: \vec{v}_n = \frac{T_E - T}{\Delta t} \times \frac{1}{\frac{\partial T}{\partial z}} \times \vec{n}$$

Les calculs ont été réalisés pour plusieurs combinaisons de conditions de croissance utilisées pour élaborer les céramiques dans le four Bridgman. Ces paramètres sont résumés dans le tableau II.8. Par soucis de convergence, les longueurs initiales du solide ne sont pas identiques.

Tableau II.8: Conditions d'élaboration utilisées pour la modélisation

Echantillons	Configuration du four	Vitesse de tirage (m.s ⁻¹)
AYAGZ1	G1	$2,2 \times 10^{-5}$
AYAGZ2	G2<G1	$2,2 \times 10^{-5}$
AYAGZ3	G1	$1,4 \times 10^{-6}$

Les isothermes sont quasi-planes dans le liquide et dans le solide, cependant elles tendent à se courber à l'approche de l'interface de solidification. Le champ de température pour les trois conditions d'élaborations listées dans le tableau II.8 est illustré à la figure II.3.8. L'interface de solidification est concave car la conductivité du liquide est supérieure à celle du solide et le flux de chaleur est dévié vers le creuset à l'interface. La courbure de l'interface est d'autant plus importante que la vitesse augmente car l'effet de la chaleur latente est alors plus marqué. Ces résultats sont en accord avec l'étude numérique et analytique réalisée par Stelian [Stelian, 2001] qui montre l'augmentation de la flèche de l'interface avec l'augmentation du terme adimensionnel $\delta = \frac{VH}{k_L G_l}$. La flèche de l'interface est définie comme la différence entre les positions maximales et minimales. Pour la solidification des échantillons AYAGZ1 et AYAGZ2 les flèches maximales sont atteintes après un long régime transitoire. Les valeurs sont similaires : 0,018m. D'autre part, la flèche de l'échantillon AYAGZ3 atteint rapidement un régime stationnaire. Sa valeur maximale est 0,0032m. Cette déflexion d'interface influence la convection et donc la ségrégation radiale. Les résultats expérimentaux montrent l'effet de la courbure d'interface sur les directions de croissance des colonies (figure II.3.9). Les fractures des échantillons sur la figure II.3.9 se font le long des colonies. Sachant que les colonies croissent perpendiculairement à l'interface de solidification, les fortes inclinaisons des colonies de l'échantillon AYAGZ2 révèlent bien une courbure d'interface importante.

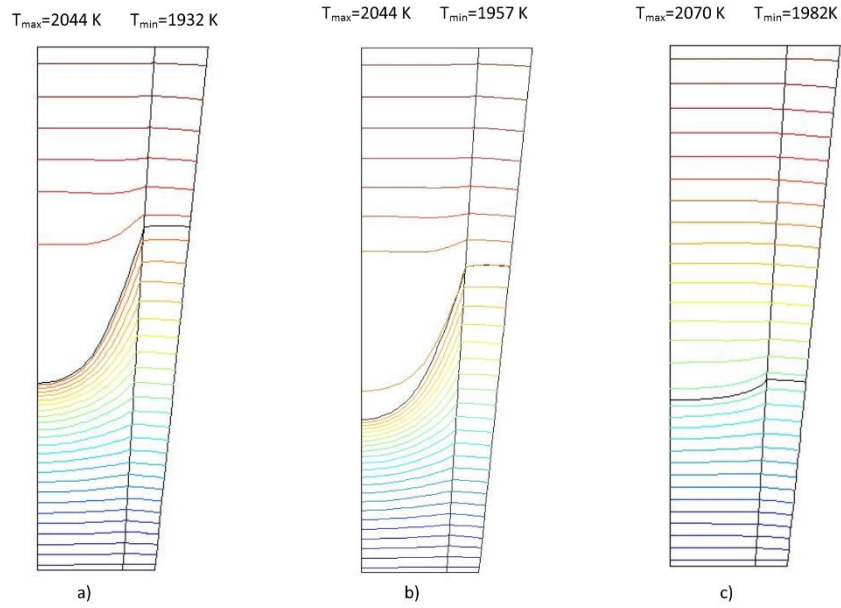


Figure II.3.8: Champ de température a) AYAGZ1 à $t=1000$ s, différence de température entre 2 isothermes $\Delta T=3,7$ K, b) AYAGZ 2 à $t=1050$ s $\Delta T=2,9$ K c) AYAGZ 3 $t=9000$ s $\Delta T=2,93$ K

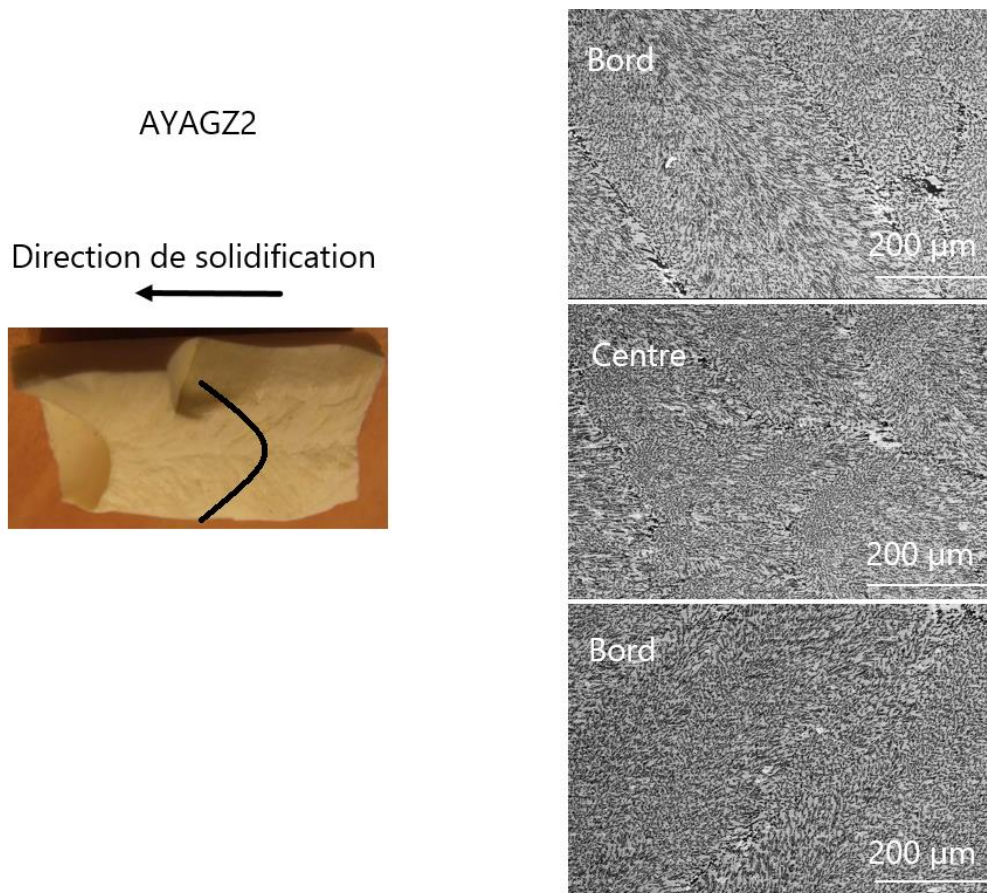


Figure II.3.9

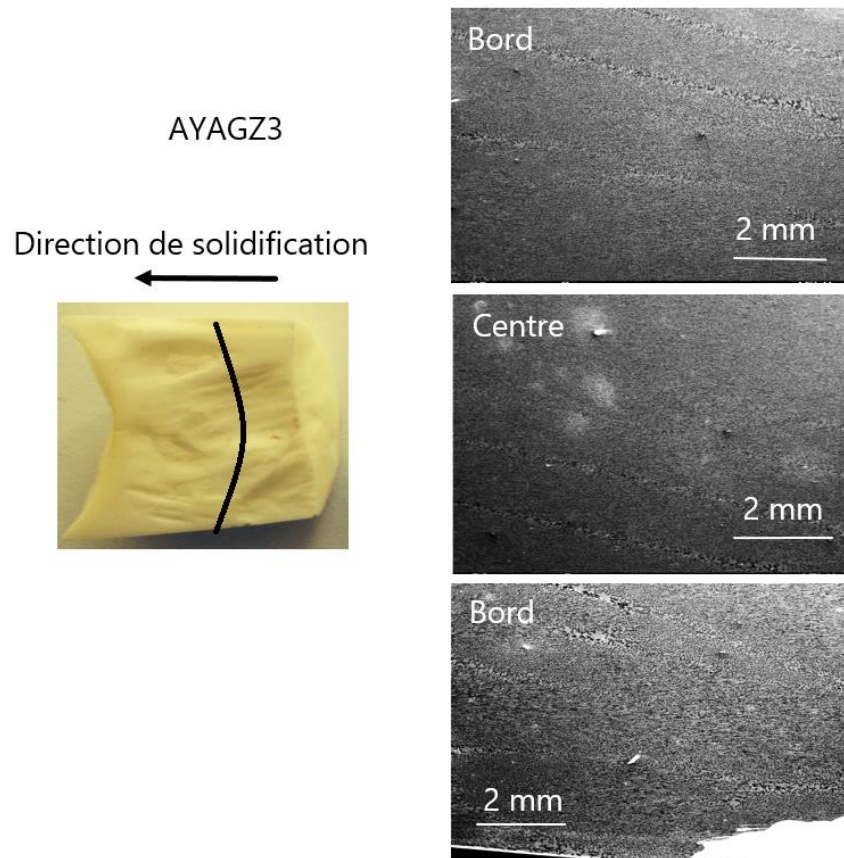


Figure II.3.9 (suite): Fracture des échantillons AYAGZ2 et AYAGZ3 et images MEB du bord au centre des échantillons (coupes longitudinales).

Les longueurs solidifiées pour les différents échantillons ne sont pas identiques car les temps de simulation sont différents. Les gradients de température et les vitesses de solidification sont déterminés au centre de l'interface de solidification.

La vitesse à l'interface de solidification atteint beaucoup plus rapidement un régime stationnaire pour de faibles vitesses de tirage. Après le régime transitoire, la vitesse de solidification de l'échantillon AYAGZ3 est égale à la vitesse de tirage. La figure II.3.10 montre que le gradient de température dans le liquide diminue avec le temps au détriment de l'augmentation du gradient de température dans le solide. Cet effet est d'autant plus marqué à forte vitesse de tirage. L'équation de flux de chaleur à l'interface (II.6) peut s'écrire :

$$k_s \vec{\nabla} T|_s \vec{n} = k_l \vec{\nabla} T|_l \vec{n} + \rho_s \times \Delta H \times V$$

La conductivité du solide étant inférieure à celle du liquide (cf. annexe 2), le gradient de température dans le solide est donc supérieur à celui dans le liquide. D'autre part, en augmentant la vitesse, l'effet de la chaleur latente s'accroît et les flux de chaleur dans le liquide deviennent très faibles. Ainsi à forte vitesse, le gradient de température dans le liquide

chute car la vitesse de solidification augmente au cours du tirage. En régime permanent à forte vitesse dans les configurations G1 et G2, la valeur du gradient de température dans le liquide est 30 K.m^{-1} . La valeur du gradient de température dans le solide est autour de $1,35 \times 10^4 \text{ K.m}^{-1}$. À faible vitesse, le gradient de température dans le liquide est supérieur, il vaut en régime permanent 800 K.m^{-1} et $4 \times 10^3 \text{ K.m}^{-1}$ dans le solide.

Le régime transitoire est beaucoup plus long pour de fortes vitesses de tirage à cause de l'effet important de la chaleur latente. Pour une vitesse de tirage de $2,2 \times 10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$, le gradient de température et la vitesse de solidification sont plus élevés dans la configuration G1 du four (figure II.3.10). Le début du régime stationnaire de la solidification de l'échantillon AYAGZ1 est représenté sur la figure II.3.10, la vitesse de solidification est inférieure à la vitesse de tirage.

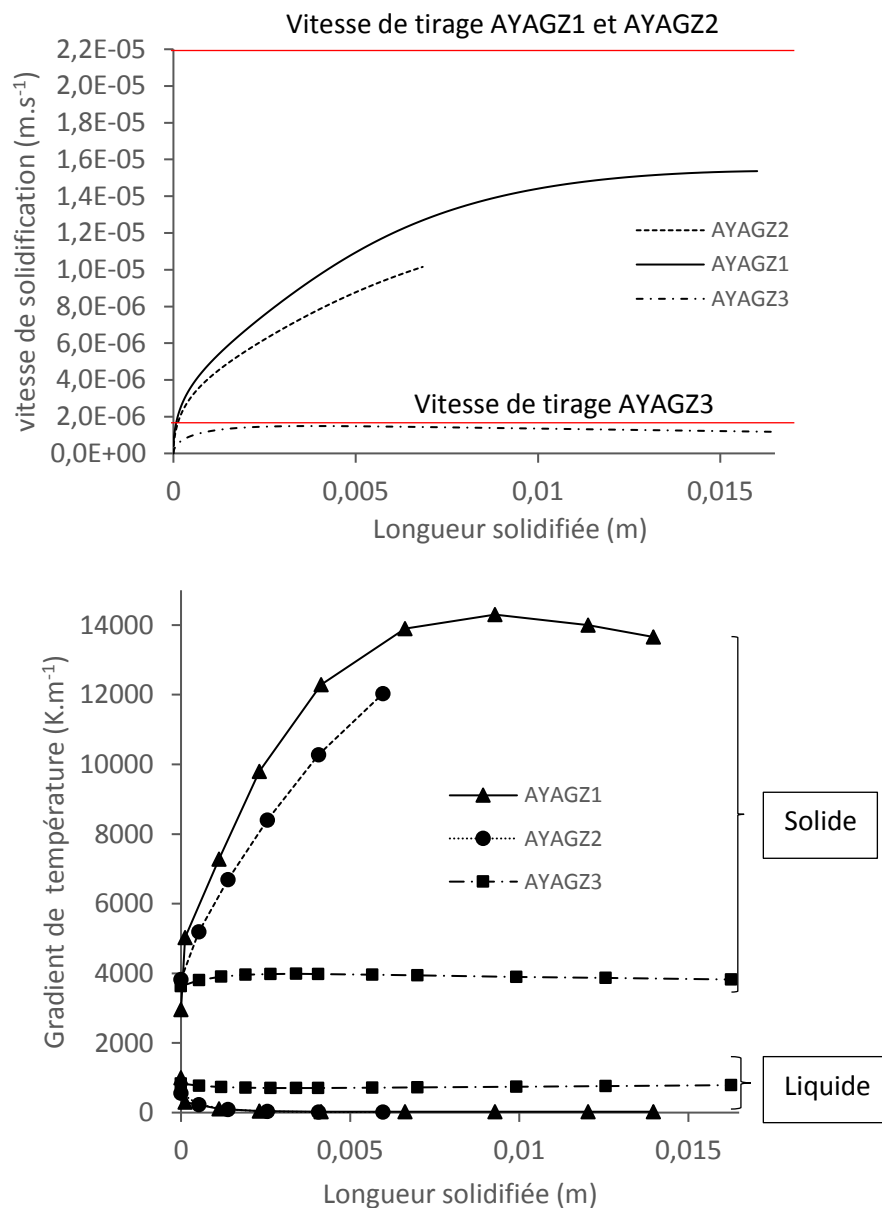


Figure II.3.10: Vitesse de solidification et gradient de température dans le liquide et dans le solide au centre de l'interface de solidification pour les trois conditions d'élaboration.

La figure II.3.11 montre les cellules de convection, elles sont situées proche de l'interface de solidification. Le fluide s'écoule dans le sens horaire, il monte du centre de symétrie du creuset et descend le long des parois. Les vitesses maximales du liquide sont proches pour la solidification des échantillons AYAGZ1 et AYAGZ2 aux instants illustrés sur la figure II.3.11, elles sont respectivement $3,55 \times 10^{-4}$ et $3,37 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹. La vitesse maximale pour l'échantillon AYAGZ3 est dans le même ordre de grandeur, $1,6 \times 10^{-4}$ m.s⁻¹. Par ailleurs, les concentrations maximales du liquide sont au centre de l'échantillon pour de fortes vitesses de tirage, cet effet est la conséquence de la courbure marquée de l'interface de solidification.

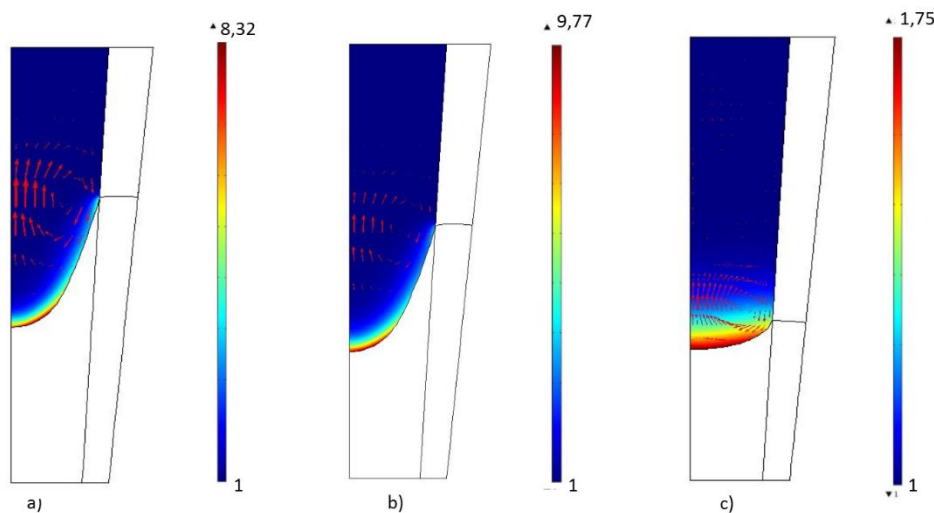


Figure II.3.11: Distribution du soluté ségrégé et convection dans le liquide a) AYAGZ1 à t=1000 s b) AYAGZ2 à t=1768 s c) AYAGZ3 à t=9220 s.

La ségrégation radiale est définie par :

$$\Delta C = \frac{C_{max} - C_{min}}{C_{av}}$$

Avec C_{av} la valeur moyenne de la concentration le long de l'interface de solidification.

C_{min} la valeur minimale de la concentration à l'interface.

C_{max} la valeur maximale de la concentration à l'interface.

La ségrégation radiale est moins importante pour une faible vitesse de tirage, comme illustrée sur la figure II.3.11. La faible courbure d'interface permet un mélange plus homogène du soluté à l'interface de solidification grâce à la convection. Le régime stationnaire est atteint rapidement, la valeur ΔC oscille autour de 0,4. Néanmoins, à forte vitesse, une très forte ségrégation radiale et une accumulation de soluté au centre sont prévues en cas de rejet de soluté.

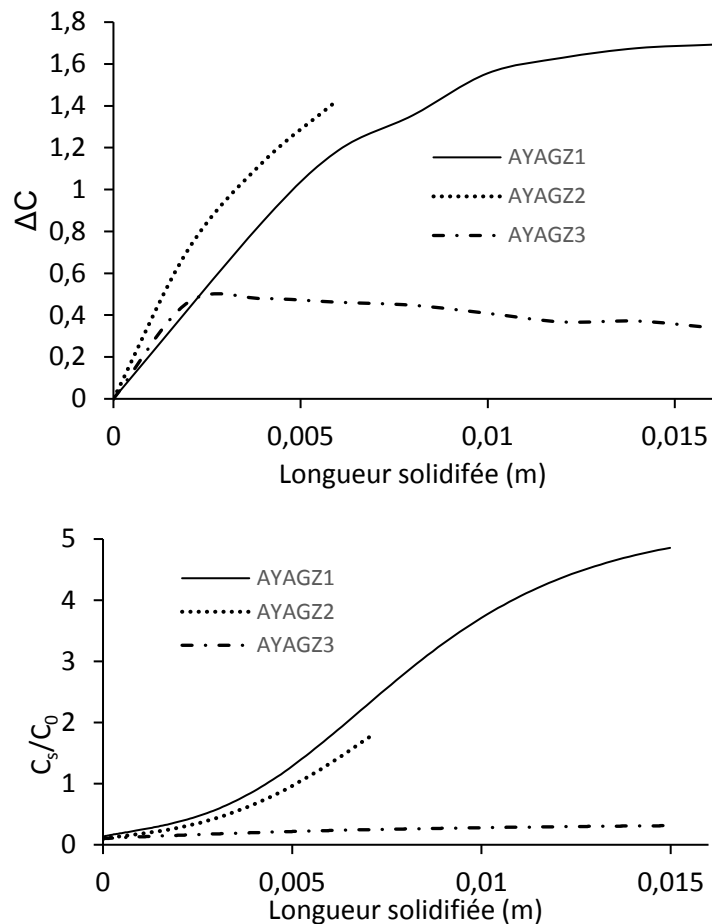


Figure II.3.11 : Ségrégation radiale et concentration au centre du solide en fonction de la longueur solidifiée.

Il n'y a pas d'intérêt notable à retirer l'écran thermique, les gradients de température sont plus ou moins identiques et les tendances sur la ségrégation sont similaires.

3.2. Le procédé EFG (Edge-defined film fed growth)

3.2.1. Description du procédé

Le procédé EFG est une technique de préformage. La matière est fondue dans un creuset en molybdène. Une filière trempe dans le creuset. Le liquide monte par capillarité au sommet de la filière puis forme un ménisque. Un germe de céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ est approché du ménisque. Une fois le contact établi entre le germe et le liquide, le tirage commence. Pour le bon fonctionnement du tirage, un équilibre capillaire doit être maintenu entre la plaque solidifiée et le liquide. Cet équilibre est déterminé en apparentant

l'écoulement du liquide dans le canal capillaire à un écoulement de Poiseuille. La dépression à l'origine de l'aspiration du liquide du creuset au sommet de la filière est due aux forces de tension superficielle. Cet équilibre donné par la loi de Laplace, s'exprime en fonction de la dépression ΔP , de l'épaisseur de la filière e , du rayon du ménisque. Les points de fonctionnement du procédé EFG pour la solidification de cette céramique eutectique ont été calculés [Carroz,2016]. Ces calculs permettent de connaître la hauteur et le rayon de courbure du ménisque nécessaires à l'équilibre capillaire en fonction de la vitesse de tirage et de la géométrie (épaisseur) de la filière. Les germes utilisés sont des plaques à la composition eutectique frittées ou solidifiées. Les céramiques solidifiées avec ce procédé sont des plaques.

La figure II.3.12 illustre le principe du procédé EFG.

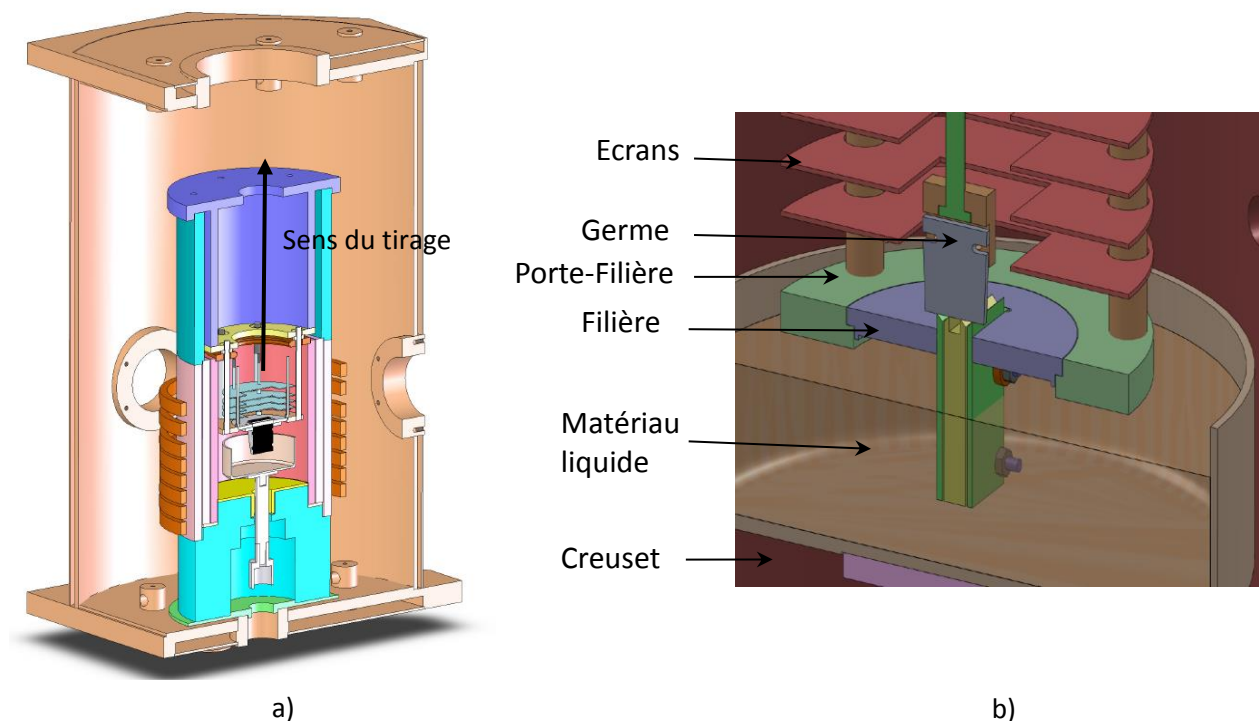


Figure II.3.12: Principe du procédé EFG a) Vue d'ensemble b) Zoom sur la zone de cristallisation.

3.2.2. Simulation numérique

Une société de prestation de calculs numériques, INOPRO, a résolu le chauffage par induction sous COMSOL 4.4. La modélisation a été faite dans une configuration tridimensionnelle en régime permanent. Les résultats de cette simulation ont été utilisés dans un modèle local tridimensionnel. Le modèle local se restreint au liquide dans la filière, à la céramique solidifiée et au porte germe. La géométrie est illustrée à la figure II.3.13. Les valeurs de la hauteur et du rayon de courbure du ménisque correspondent aux données de Carroz [Carroz, 2016]. Le

maillage est constitué de 423293 éléments, dont des tétraèdres et des prismes en volume. Les éléments de surface sont des triangles et des quadrangles. La distance moyenne entre deux nœuds est $6,415 \times 10^{-4}$ m. Les flux de chaleur entrant aux frontières de la filière et du germe ont été extraits des calculs INOPRO puis utilisés en condition aux limites.

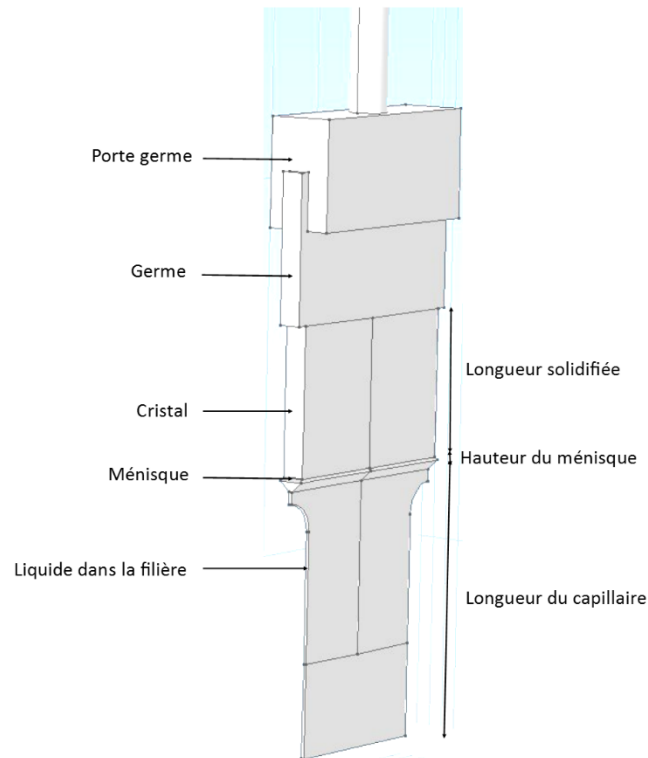


Figure II.3.13: Géométrie du modèle local EFG.

Les équations sont résolues en régime permanent car les conditions de croissance restent identiques du début à la fin du tirage [Carroz, 2015]. Les paramètres géométriques utilisés pour la simulation numérique sont résumés dans le tableau II.9. Les propriétés physiques sont identiques à celles décrites en annexes 2. Cependant, la température de fusion a été fixée à 1715 °C car les calculs du modèle global initialement réalisés par INOPRO ont été calibrés en parti sur cette température.

Tableau II.9: Paramètres géométriques et condition de tirage utilisés pour la simulation EFG

Paramètres géométriques et condition de tirage	Valeurs
Vitesse de tirage V_t	$5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$
Hauteur du ménisque h_m	$4 \times 10^{-4} \text{ m}$
Longueur du capillaire L_{cap}	$3,565 \times 10^{-2} \text{ m}$
Épaisseur du cristal e	$3 \times 10^{-3} \text{ m}$

Les conditions imposées aux frontières de la géométrie sont :

- Pour la résolution du champ de température :

Sur les frontières géométriques externes, une condition de flux de chaleur. Ces flux de chaleur sont extraits de la modélisation globale.

À l'interface de solidification, pour tenir compte de l'effet de la chaleur latente :

$$(k_s \nabla T|_s - k_l \nabla T|_l) \vec{n} = \rho_s \times \Delta H \times V$$

$$T = T_E$$

- Pour la résolution de l'équation de Navier-Stokes :

Sur les surfaces du liquide dans la filière : condition de non glissement $|\vec{u}| = 0$

Sur les frontières libres du ménisque : condition de non déformation $|\vec{n}| = 0$

À l'interface de solidification : $\vec{u} = V\vec{n}$

- Pour tenir compte de l'effet Marangoni, une contrainte de cisaillement est imposée à la surface libre du ménisque. Cette contrainte s'exprime de la forme :

$$\vec{n} \cdot \vec{\tau} \cdot \vec{s} = \frac{\partial \gamma}{\partial s}$$

- Pour la résolution de la ségrégation :

À l'interface de solidification : $D_l \vec{\nabla} C|_l \vec{n} = -(1 - K)VC_l$ avec K le coefficient de ségrégation $K = \frac{C_s}{C_l}$ avec C_l la concentration du liquide à l'interface.

À l'entrée de la filière : $C_l = 1$ u.a (unité arbitraire)

Sur les autres surfaces, une condition de flux nul est imposée : $\frac{\partial C}{\partial \vec{n}} = 0$

(II.7)

La résolution du champ de température dans le solide a été confrontée à un modèle analytique proposé par Carroz et Duffar [Carroz, 2015]. Ce modèle analytique se base sur les hypothèses suivantes :

- Le refroidissement se fait uniquement par rayonnement vers le milieu environnant à une température de 1680°C.
- Les échanges convectifs avec l'argon sont négligeables par rapport à la contribution du rayonnement.
- L'effet de la chaleur latente est négligé.

- L'interface de solidification est considérée plane.

La comparaison des deux modèles est illustrée à la figure II.3.14. Les flèches des isothermes 1695°C et 1710°C, f_{ana} et f_{num} respectivement calculées avec les modèles analytiques et numériques sont :

- Pour l'isotherme 1695°C, $f_{ana} = 2,2 \times 10^{-4}$ m et $f_{num} = 2,62 \times 10^{-4}$ m
- Pour l'isotherme 1710°C, $f_{ana} = 1,32 \times 10^{-4}$ m et $f_{num} = 1,5 \times 10^{-4}$ m

D'autre part, proche de l'interface de solidification des gradients de température dans le solide similaires, de $1,4 \times 10^4$ K.m⁻¹, ont été estimés par les deux modèles. Il y'a donc un bon accord entre les résolutions analytiques et numériques du champ de température. Les valeurs des flèches numériques sont légèrement supérieures à celles calculées analytiquement. L'origine de cette différence s'explique probablement par le fait que l'effet de la chaleur latente est négligé dans le modèle analytique. Par ailleurs le gradient de température dans le liquide est $3,5 \times 10^3$ K.m⁻¹.

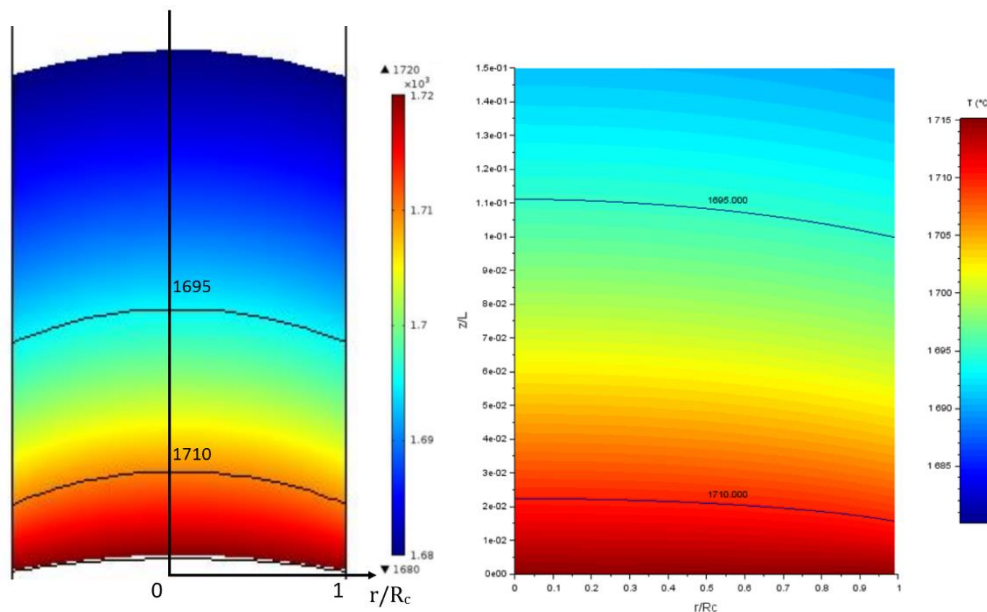


Figure II.3.14: Comparaison des résultats du modèle numérique et analytique : distribution du champ de température dans l'épaisseur de la plaque [Carroz, 2015].

La vitesse de tirage et la vitesse du fluide étant faibles, l'écoulement du fluide est laminaire dans le canal capillaire. Le champ de vitesse est représenté sur la figure II.3.15. L'effet Marangoni induit des boucles de convection aux surfaces libre du ménisque. La vitesse

maximale du fluide se situe sur ces surfaces. Sa valeur est $0.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, environ mille fois plus importante que la vitesse de tirage. La convection a un rôle déterminant sur la répartition de l'espèce chimique ségrégée. En effet le liquide monte dans le capillaire puis se dirige principalement vers les surfaces libres du ménisque et enrichit cette zone en soluté. L'espèce ségrégée et le coefficient de diffusion des espèces ioniques dans le liquide à l'état fondu étant inconnus, trois combinaisons des propriétés physiques ont été utilisées pour la simulation. Les distributions du soluté calculées pour ces trois combinaisons sont illustrées à la figure II.3.16.

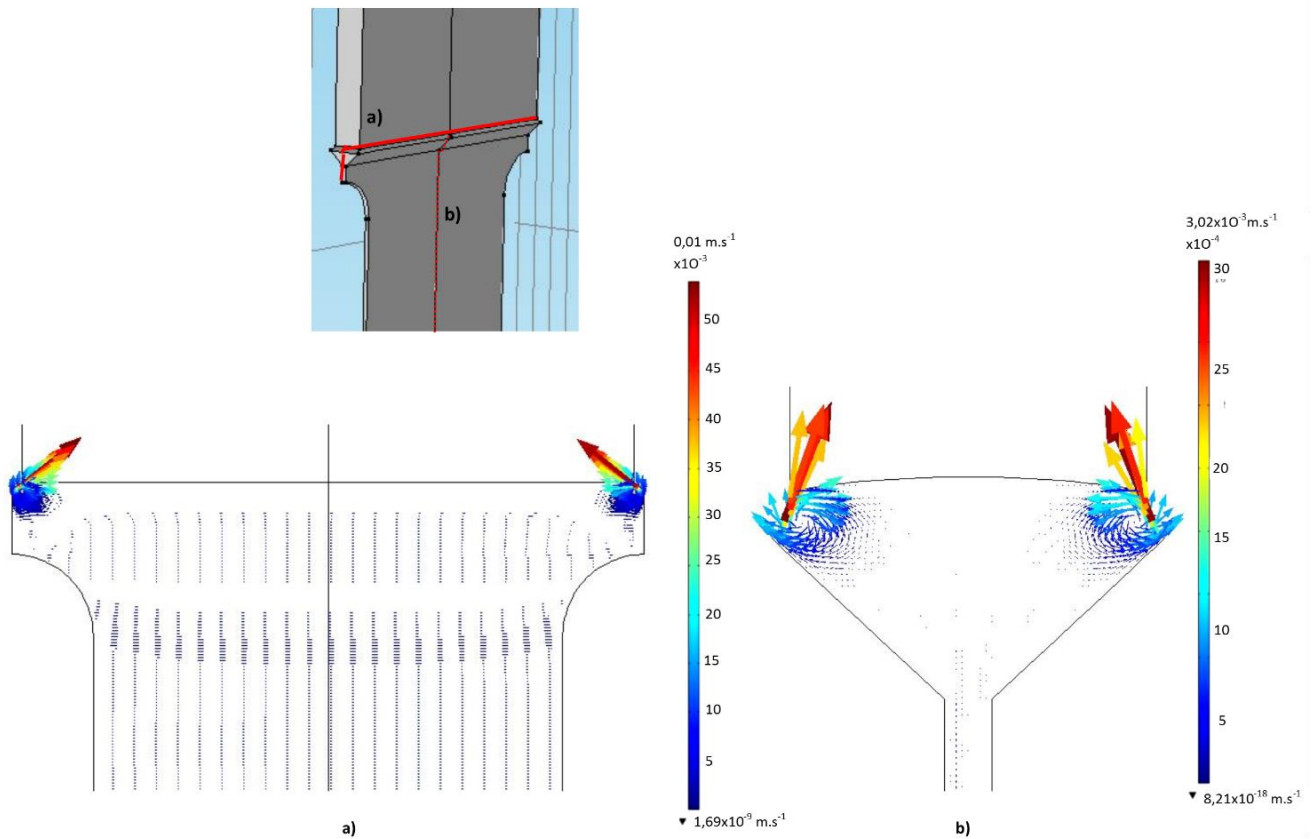


Figure II.3.15: Champ de vitesse du liquide dans la filière et le ménisque a) Coupe dans la largeur de la plaque b) Coupe dans l'épaisseur au centre de la plaque.

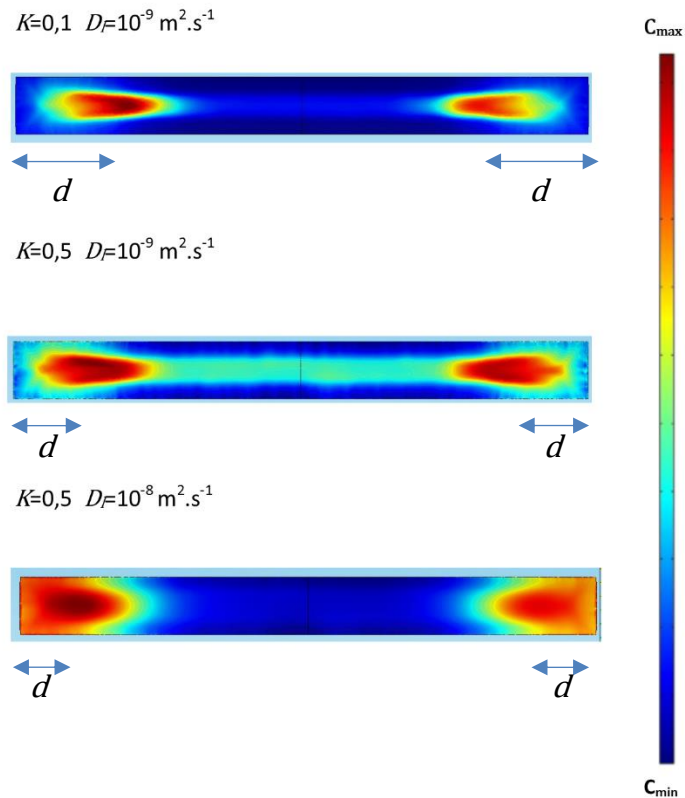


Figure II.3.16: Distribution du soluté dans le liquide immédiatement sous l'interface de solidification pour plusieurs combinaisons de propriétés physiques.

Les concentrations en soluté rejeté sont maximales à une distance d des extrémités de la plaque (Figure II.3.16), proches des surfaces libres du ménisque pour les trois configurations. Puis, elles diminuent à partir de cette distance d jusqu'aux extrémités. Cette diminution induit un appauvrissement de l'espèce ségrégeante par rapport aux autres espèces présentes dans le liquide. La figure II.3.17 montre que la ségrégation augmente du centre [CD] aux bords de la plaque [AB] et [EF] pour toutes les combinaisons (K, D) . Pour un coefficient de diffusion fixé, la ségrégation dans l'épaisseur et dans la largeur augmente avec la diminution du coefficient de ségrégation. D'autre part, une diminution du coefficient de diffusion, à coefficient de ségrégation fixé, tend à homogénéiser la distribution en soluté à l'interface de solidification. Par ailleurs, les bords de la plaque [AB] et [EF] sont enrichis en soluté par rapport au centre [CD] quelle que soit la combinaison (k, D) .

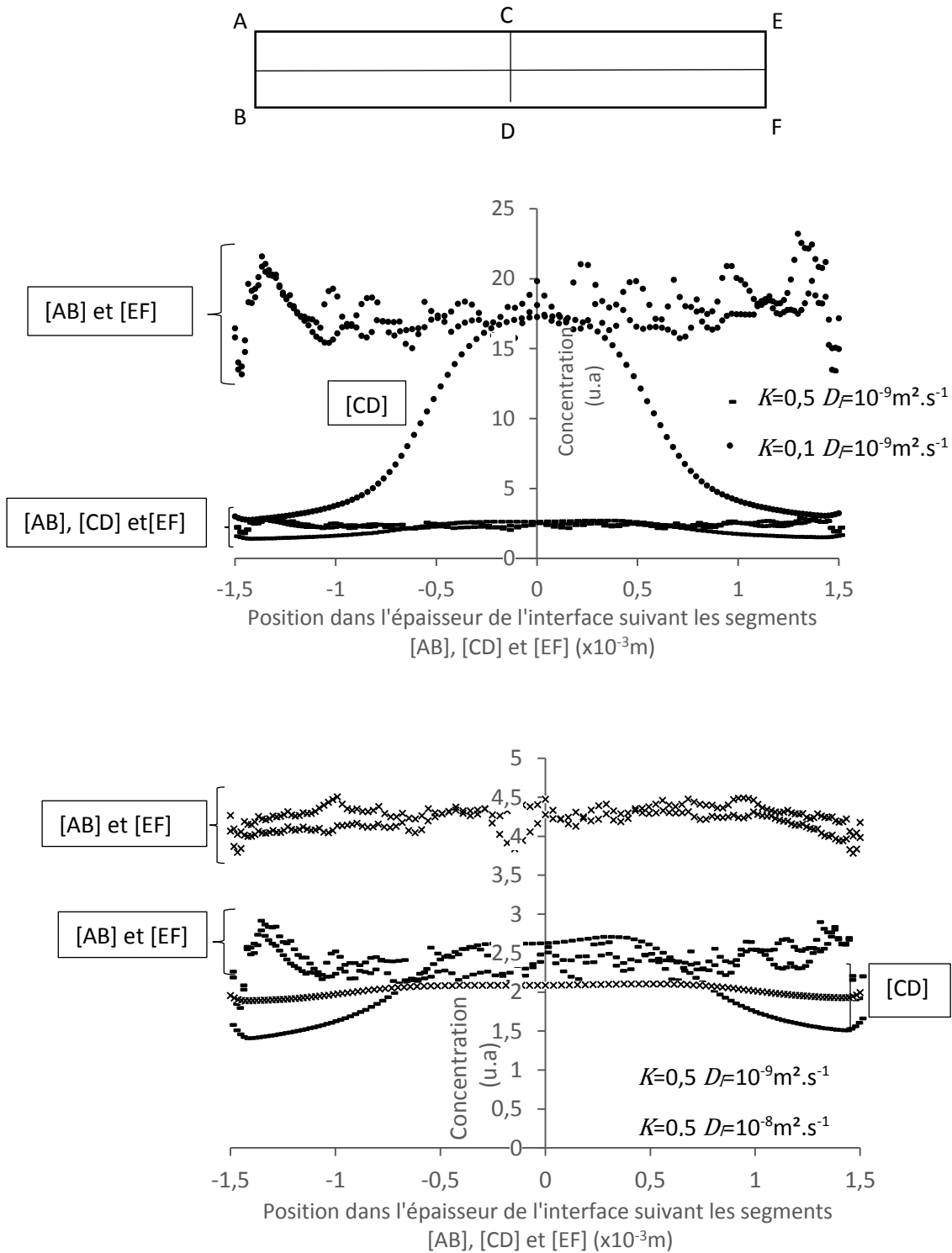


Figure II.3.17: Profils de concentration dans la largeur de la plaque sur les segments [AB],[CD],[EF] pour plusieurs combinaisons de coefficients de partage K et de coefficient de diffusion dans le liquide D_i .

Cet appauvrissement en soluté sur les contours n'est pas observable expérimentalement.

3.3. Le procédé Micro-Pulling down

La technique Micro-Pulling down consiste à faire fondre la matière première dans un creuset en iridium dont le fond est percé et muni d'un tube capillaire. Le liquide reste stationnaire à l'intérieur du creuset et ne coule pas grâce aux forces de tension qui s'exercent entre le fluide et le creuset. Cependant, au contact d'un germe avec le creuset, le liquide s'écoule à travers la buse par l'action du pompage dû au tirage du germe vers le bas. Des fibres de rayon $1,5 \times 10^{-3}\text{m}$ et de longueur $1,6 \times 10^{-1}\text{m}$ sont obtenues par ce procédé (figure II.3.18).

L'étude numérique de la solidification de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ se restreint à la détermination du gradient de température à l'interface solide-liquide [Su, 2016]. Les propriétés thermo-physiques utilisées pour la simulation sont identiques à celles des deux autres procédés (Annexe 2). La figure II.3.18 décrit le procédé Micro-Pulling down ainsi que le champ de température. Le gradient de température calculé à l'interface de solidification est $1,7 \times 10^4\text{K.m}^{-1}$.

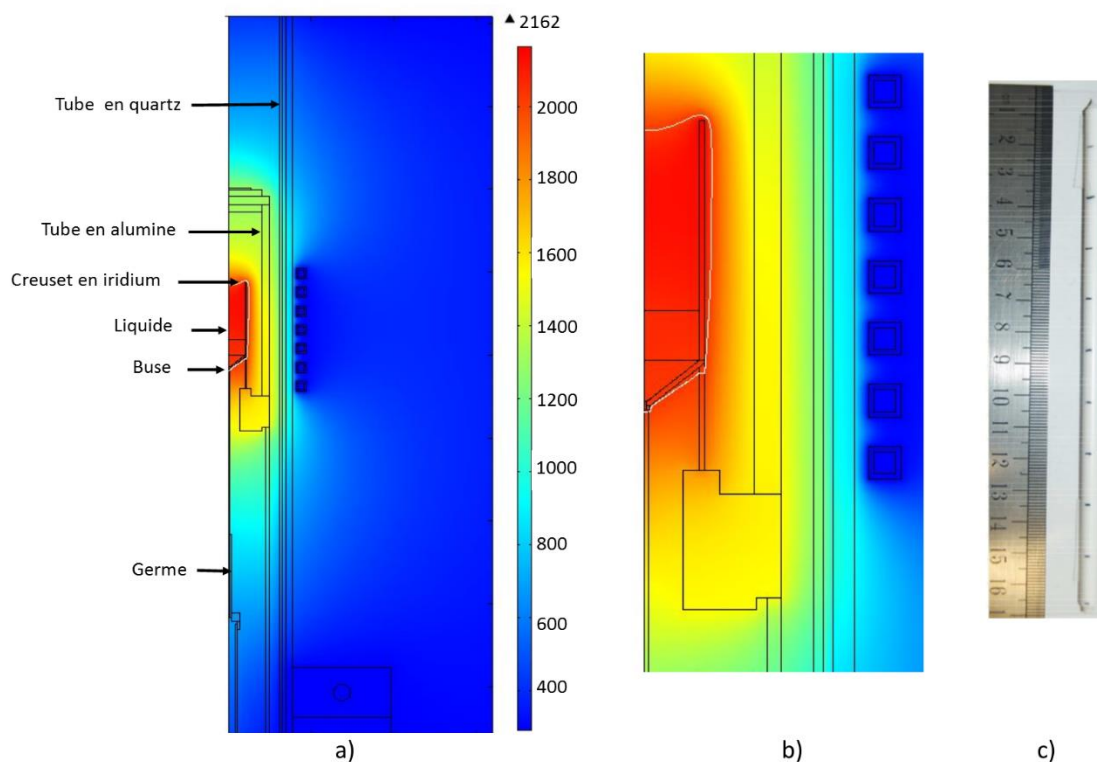


Figure II.3.18: a) Description du procédé Micro-Pulling down, champ de température en Kelvin b) zoom sur le creuset et la fibre c) échantillon obtenu.

4. Conclusion

La connaissance du diagramme de phase et des paramètres thermodynamiques permet de prédire les phases existantes selon le chemin de solidification emprunté si l'on se place dans un régime proche de l'équilibre (faible vitesse de solidification). Des incertitudes existent sur la composition et la température eutectique.

Mais cet outil ne tient pas compte des phénomènes de transport de masse et d'échange de chaleur qui se révèlent primordiaux dans l'analyse de la croissance et de la ségrégation. La modélisation des procédés d'élaboration permet de connaître l'effet des phénomènes hors équilibre, la répartition du soluté, les gradients de température et les vitesses de solidification. Cette simulation a permis l'extraction des conditions de tirage des trois procédés, utile à l'étude de l'influence de ces paramètres sur la microstructure. Le procédé Bridgman présente un inconvénient car il ne permet pas de contrôler précisément les paramètres de solidification. Le tableau II.10 récapitule les conditions de tirage des trois procédés.

Tableau II.10: Résumé des conditions de solidification des trois procédés :

Procédés	V	G_s (K.m ⁻¹)	G_l (K.m ⁻¹)	Ségrégation
Bridgman	Vitesse variable	Gradient variable		Ségrégation augmente avec la vitesse de solidification et accumulation au centre
EFG	Vitesse de solidification identique à la vitesse de tirage	$1,4 \times 10^4$	$3,5 \times 10^3$	Ségrégation pariétale
Micro-Pulling down	Vitesse de solidification identique à la vitesse de tirage	$2,25 \times 10^4$	$2,18 \times 10^3$	Discutée dans [Su, 2015]

III. Morphologie eutectique dans le système Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 :Y

La connaissance précise des conditions de tirage, à savoir gradient de température, vitesse de solidification et composition initiale, déterminés au chapitre 2, rend possible une étude de l'influence de ces différents paramètres sur la morphologie. L'effet des conditions de croissance est dans un premier temps étudié en termes de périodicité de la structure. Ensuite, la corrélation entre ces paramètres et les transitions morphologiques observées est traitée. Enfin, la structure tridimensionnelle est révélée par micro-tomographie X à haute résolution.

1. Effet des conditions de tirage sur la périodicité de la structure

La morphologie dans un système eutectique est caractérisée par la répartition mutuelle des phases, leur forme et l'espacement eutectique qui représente la distance entre deux entités de la même phase (cf. chapitre I). Cependant, l'irrégularité de la microstructure de l'eutectique Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 :Y rend difficile la détermination d'une périodicité dans l'arrangement des phases et pose une certaine ambiguïté quant à l'évaluation de l'espacement lamellaire. Pour décrire la microstructure, l'espacement eutectique a été estimé grâce à deux méthodes : la méthode des interceptes et la méthode de Mizutami [Mizutami, 2002]. L'estimation de ce paramètre a été réalisée avec le logiciel d'analyse d'images Image J sur les coupes longitudinales et transversales des échantillons obtenus par les méthodes EFG, Micro-Pulling down et Bridgman.

La figure III.1.1 illustre les coupes longitudinale et transversale d'un échantillon solidifié par la méthode EFG à $2,5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. Les phases YAG (grise) et Al_2O_3 (noire) ont une forme approximativement lamellaire et s'alternent de façon assez régulière alors que la phase ZrO_2 :Y (blanche) est dispersée soit aux interfaces Al_2O_3 -YAG soit dans la phase Al_2O_3 . La détermination de l'espacement lamellaire au sens strict ne peut s'appliquer qu'au couple de lamelles YAG et Al_2O_3 .

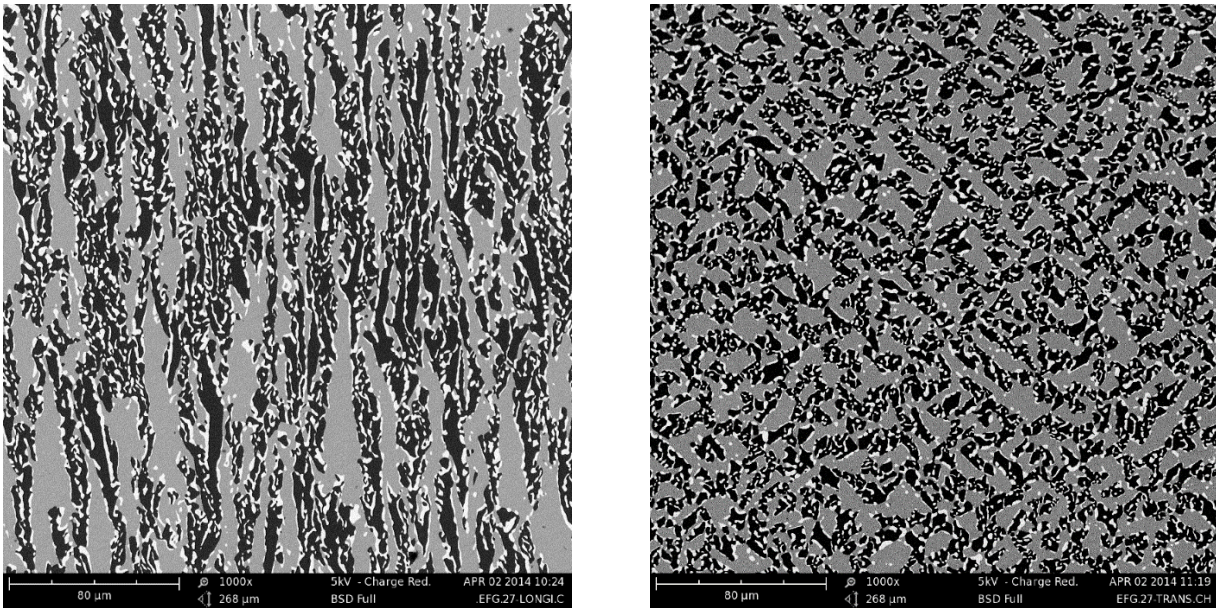


Figure III.1.1: Coupes longitudinale et transversale d'un échantillon solidifié par la méthode EFG à $2,5 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$.

1.1. Méthodes d'estimation de l'espacement lamellaire

1.1.1. Méthode des interceptes

La figure III.1.2 montre une coupe transversale d'un échantillon solidifié par la méthode EFG à $3,33 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$. La taille d'un pixel est déterminée à partir du grandissement de l'image. Un seuillage a été réalisé afin d'isoler la phase YAG (pixels noirs), les deux autres phases sont représentées par des pixels blancs. Afin de connaître les tailles moyennes et extrêmes et les distances entre les particules de la phase YAG, des lignes horizontales, verticales et diagonales sont tracées. Le type de quadrillage effectué sur les coupes transversales est montré sur la figure III.1.2. Pour la caractérisation des coupes longitudinales, des interceptes perpendiculaires à la direction de solidification sont dessinés. La méthode consiste à d'abord calculer le nombre de pixels noir (b) et de pixels blanc (w) le long de l'intercepte. Les nombres w et b donnent respectivement la taille totale de la phase YAG et l'espacement total entre les particules de YAG. Ensuite, la moitié du nombre de fois où la ligne passe d'un pixel noir à un pixel blanc détermine le nombre de particules (n) de YAG sur la ligne. Enfin, les ratios de n sur b et n sur w donnent respectivement la taille \bar{t}_{YAG} et l'espacement moyen de la phase YAG sur cet intercepte. Les tailles maximales t_{YAG}^{max} de la phase YAG sont aisément déterminées par cette méthode. Cependant, la taille minimale est plus difficile à extraire. La même opération est effectuée sur les autres interceptes. L'ensemble des valeurs calculées sont moyennées afin d'obtenir une taille moyenne de la phase YAG. L'utilisation de plusieurs interceptes permet

d'augmenter la précision de la mesure. Cette procédure est répétée en isolant les phases $ZrO_2:Y$ et Al_2O_3 pour aussi extraire les informations relatives à ces phases. La macro de cette procédure implémentée dans le logiciel Image J est donnée en annexe 4. L'espacement lamellaire λ est alors défini comme la somme des tailles moyennes de la phase YAG et de la phase Al_2O_3 , respectivement \bar{t}_{YAG} et $\bar{t}_{Al_2O_3}$:

$$\lambda = \bar{t}_{YAG} + \bar{t}_{Al_2O_3}$$

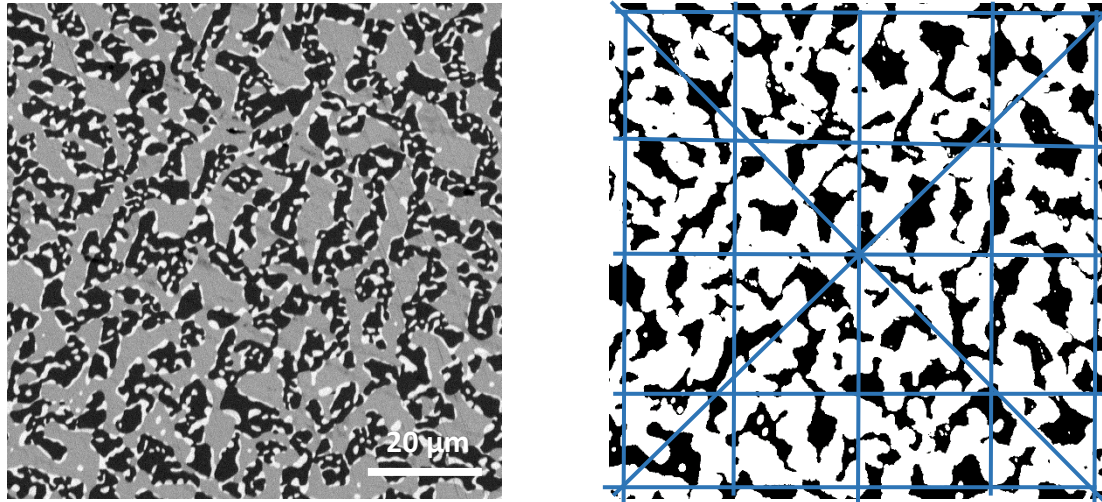


Figure III.1.2 : Coupe transversale d'un échantillon solidifié par la méthode EFG et quadrillage sur l'image binaire (pixels noirs: YAG, pixels blancs : Al_2O_3 et $ZrO_2:Y$)

1.1.2. Méthode de Mizutani

Mizutani et al. [Mizutani, 2002b] ont appliqué leur méthode de détermination de l'espacement eutectique, à l'eutectique binaire Al_2O_3 -YAG. Ils ont montré que les estimations obtenues de l'espacement lamellaire λ' sont cohérentes avec celles obtenues par la méthode des interceptes. Ces auteurs travaillent sur des images MEB de sections transverses d'échantillons solidifiés. Cette méthode consiste à analyser une image MEB de forme carrée de taille d en mesurant la longueur totale d'interface, L , sur l'image. La longueur totale d'interphase par unité de surface est $\gamma = \frac{L}{d^2}$. Dans une microstructure où les lamelles sont parfaitement alignées, parallèles au cliché, la longueur totale d'interface L est égale au produit du nombre de lamelles $\frac{d}{\lambda'}$ par le nombre d'interphase par lamelles, 2, par la taille de l'image, d :

$$L = 2d \times \frac{d}{\lambda'}$$

L'espace lamellaire devient alors :

$$\lambda' = \frac{2}{\gamma}$$

Une des fonctionnalités d'image J permet de calculer la longueur totale d'interfaces. Cependant, il est encore une fois nécessaire de travailler sur une image binaire où une phase est isolée. La figure III.1.3 montre la phase Al_2O_3 en noir. Le calcul de la longueur totale d'interphases entre la phase Al_2O_3 et les phases YAG/ $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ est illustré dans cet exemple, où l'interphase apparaît en blanc sur fond noir. Pour la microstructure Chinese Script triphasée, trois espacements λ'_i sont estimés à partir de la longueur totale d'interface de la phase i.

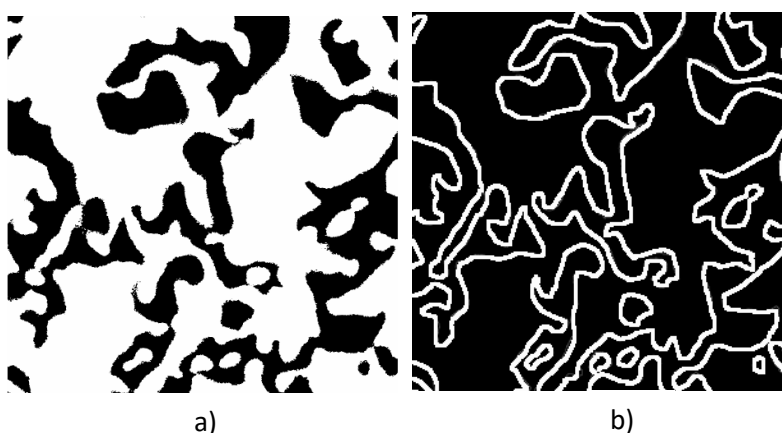


Figure III.1.3: Traitement par image J a) Image binaire, pixels noirs : Al_2O_3 , pixels blancs : $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et YAG) b) Longueur des interphases de la phase Al_2O_3 en blanc.

1.2. Résultats

Ces analyses d'images ont été réalisées sur 60 microstructures obtenues par différents procédés et conditions de solidification.

Les résultats des espacements eutectiques λ'_i pour les phases i sont donnés dans les tableaux III.1 pour les échantillons solidifiés par le procédé EFG. La figure III.1.4 et le tableau III.1 montrent qu'une augmentation de la vitesse entraîne un affinement de la microstructure. La méthode de Mizutani donne trois valeurs d'espacement lamellaire très différentes : il y a un facteur dix entre les relations liant la vitesse et l'espacement eutectique déterminés respectivement à partir de la longueur d'interphase autour de la phase YAG, λ'_{YAG} et, autour de $\text{ZrO}_2\text{:Y}$, λ'_{ZrO_2} . La méthode de Mizutani présente un avantage en gain de temps et prend en compte toute l'image. Cependant elle ne semble pas s'appliquer à cette microstructure,

probablement à cause de la répartition de la phase $ZrO_2:Y$ dans la phase Al_2O_3 et le fait que la tortuosité des lamelles soit négligée. Ces approximations entraînent une sous-estimation de l'espacement eutectique.

Tableau III.1: Effet de la vitesse de solidification sur l'espacement lamellaire moyen λ'_i , estimé par la méthode de Mizutani, sur les alliages solidifiés par le procédé EFG.

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6} m.s^{-1}$)	$\lambda'_{Al_2O_3} (\times 10^{-6} m)$	$\lambda'_{YAG} (\times 10^{-6} m)$	$\lambda'_{ZrO_2} (\times 10^{-6} m)$
1,67	$6,11 \pm 0,89$	$9,08 \pm 1,75$	$4,57 \pm 0,59$
2,5	$4,95 \pm 0,47$	$7,31 \pm 0,89$	$3,92 \pm 0,56$
3,33	$3,85 \pm 0,54$	$6,07 \pm 0,89$	$3,37 \pm 0,54$
6,67	$2,89 \pm 0,01$	$3,44 \pm 0,89$	$2,97 \pm 0,12$

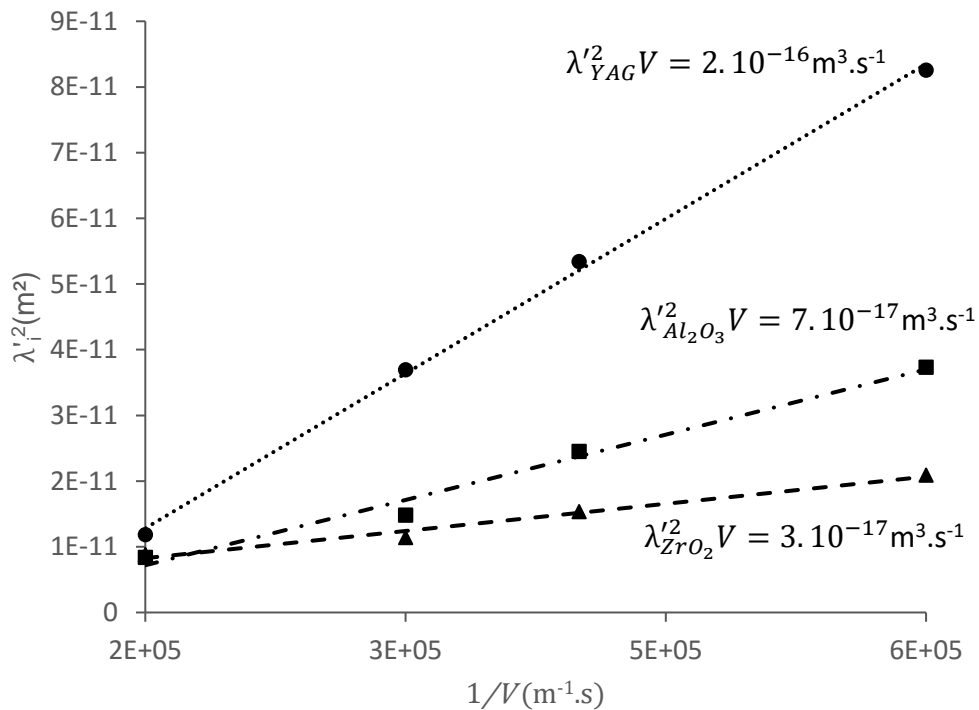


Figure III.1.4: Effet de la vitesse sur l'espacement eutectique λ'_i par la méthode de Mizutani sur des échantillons élaborés par la méthode EFG [Mizutani, 2002b].

Le tableau III.2 montre l'évolution des tailles maximales et moyennes estimées par la méthode des interceptes des phases YAG et Al₂O₃ avec la vitesse de solidification. Le calcul des paramètres calculés par les méthodes de Mizutani et des interceptes pour les procédés Bridgman et Micro-Pulling Down sont respectivement données en annexes 5 et 6.

Tableau III.2: Effet de la vitesse de solidification sur les tailles moyennes et maximales des phases i , \bar{t}_i et t_i^{max} , estimées par la méthode des interceptes, sur les alliages solidifiés par le procédé EFG.

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$)	YAG		Al ₂ O ₃	
	\bar{t}_{YAG}	t_{YAG}^{max}	$\bar{t}_{Al_2O_3}$	$t_{Al_2O_3}^{max}$
1,67	4,81 ± 1,06	13,49 ± 4,32	2,86 ± 0,42	8,37 ± 1,51
2,5	3,13 ± 0,55	10,04 ± 1,62	1,98 ± 0,62	6,27 ± 2,01
3,33	2,87 ± 0,54	9,16 ± 2,93	1,96 ± 0,22	7,00 ± 2,12
6,67	1,51 ± 0,18	5,99 ± 1,76	1,32 ± 0,15	4,26 ± 0,64

D'après les figures III.1.4 et III.1.5, cet alliage eutectique ternaire suit la relation établie par le modèle de Jackson et Hunt pour les eutectiques binaires, puisque le carré de l'espacement eutectique varie linéairement avec l'inverse de la vitesse. La figure III.1.5 compare l'évolution de l'espacement eutectique λ déterminé par la méthode des interceptes en fonction de la vitesse pour les trois procédés de solidification. La relation de Jackson et Hunt est aussi vérifiée pour les échantillons solidifiés en Micro-Pulling Down et en Bridgman. L'analyse de variance à un facteur a montré qu'il n'y a pas de différence statistique significative au seuil de 0,01 entre les constantes évaluées pour les trois procédés de solidification. À l'issue de ces observations, il peut être conclu que dans la gamme utilisée de conditions de tirage, la loi $\lambda^2 V = Cte$ est vérifiée quelle que soit la méthode de tirage et quel que soit le gradient de température.

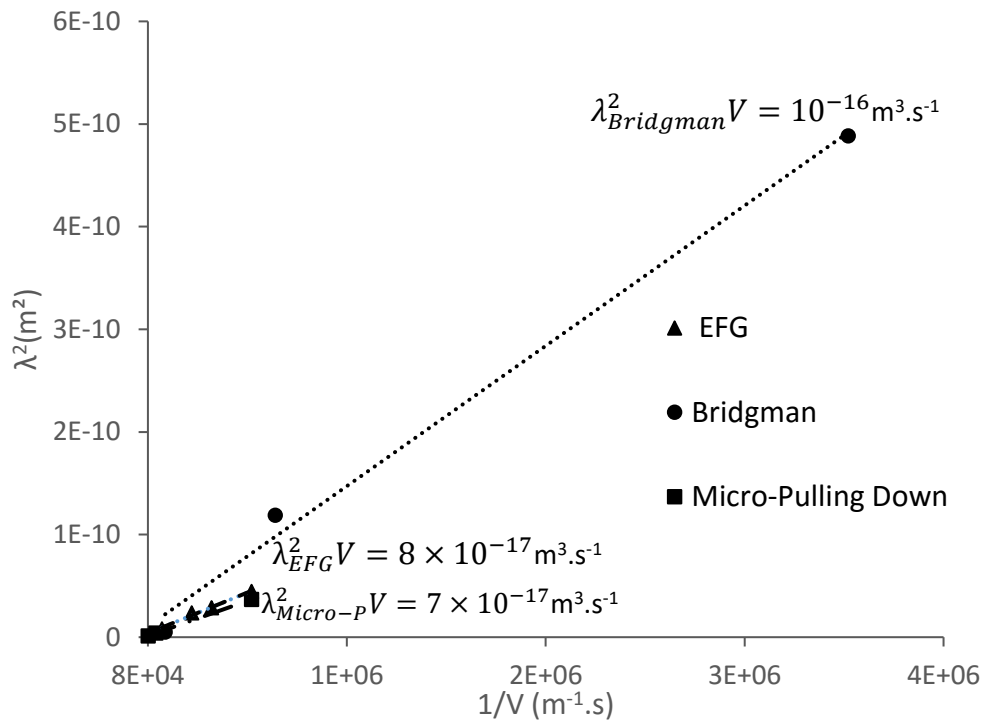


Figure III.1.5: Variation de l'espacement lamellaire estimé par la méthode des interceptes du couple Al_2O_3 -YAG en fonction de la vitesse et du procédé d'élaboration.

Les constantes déterminées pour les trois procédés sont cohérentes avec les données de la littérature. En effet, Su et al [Su, 2013] et Lee et al [Lee, 2001b] ont respectivement estimé des constantes de $2,8 \times 10^{-17} m \cdot s^{-1}$ et $6,4 \times 10^{-17} m \cdot s^{-1}$.

Dans les prochains paragraphes et chapitres, nous nous concentrerons sur les échantillons obtenus par la méthode EFG, nous utiliserons donc la relation : $\lambda^2 V = 8 \times 10^{-17} m^3 \cdot s^{-1}$.

Les pourcentages surfaciques des phases Al_2O_3 , YAG, $ZrO_2:Y$ sont respectivement: $38,36 \pm 1,46$, $46,09 \pm 1,86$ et $15,54 \pm 0,97$. Ces fractions n'évoluent pas avec la vitesse.

2. Transitions microstructurales

L'alliage eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$ subit des transitions microstructurales en fonction des conditions de tirage. Cette partie traite dans un premier temps de la déstabilisation d'interface puis de la transition de la morphologie Chinese Script à la Geometrical Pattern (cf. chapitre I).

2.1. Déstabilisation d'interface

Au-delà d'une vitesse critique, des colonies sont observées lors de la solidification de l'alliage eutectique ternaire pour les trois procédés. Elles résultent d'une déstabilisation de l'interface de solidification. L'origine de ces colonies est le rejet d'une impureté par les phases solides (cf. chapitre I). En augmentant la vitesse, la couche limite de diffusion à longue distance va diminuer et promouvoir l'accumulation de soluté à l'interface solide/liquide. La partie centrale de la colonie rejette du soluté latéralement et son centre va croître plus rapidement que la zone déprimée qui accumule l'excès de soluté rejeté. La couche de diffusion est proportionnelle au rayon de courbure de la colonie [Kurz, 1998]. D'autre part, le gradient de concentration est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche limite, donc la courbure de la colonie augmente avec le gradient de concentration [Kurz, 1998]. La figure III.2.1 montre une coupe transversale d'un échantillon élaboré par EFG. Les colonies contiennent en leur centre des phases fines avec la microstructure Chinese Script. En s'éloignant du centre, les phases tendent à s'incliner et à grossir (mécanisme de réajustement entre l'effet capillaire et la surfusion constitutionnelle).

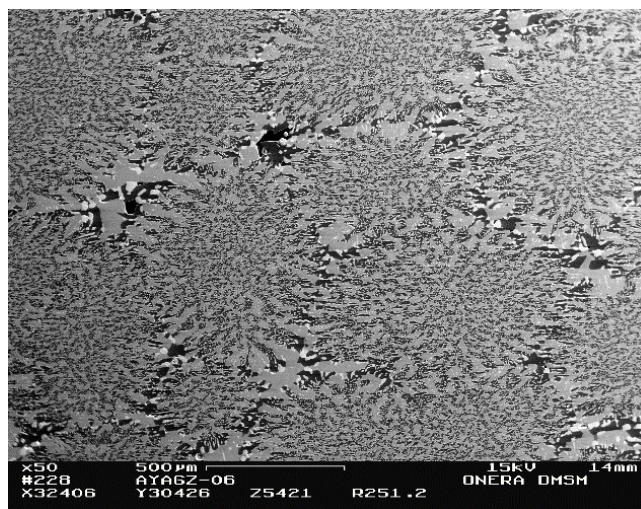


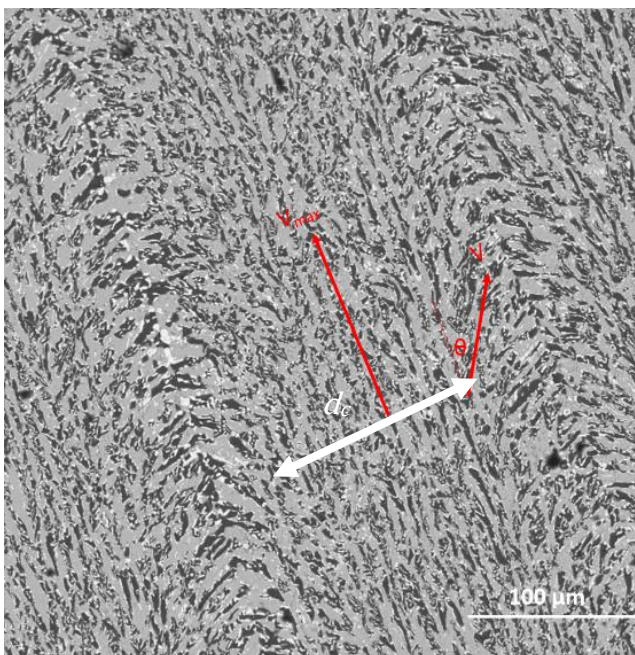
Figure III.2.1: Coupe transversale d'un échantillon solidifié par le procédé Bridgman avec le gradient G_2 et une vitesse de tirage de $1,3 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ (cf. II), cliché pris par M-H. Ritti, ONERA.

2.1.1. Morphologie de l'interface de solidification

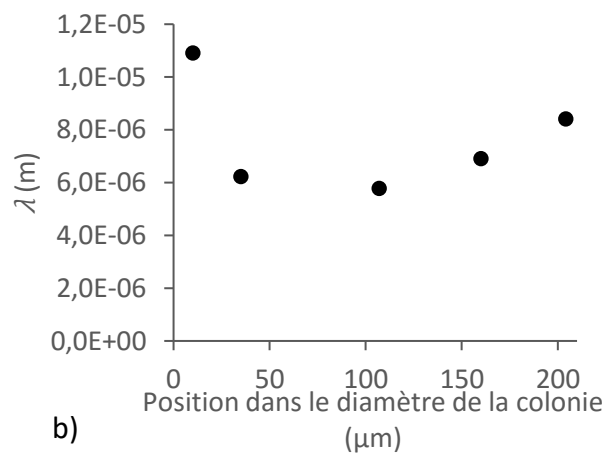
En se basant sur l'hypothèse que les lamelles croissent toujours normalement à l'enveloppe du front de solidification, la forme de ce front au-dessus d'une colonie a été tracée comme suit en s'inspirant des travaux de Weart et Mack [Weart,1958] :

- L'espacement lamellaire a été mesuré sur le diamètre de la colonie par la méthode des interceptes.
- La relation liant la vitesse à l'espacement lamellaire (Jackson et Hunt) $\lambda^2 V = 8 \times 10^{-17} \text{m.s}^{-1}$ permet de remonter à la vitesse de solidification le long du diamètre de la colonie.
- Ensuite, en considérant qu'il y a un angle θ entre les lamelles au centre et les lamelles aux bords, il est possible de remonter à l'angle d'inclinaison des phases du centre vers les bords des colonies $V_{locale} = V \cos \theta$.
- Enfin, l'enveloppe du front est tracée perpendiculairement aux directions d'inclinaison des phases.

La figure III.2.3, illustre les étapes de reconstruction du front de solidification d'une colonie observée dans un échantillon élaboré par la méthode EFG à une vitesse de $5 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$. La figure III.2.3.a) montre que la frontière entre les colonies est enrichie en grosses particules de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ (phase blanche). La figure III.2.4 montre le front de solidification reconstruit au-dessus de cette colonie. La morphologie de l'interface de solidification n'est pas très courbée et la profondeur de la protubérance est petite, ce qui laisse penser que le changement de composition dû à la diffusion latérale est modéré.



a)



b)

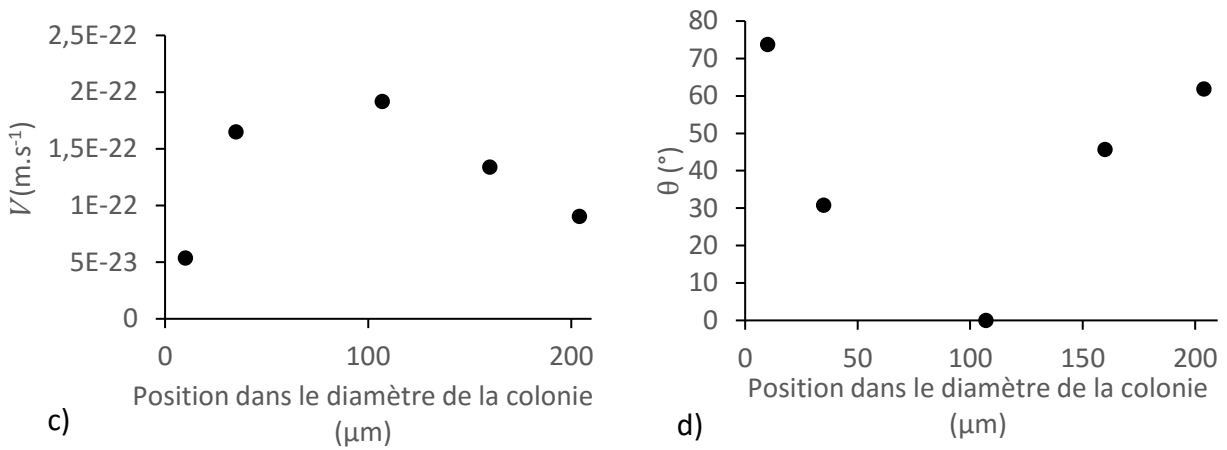


Figure III.2.2: Etapes de reconstruction du front de solidification au-dessus d'une colonie observée dans un échantillon EFG tiré à $5 \times 10^{-6} m.s^{-1}$, a) Image d'une colonie et représentation des vecteurs vitesse b) Calcul de λ sur le diamètre de la colonie c) Calcul de V à partir de la relation $\lambda^2 V = Cte$ d) Détermination de θ .

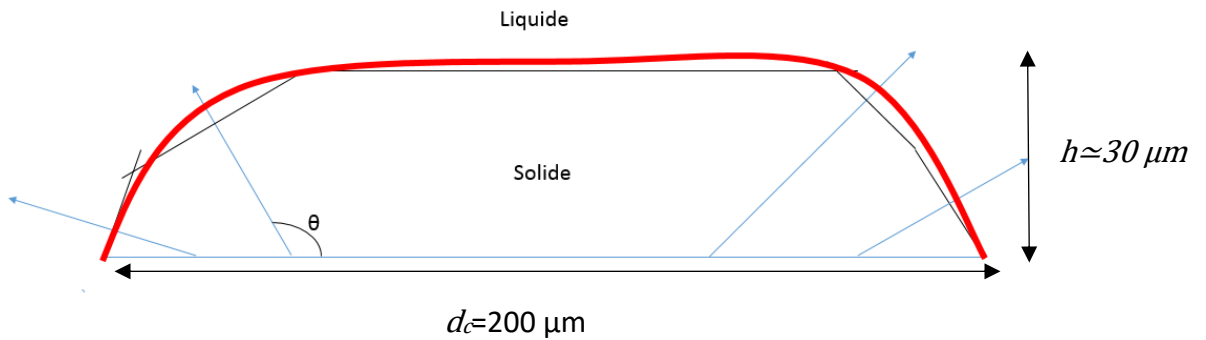


Figure III.2.3: Reconstruction du front de solidification au-dessus d'une colonie observée dans un échantillon EFG tiré à $5 \times 10^{-6} m.s^{-1}$.

2.1.2. Influence des conditions de tirage

Les micrographies révèlent une diminution de la taille des colonies en augmentant la vitesse de solidification. En approximant la forme des colonies sur des coupes transversales à un cercle, le diamètre moyen des colonies a été déterminé en fonction de la vitesse de solidification pour des échantillons élaborés en EFG et en Bridgman. Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure III.2.5. Une relation de proportionnalité existe entre le diamètre des colonies et la vitesse de solidification du type :

$$d_c \sim V^{-1,2}$$

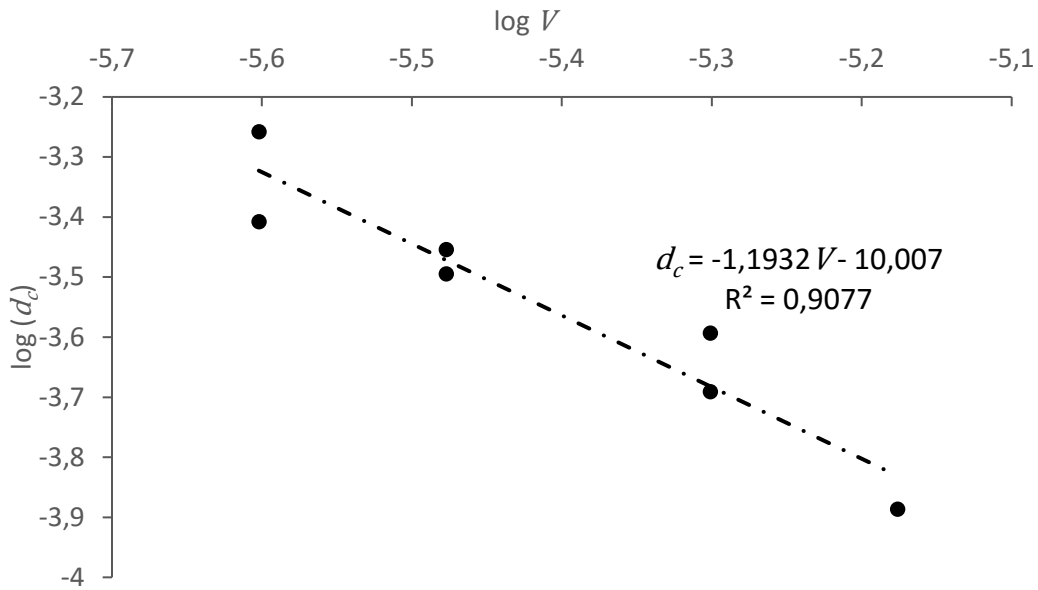


Figure III.2.4: Effet de la vitesse de solidification sur le diamètre moyen des colonies.

Par ailleurs, la connaissance des conditions de tirages (cf. chapitre II) pour les trois procédés a permis d'établir un critère de déstabilisation du front de solidification. La figure III.2.6 montre que pour un rapport gradient sur vitesse supérieur à $(5 \pm 3) \times 10^9 \text{ K.m}^{-2}.\text{s}$, le front de solidification est plan et les échantillons sont dépourvus de colonies.

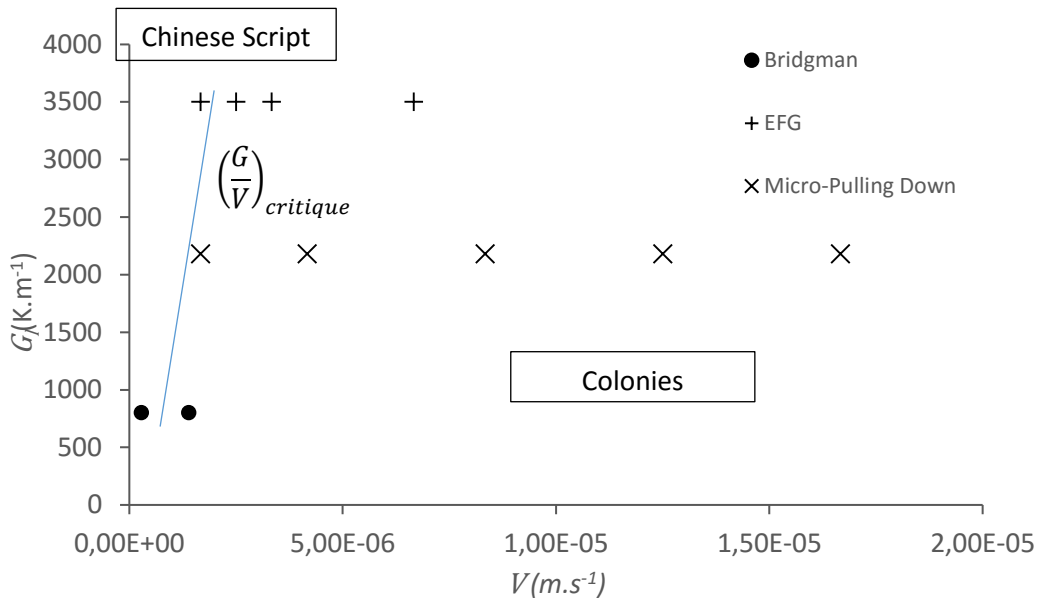
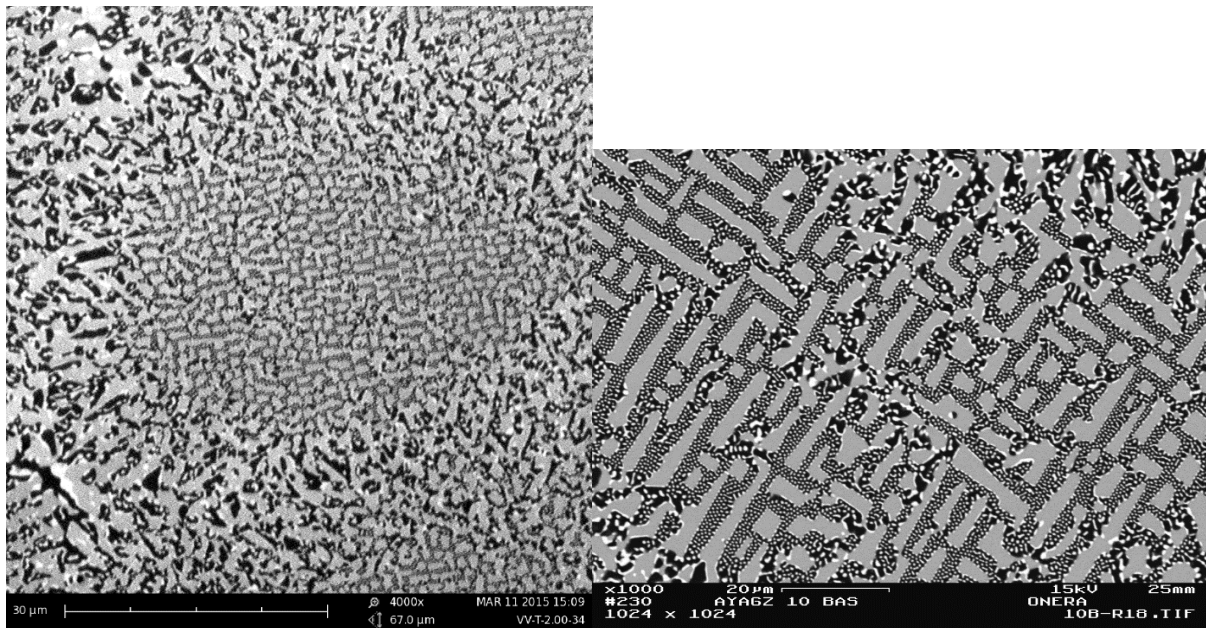


Figure III.2.5: Déstabilisation d'interface pour les différents procédés.

D'après le chapitre 1, ce critère est identique à celui d'une déstabilisation du type Mullins Sekerka, provoquée par le rejet d'une impureté qui entraîne une surfusion constitutionnelle.

2.2. Transition Chinese Script/ Geometrical Pattern

Un changement de morphologie au centre des colonies apparaît pour une vitesse de solidification supérieure à $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$. La figure III.2.5 montre la microstructure Geometrical Pattern formée au centre des colonies dans ce cas. Puis en s'approchant du bord des colonies, la microstructure Chinese Script se forme car la vitesse de solidification est plus faible comme on l'a vu au paragraphe précédent. Les phases ont un aspect très anguleux. La zirconie est sous forme de fibre à l'intérieur de la phase Al_2O_3 .



a)

b)

Figure III.2.6: Structure Geometrical Pattern au centre des colonies a) Echantillon obtenu par la méthode Micro-Pulling down à une vitesse de solidification de $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$, cliché pris à l'ILM par O. Benamarra b) Echantillon obtenu par la méthode Bridgman, vitesse de tirage $2,2 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$, cliché pris par M-H. Ritti à l'ONERA.

Une étude cristallographique au TEM ASTAR avec Gilles Renou au laboratoire SIMaP, révèle un changement d'orientation de la direction de croissance de Al_2O_3 , sa direction devient $\langle 0001 \rangle$, les directions de croissance du YAG et de $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ sont respectivement $\langle 112 \rangle$ et $\langle 103 \rangle$ [Rauch, 2014]. Crocker et al. associent le changement de direction de croissance et l'apparition de ce type de microstructure à une anisotropie de conductivité thermiques d'une phase qui se désoriente selon la direction de croissance la plus conductrice pour évacuer la chaleur latente [Crocker, 1971]. Il existe bien une anisotropie au sein de l'alumine, la direction de croissance $\langle 0001 \rangle$ est plus conductrice. Cette observation pourrait être une hypothèse pour expliquer l'apparition de cette microstructure à forte vitesse.

Par ailleurs, la microstructure formée par la zircone et l'alumine fait penser à celle de l'eutectique binaire fibreux de ces deux phases (cf. chapitre I). Les rapports des fractions surfaciques de la zircone par rapport à l'alumine d'une région Chinese Script à une région Geométrical Pattern ont été estimés. Le rapport est de 0,4 lorsque la microstructure est Chinese Script et 0,25 lorsque la microstructure est Geométrical Pattern. Cette valeur correspond à la condition d'obtention d'une microstructure fibreuse dans le système eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [Minford, 1979]. Des observations similaires ont été faites dans le cas de l'alliage eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-GdAlO}_3\text{-ZrO}_2$ quant aux changements des rapports de fractions surfaciques [Ma, 2016]. D'autre part, la direction de croissance de l'alumine est identique à celle rencontrée dans le cas de l'eutectique binaire (cf. chapitre I). La variation de la fraction surfacique du centre au bord des colonies pourrait être assignée à un changement de composition. En effet, Song et al [Song, 2014] ont, lors d'expériences hors eutectique, à une vitesse donnée, obtenu la microstructure Geométrical Pattern en ajoutant de la zircone. Cette hypothèse pourrait suggérer que la zircone est à l'origine de la déstabilisation d'interface et donc des colonies.

3. Microstructure tri-dimensionnellement imbriquée

Les coupes longitudinales et transversales des échantillons ne permettent d'avoir qu'un aperçu en deux dimensions de la microstructure Chinese Script et ne donnent donc pas d'information quant à la connectivité et la structure des phases. Compte tenu de la limite de résolution du microtomographe Easytom XL Nano, seuls les échantillons solidifiés à faible vitesse de tirage ont été caractérisés. L'échantillon analysé est un échantillon obtenu par la méthode EFG solidifié à une vitesse de $1,6 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$. L'unité de volume est un voxel, c'est un cube de $0,3 \mu\text{m}$ de côté. La résolution de l'appareil est difficile à déterminer car elle dépend de nombreux facteurs comme les filtres utilisés lors de l'acquisition du volume de l'échantillon et du contraste de l'image. Le volume analysé par micro-tomographie est de $248 \times 591 \times 1892$ voxels. Pour des raisons de temps de calcul et de taille de mémoire, l'analyse d'image se fait sur plusieurs sous volumes. Le plugin Analyse3D a été ajouté au logiciel ImageJ pour l'analyse d'image [Boulos, 2012]. Dans un premier temps, un filtre consistant à moyenniser sur un cube de dimension $3 \times 3 \times 3$ voxels a été appliqué à la séquence d'images afin de réduire le bruit. Ce filtre permet de remplacer chaque voxel par la valeur médiane (teintes de gris) des voxels environnant. La figure III.3.1 compare les contrastes avant et après l'application du filtre. Les histogrammes montrent le nombre de voxels qui ont le même niveau de gris, les valeurs 0 et 255 correspondent respectivement aux couleurs noire et blanche. Le filtre rajoute un épaulement à l'histogramme, c'est-à-dire qu'il intensifie une des nuances de gris.

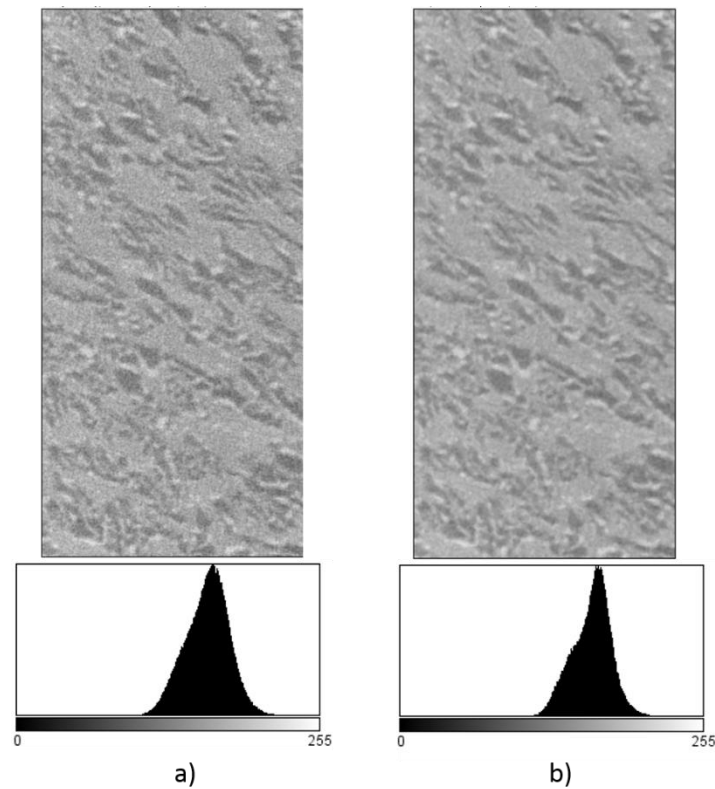


Figure III.3.1: a) Image de la séquence micro-tomo sans le filtre b) Avec le filtre.

Des seuillages qui consistent à avoir une image binaire ont été effectués sur la séquence d'image afin d'isoler chacune des phases. La figure III.3.2 montre un exemple de seuillage à une fraction surfacique de 15,2% de $ZrO_2:Y$. Afin de pallier aux erreurs de précision, les analyses d'image sur les phases sont effectuées pour deux types de seuillage, l'un repose sur la fraction surfacique des phases déterminée au microscope électronique à balayage et l'autre fait apparaitre le contraste le plus exploitable.

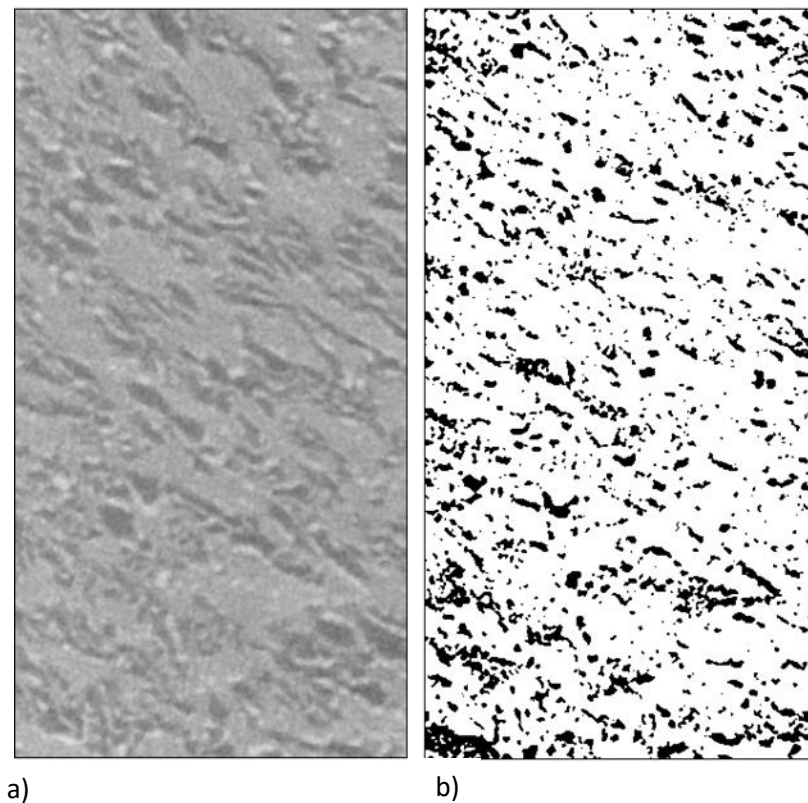


Figure III.3.2: a) Image initiale b) Seuillage à 15,2% sur la phase $ZrO_2:Y$ (phase blanche) qui est représentée par des pixels noirs.

Dans un premier temps, le plugin 3D Object Counter a été utilisé [Bolte, 2006] afin de vérifier la continuité des phases. Un voxel (cube) a au maximum 9 voisins. Le plugin consiste à vérifier la couleur des voisins. Si deux cubes noirs ont une face, un coin ou une arête en commun alors les deux cubes forment un objet connecté. Cette procédure a révélé que la phase $ZrO_2:Y$ est discontinue dans les deux gammes de seuillage et que les phases Al_2O_3 et YAG sont totalement continues. La figure III.3.3 illustre la morphologie tridimensionnelle de chacune des phases. Les phases Al_2O_3 et YAG semblent être des lamelles irrégulières. La discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$ n'est pas surprenante au vue des observations sur les coupes longitudinales et transversales obtenue en MEB de la microstructure. Nagira et al. [Nagira, 2009] ont réalisé une étude micro-tomographique sur cette alliage eutectique et en ont déduit que la croissance de phase $ZrO_2:Y$ se divise et s'interrompt fréquemment.

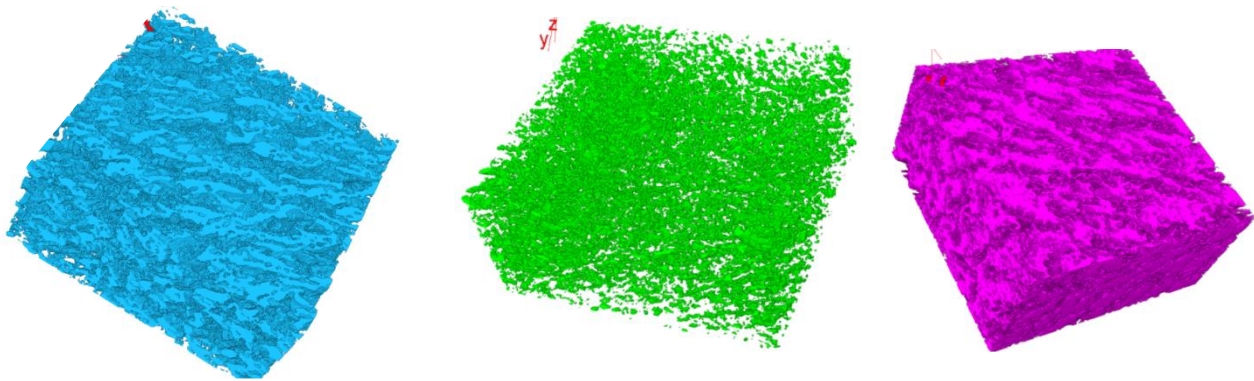


Figure III.3.3: Morphologies 3D des phases Al_2O_3 , $ZrO_2:Y$ et YAG.

Par ailleurs, l'utilisation du plugin Analyse 3D a permis d'extraire les tailles minimales des phases Al_2O_3 et YAG. La figure III.3.4 montre la répartition des tailles minimales de ces deux phases dans le volume. Sachant que la taille d'un voxel est environ $0,29 \mu m$, en moyenne les tailles minimales des phases Al_2O_3 et YAG sont respectivement : $2,91 \pm 0,6$ et $1,74 \pm 0,3 \mu m$. Un plugin permettant l'estimation de la taille maximale n'est pas disponible.

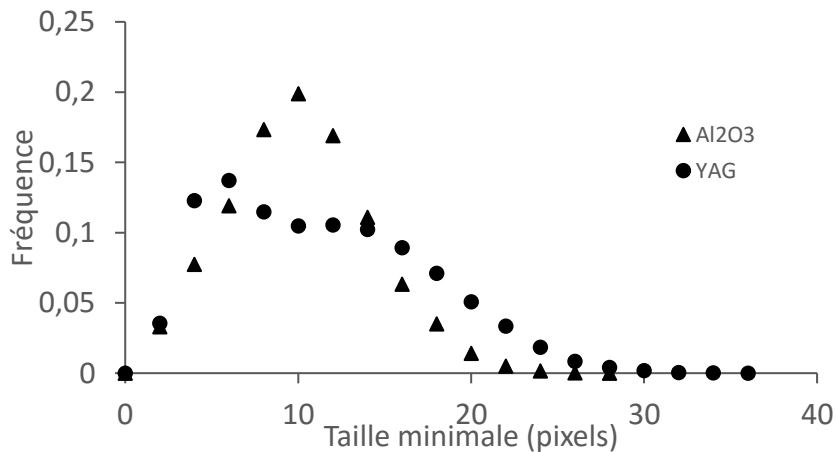


Figure 1.3.4: Taille minimale des phases Al_2O_3 et YAG en pixels dans un échantillon solidifié par la méthode EFG à une vitesse de $1,6 \times 10^{-6} m.s^{-1}$.

D'autre part, les caractérisations par DRX sur plusieurs coupes perpendiculaires à la direction de solidification ont montré que les directions de croissance des phases YAG et Al_2O_3 restent les mêmes, respectivement $\langle 100 \rangle$ et $\langle 11-20 \rangle$. L'alliage est donc constitué de deux monocristaux de Al_2O_3 et de YAG avec une dispersion de la phase $ZrO_2:Y$.

4. Conclusion

Afin de pallier à la difficulté de caractérisation de cette microstructure complexe, la constante de Jackson et Hunt a été déterminé à partir de plusieurs méthodes pour les trois procédés de solidification. La méthode de Mizutani ne s'applique pas à cette microstructure. Le procédé de solidification n'a pas d'influence sur cette constante dans la gamme de gradient balayée dans le projet. D'autre part, il a été possible de retracer la forme de l'interface et d'expliquer qualitativement l'ampleur de la perturbation. Par ailleurs, un enrichissement des frontières de colonies en $ZrO_2:Y$ suggère une ségrégation de la zircone. Ensuite, des hypothèses ont été proposées pour expliquer la transition microstructurale Chinese Script/ Geometrical Pattern. Enfin, l'analyse micro-tomographique a révélé la discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$ et a permis de déterminer les tailles minimales des phases YAG et Al_2O_3 . Les analyses DRX ont montré que cet alliage est constitué de deux monocristaux qui s'enchevêtrent et d'une dispersion de la phase $ZrO_2:Y$.

IV. Physico-chimie de la croissance eutectique de la structure Chinese Script de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$

Le chapitre précédent a montré que la croissance eutectique de l'alliage ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ présente des comportements similaires à la croissance des eutectiques classiques. D'autre part, les observations quant à la discontinuité de la zircone yttrée et à la déstabilisation suggèrent une croissance découplée de cette phase par rapport aux deux autres phases. Dans ce chapitre, un modèle physico-chimique de la croissance eutectique de cet alliage est proposé dans un premier temps. Puis l'origine des colonies est discutée.

1. Discontinuité de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$

La micro-tomographie réalisée sur l'échantillon $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ a révélé une discontinuité de la zircone yttrée (cf. chapitre III).

Cependant Merino a proposé un argument en faveur de la continuité de cette phase [Merino, 2016]. Son argument repose sur des mesures de conductivité ionique dans la direction de solidification de cet alliage eutectique ternaire obtenu dans des conditions expérimentales. La conductivité ionique est essentiellement attribuée à la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$. Le réseau de la zircone est constitué : d'anions O^{2-} , de cations Zr^{4+} , de lacunes d'anions O^{2-} et de cations Zr^{4+} . Les anions O^{2-} vont se déplacer en sautant de lacune d'oxygène en lacune d'oxygène. Ces mouvements d'anions vont conférer au matériau une conductivité ionique intrinsèque. Le dopage de la phase ZrO_2 par des cations Y^{3+} va augmenter la conductivité ionique du matériau en augmentant le nombre de lacunes d'oxygène pour assurer l'électro-neutralité de la phase. L'augmentation du nombre de lacunes va augmenter la probabilité de déplacement des anions O^{2-} [Accary, 2014]. Merino a montré que la conductivité ionique de la céramique eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ est égale à 18% de celle d'un monocristal de ZrO_2 dopé à 20 mol% de Y_2O_3 . Sachant que la conductivité ionique dans un composite se détermine par la loi des mélanges, la conductivité mesurée correspond à peu près à une fraction volumique de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ identique à celle de la céramique eutectique : 16,2 mol% d'après le diagramme de phase (cf. §IV.4). Toutefois ce raisonnement n'est valable que si l'épaisseur de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ reste à peu près constante. Or les observations par micro-tomographie montrent que au mieux les grosses particules de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ visualisées en micro-tomographie (chapitre III) seraient séparées par de fins filaments non observables car hors de la limite de résolution de l'appareil. La forme hypothétique de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ est illustrée à la figure IV.1.1. Dans ce

cas, la conductivité ionique est amoindrie. On peut alors penser que la conductivité ionique mesurée par Merino serait plutôt due à des transports d'anions O^{2-} aux interfaces [Mazerolles, 2016].

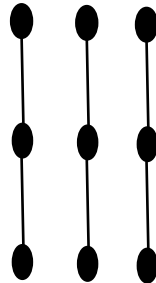


Figure IV.1.1: Morphologie hypothétique de la phase $ZrO_2:Y$ dans la direction de solidification

L'étude des colonies a suggéré une ségrégation de la zircone et on verra au chapitre V qu'il y a effectivement une espèce ionique qui ségrège dans le liquide à l'interface de croissance. Par ailleurs, lors de l'étude de la solidification du système $Al_2O_3-ZrO_2$, Boldt a proposé comme explication pour l'origine de la ségrégation, une difficulté pour les ions Zr^{4+} à diffuser dans le liquide. Son raisonnement repose sur le fait qu'un ion Zr^{4+} attire deux ions O^{2-} et a du mal à être incorporé dans le solide alors qu'un ion Al^{3+} attire seulement un ion O^{2-} et forme une paire plus mobile, entraînant une accumulation d'ions Zr^{4+} à l'interface de solidification [Boldt, 1994].

Zhai et al. ont montré que la phase ZrO_2 est discontinue dans la céramique eutectique $Al_2O_3-MgAl_2O_4-ZrO_2$ où les phases Al_2O_3 et $MgAl_2O_4$ sont facettées [Zhai, 2016]. Les auteurs ont attribué la discontinuité de la phase ZrO_2 , à la croissance plus rapide de cette dernière par rapport aux deux autres phases : la phase ZrO_2 est en avance et est de moins en moins nourrie en soluté, ce qui arrête sa croissance. Cette phase germe à nouveau lorsque les trois phases se retrouvent au même niveau.

Lors de la solidification de l'alliage eutectique $CrB_4-C_2Cl_6$ légèrement hors eutectique, Han et Trivedi ont obtenu une microstructure qui alterne lamelles des deux phases et croissance d'une seule phase, ils ont associé cette microstructure à une oscillation des conditions de croissance autour de deux états stables [Han, 2000].

Une difficulté de germination de cette phase pourrait être à l'origine de sa croissance découplée par rapport aux deux autres. La figure IV.1.2 montre la connexion entre un germe eutectique $Al_2O_3-YAG-ZrO_2:Y$ et l'eutectique ternaire solidifié par la méthode Micro-Pulling

Down [Benamara, 2016]. Elle illustre ces propos. En effet, il y'a un retard de germination de la phase $ZrO_2:Y$ par rapport aux deux autres phases. La vitesse augmente petit à petit au début du tirage. La faible vitesse de tirage au début de la connexion ne fournit pas suffisamment de surfusion à la phase $ZrO_2:Y$ pour nucléer. La phase $ZrO_2:Y$ ne germe que 10 μm après la connexion.

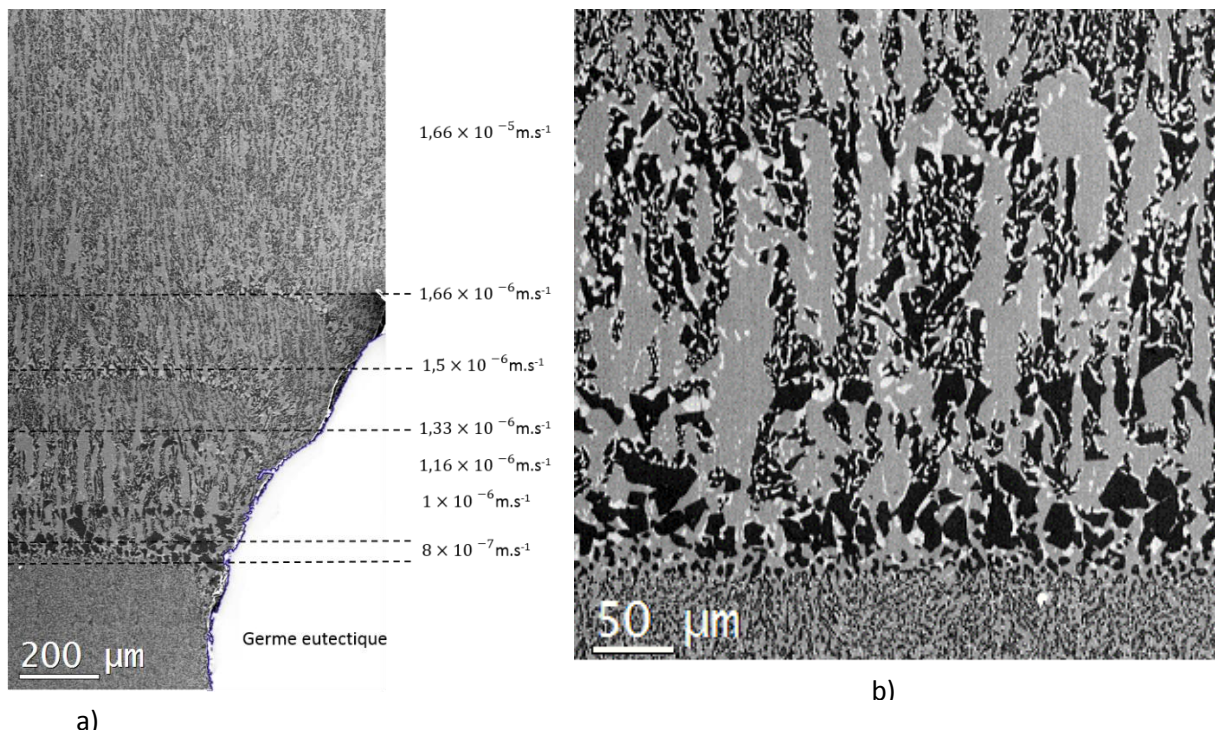


Figure IV.1.2 : a) Connexion d'un germe eutectique avec l'eutectique ternaire solidifié par le procédé Micro-Pulling down qui montre la difficulté de germination de la phase $ZrO_2:Y$ b) Agrandissement de la connexion [Benamara, 2016].

Les travaux de Tiller et al. permettent d'estimer la concentration du liquide dans la couche limite de diffusion au-dessus de l'interface de solidification dans l'hypothèse où il n'y a pas de perturbation par la convection [Tiller, 1953] (Figure IV.1.3).

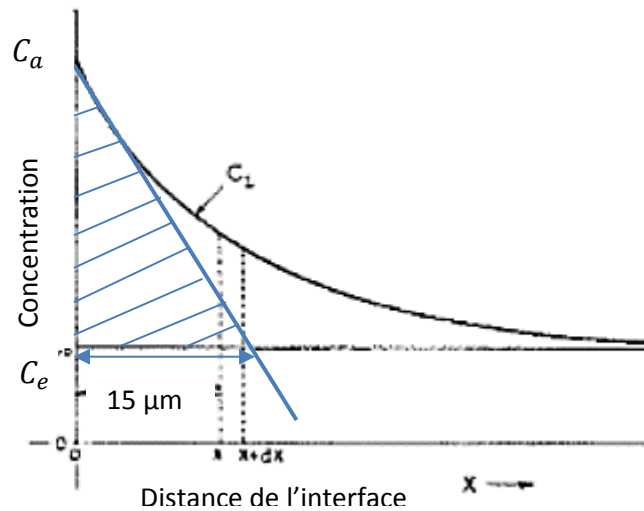


Figure IV.1.3 : Concentration du liquide en soluté au contact de l'interface de solidification d'après Tiller [Tiller, 1953].

La couche limite hydrodynamique est de 100 μm [Su, 2015], la couche limite de diffusion de 10 μm est donc inférieure. L'hypothèse de non perturbation de l'interface par la convection s'applique. Il est alors possible de calculer l'enrichissement C_a en zircon, nécessaire à la germination de cette phase à la distance de $x = 10 \mu\text{m}$ à partir de l'équation suivante :

$$C_a = \frac{C_e \times x}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{V}{D_l} x\right) dx}$$

Dans les configurations de solidification de l'échantillon représenté sur la figure IV.1.3, l'enrichissement C_a est égal à 0.0475 mol%. Ce qui correspond à une concentration en ZrO_2 de $C_e + C_a$ et s'agit du point ④ sur la figure IV.2.1. Les détails sur ce point sont abordés au paragraphe suivant.

Enfin, l'existence d'un champ électrique à l'interface de solidification a été mise en évidence. Les détails sont donnés au chapitre suivant (chapitre V). L'origine de cette force électromotrice est une ségrégation d'une des espèces ioniques.

La difficulté de germination peut être attribuée aux interfaces fortement facettées de cet eutectique. En effet, la nucléation hétérogène sur un plan facetté est plus difficile que sur des marches car la barrière d'énergie de germination est plus importante [Perepezko, 1996].

La suite de ce chapitre découle de l'hypothèse que la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ croit de façon découplée par rapport aux deux autres phases à cause d'une difficulté de germination. Il en résulte une ségrégation d'ions Zr^{4+} à l'interface, jusqu'à ce que la germination se produise, épuisant alors tous les ions Zr^{4+} disponibles dans la couche limite de diffusion.

2. Chemin de solidification

La discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$ suggère une croissance couplée des phases Al_2O_3 et YAG accompagnée d'une précipitation de la zirconite de façon périodique. La figure IV.2.1 montre une projection du liquidus obtenue avec la base de données TCOX5 (cf. chapitre II) et le chemin de solidification sur lequel se base le modèle physico-chimique proposé. Le chemin de solidification commence quelque part au point ② dans une zone hypo-eutectique entre les points ① et ③ sur la vallée eutectique Al_2O_3 -YAG (figure IV.2.1) entre les températures eutectiques $T_e(Al_2O_3\text{-}YAG)=2040\text{ K}$ et $T_e(Al_2O_3\text{-}YAG\text{-}ZrO_2:Y)=1988\text{ K}$, températures respectives des eutectiques binaire et ternaire. La position du point ② est inconnue. Le point ④ est le point où la phase $ZrO_2:Y$ précipite à une concentration du liquide C_e+C_α .

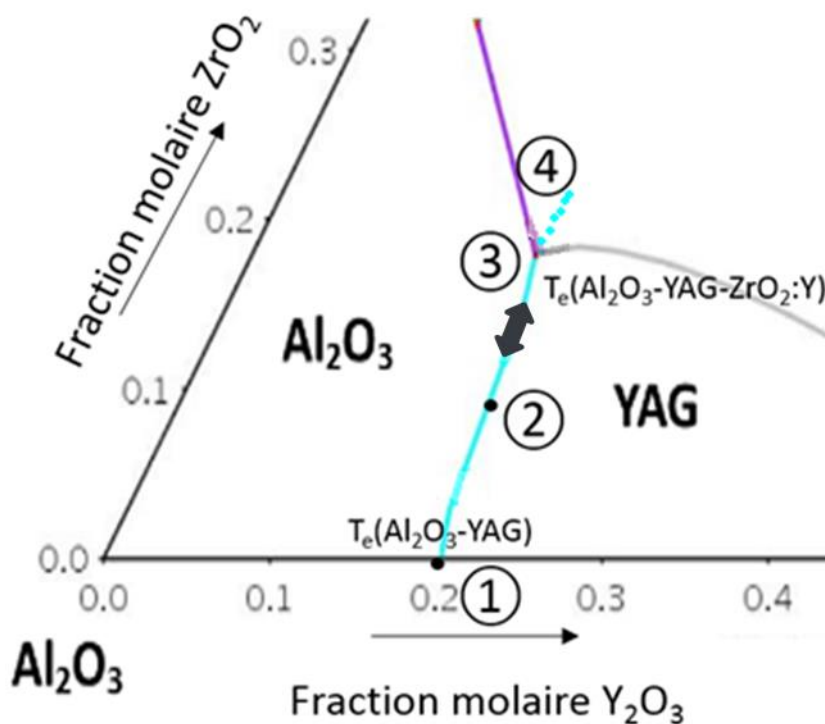


Figure IV.2.1: Chemin de solidification proposé pour la croissance de l'alliage eutectique Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ tracé sur une projection du liquidus obtenue avec la base de données TCOX5.

Les calculs réalisés à partir de la base de données TCOX5 et Thermo-Calc, montrent que la température sur la vallée eutectique diminue linéairement en augmentant la teneur en zirconite (figure IV.2.2). La pente de cette vallée est $-2.79\text{ K/mol\% de }ZrO_2:Y$. La couche limite du liquide s'enrichit de plus en plus en zirconite (cf. §IV.1.), au fur et à mesure que la température baisse vers $T_e(Al_2O_3\text{-}YAG\text{-}ZrO_2:Y)$.

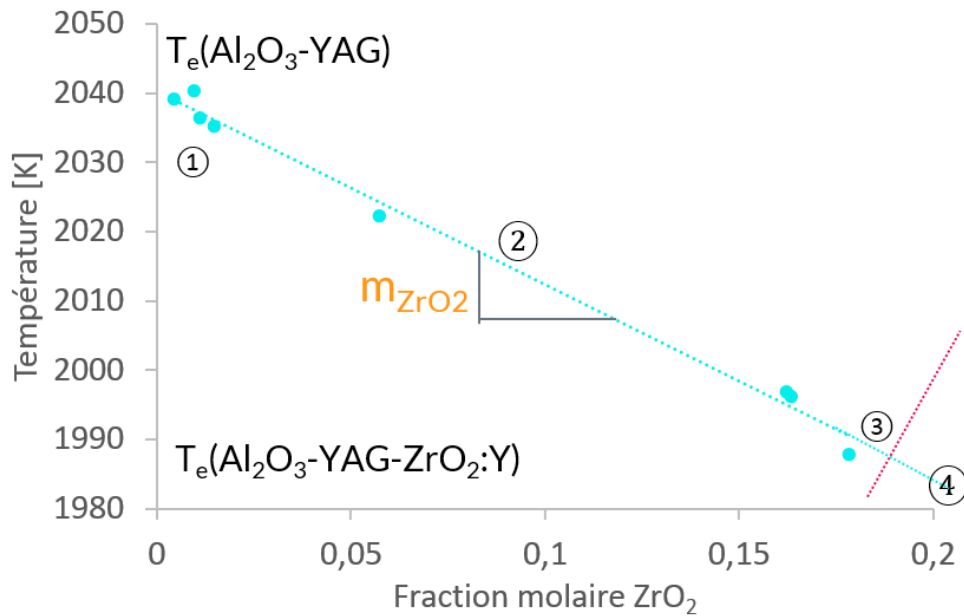


Figure IV.2.2: Pente de la vallée eutectique Al_2O_3 -YAG, points calculés avec Thermo-Calc.

Au point ④ (figure IV.2.1), la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ précipite. La couche limite se retrouve alors appauvrie en ZrO_2 et la composition locale du liquide remonte au point ②. Puis le processus décrit précédemment se répète.

3. Morphologie de l'interface de solidification et distribution de la zircon

La figure IV.3.1 montre l'interface de solidification obtenue par trempe d'un échantillon EFG d'abord solidifié à $1,6 \times 10^{-6} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. La phase YAG est en avance par rapport aux autres phases, son front de solidification est visiblement facetté. Cependant, l'interface de solidification de la phase Al_2O_3 subit une légère dépression au centre de ses lamelles. L'interface de solidification globale n'est donc pas isotherme. La figure IV.3.2 schématise l'interface de solidification.

À partir d'expériences de lévitation aero-acoustique de sphères de YAG et d' Al_2O_3 fondues à différents degrés de surfusion les coefficients linéaires cinétiques μ de ces phases ont été estimés, respectivement à $3,5 \times 10^{-5} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [Nagashio, 2001] et $5 \times 10^{-2} \text{m}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ [Li, 2004]. Ces valeurs sont bien inférieures à celles des métaux qui sont de l'ordre de l'unité. Elles résultent d'une complexité de la maille cristalline. En effet, le YAG possède 160 atomes dans sa maille. D'autre part, pour former du corindon, la solidification d' Al_2O_3 s'accompagne d'un changement de coordination de l'ion Al [Li, 2004]. La connaissance des coefficients cinétiques

linéaires permet, à vitesse égale des deux phases, de déterminer la surfusion cinétique ΔT_k . La surfusion cinétique est définie par :

$$\Delta T_k = \frac{V}{\mu}$$

À une vitesse de $1,6 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$, les surfusions cinétiques du YAG et d' Al_2O_3 sont respectivement $4,7 \times 10^{-2} \text{K}$ et $3,33 \times 10^{-5} \text{K}$. La valeur de surfusion du YAG est en accord avec les résultats expérimentaux. En effet, pour la même vitesse de solidification, connaissant le gradient dans le liquide, de $3,5 \times 10^3 \text{K.m}^{-1}$ (cf. chapitre II) et la hauteur moyenne d'une facette de YAG, 10^{-5}m , le produit des deux paramètres donne une surfusion de $3,5 \times 10^{-2} \text{K}$. La différence entre les surfusions cinétiques du YAG et de la phase corindon est à l'origine de l'avancé du YAG.

L'élément zirconium a une faible solubilité dans les phases YAG et Al_2O_3 (cf. chapitre II). Ce qui signifie que lors de la solidification, ces phases vont rejeter cet élément avec un coefficient de partage inférieur à l'unité (cf. chapitre II). La phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ va se nourrir du rejet des deux autres phases. Le rejet latéral de zirconium par la phase YAG va s'accumuler à la base des facettes. Alors que le rejet de zirconium et d'yttrium par la phase Al_2O_3 va s'accumuler dans la zone déprimée de ses lamelles. Pour minimiser la longueur de diffusion la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ se distribue entre les phases YAG et Al_2O_3 et majoritairement dans Al_2O_3 pour minimiser le chemin de diffusion [Hecht, 2004]. La phase Al_2O_3 et la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ ont des relations d'épitaxie (cf. chapitre I).

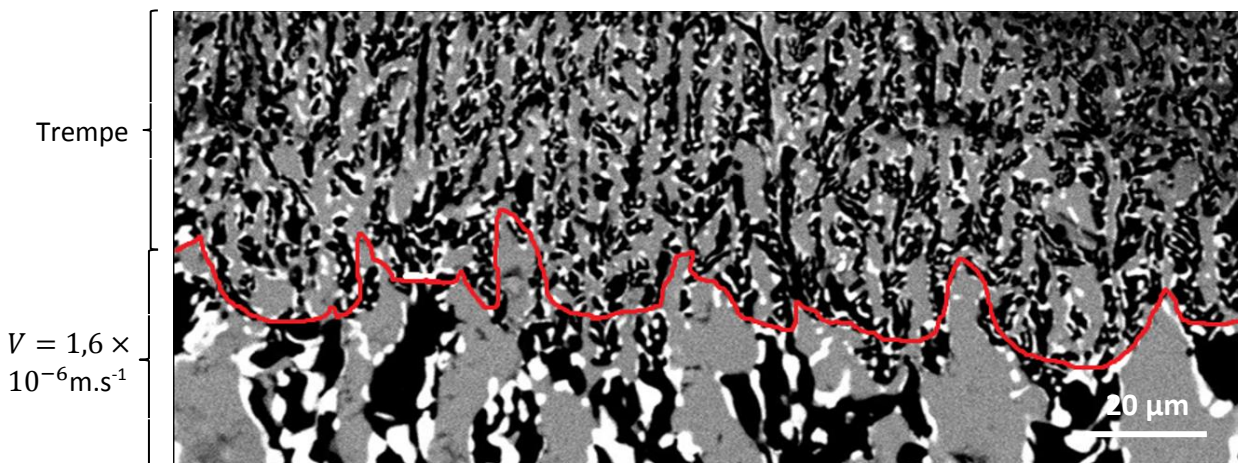


Figure IV.3.1: Morphologie de l'interface de solidification d'un échantillon solidifié par la méthode EFG à une vitesse de $1,6 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ puis trempé.

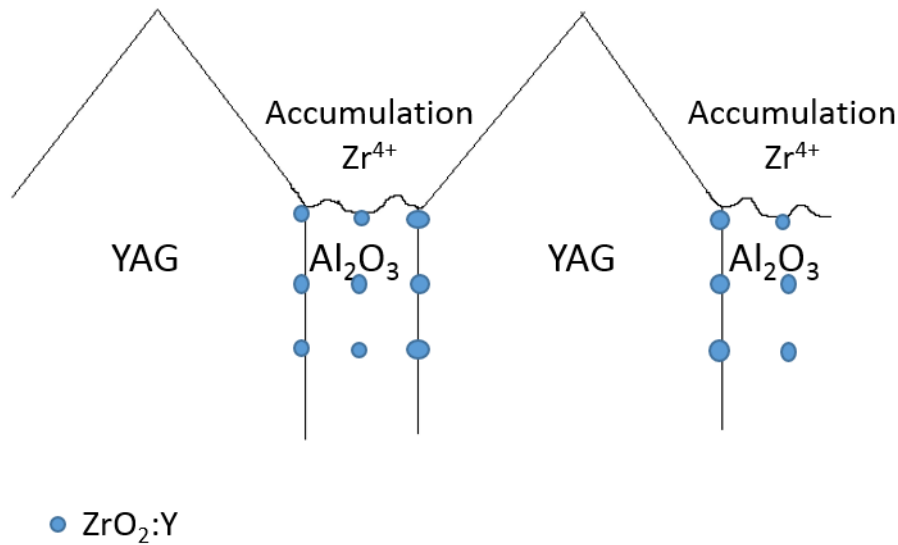


Figure IV.3.2: Schématisation de la forme de l'interface solide-liquide

Dans les paragraphes suivants les étapes de la solidification de l'alliage eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2$ sont détaillées.

4. Croissance eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG}$

Il n'existe de modèle théorique ni sur la croissance des céramiques eutectiques ni sur celle des eutectiques binaires entre phases facettées. Néanmoins au vu des observations sur la morphologie de l'interface de solidification (Figure IV.3.1 et Figure IV.3.2), l'hypothèse que seule la phase YAG est facettée est faite afin de vérifier si les théories existantes, établies pour les alliages métalliques et les interfaces facettées/rugueuses s'appliquent à cet alliage. Le modèle de Magnin et al. [Magnin, 1987][Magnin, 1991] sur la croissance des eutectiques irréguliers permet de calculer l'espacement minimal qui correspond à la condition minimale de surfusion et l'espacement maximal pour lequel une lamelle se divise. La valeur de l'espacement minimal est proche de celle définie par Jackson et Hunt pour un eutectique régulier [Jackson, 1966]. La différence entre les deux modèles est la condition d'interface de solidification non-isotherme. Ces théories sont présentées au chapitre I. L'applicabilité de ces modèles au cas de l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ est vérifiée en comparant les valeurs obtenues par l'expérience et celles calculées : pour la constante dans l'expression $\lambda^2 V$ et pour ϕ , le paramètre qui estime la variation entre l'espacement extrême λ_{ex} et l'espacement moyen λ (cf. Chapitre I §1.2.2).

$$\lambda^2 V = \phi^2 \frac{K_r}{K_c} \quad (\text{IV.1})$$

$$\text{Avec } K_r = \frac{\bar{m}C_0}{D_l} \times \frac{P}{f_{YAG}f_{Al_2O_3}} \text{ et } K_c = 2\bar{m} \left(\frac{\Gamma_{Al_2O_3} \sin \theta_{Al_2O_3}}{|m_{Al_2O_3}|f_{Al_2O_3}} + \frac{\Gamma_{YAG} \sin \theta_{YAG}}{|m_{YAG}|f_{YAG}} \right)$$

$$\phi = \frac{\lambda}{\lambda_{ex}} \quad (IV.2)$$

Les paramètres $m_{Al_2O_3}$, m_{YAG} , f_{YAG} et $f_{Al_2O_3}$ ont été déterminés à l'aide de Thermo-Calc pour différentes concentrations de $ZrO_2:Y$ le long de la vallée eutectique. Le tableau IV.1 montre que les pentes de liquidus $m_{Al_2O_3}$, m_{YAG} peuvent être considérées comme constantes. En effet, il y'a un faible écart type standard des valeurs, respectivement 2,56 pour m_{YAG} et 3,55 pour $m_{Al_2O_3}$. Néanmoins le rapport des fractions volumiques des phases Al_2O_3 et YAG diminue en en se déplaçant le long de la vallée eutectique. La fraction volumique de la phase Al_2O_3 diminue au détriment de la phase $ZrO_2:Y$.

Tableau IV.1: Paramètres thermodynamiques déterminés avec Thermo-Calc

ZrO ₂ (mol%)	$m_{Al_2O_3}$ (K.mol% ⁻¹)	m_{YAG} (K.mol% ⁻¹)	f_{YAG}	$f_{Al_2O_3}$	$\frac{f_{Al_2O_3}}{f_{YAG}}$
① 0	-26,8	25,7	53,7	43,3	0,86
0,05	-24,6	21,9	52,6	43,03	0,81
0,1	-21,5	19,6	51	39	0,77
0,15	-27,7	19,9	50	36	0,71
③ 0,179	-31,1	20	49,8	34	0,68

Les paramètres physiques utilisés pour les calculs sont résumés dans le tableau IV.2. Ils sont estimés pour la croissance eutectique binaire Al_2O_3 -YAG avec un gradient de température dans le liquide de $3,5 \times 10^3 K.m^{-1}$ (procédé EFG). Le gradient a une influence sur λ_{branch} .

Tableau IV.2: Paramètres physiques utilisés pour le calcul

Propriétés physiques	YAG	Al ₂ O ₃	Références
C_e (mol%)		20,3	Calculs Thermo-Calc
C_0 (mol%)		37,5	Calculs Thermo-Calc
D_l (m ² .s ⁻¹)	5×10^{-9}	5×10^{-9}	[Song, 2014]
Γ_i (K.m)	1×10^{-7}	$2,47 \times 10^{-7}$	[Song, 2014]
θ_i	45	45	Estimé

Le tableau IV.3 montre qu'il y a un bon accord entre les résultats expérimentaux et théoriques pour la relation λ^2V à la condition de surfusion minimale pour le jeu de données du tableau IV.2, compte tenu du manque d'information sur les propriétés physiques comme le coefficient de Gibbs Thomson, la diffusion dans le liquide ou les angles de contact à la jonction triple. La constante de la relation λ^2V est celle estimée par la méthode des interceptes (chapitre III). D'autre part, ces calculs considèrent que la solidification commence au point eutectique binaire et fait donc des approximations sur la fraction volumique des phases. La relation λ^2V est fonction du rapport $\frac{f_{Al_2O_3}}{f_{YAG}}$ qui varie entre 0,86 (point ①) et 0,68 (point ④). Dans cette gamme, le rapport des fractions volumiques a un faible effet sur la relation λ^2V . L'angle à la jonction triple a très peu d'influence sur la relation λ^2V .

Tableau IV.3: Comparaison des résultats expérimentaux et théoriques pour un gradient de $3,5 \times 10^3 K.m^{-1}$ et pour le jeu de données du tableau IV.2

	Valeur Expérimentale	Valeur Théorique
λ^2V	$8,0 \times 10^{-17}$	6×10^{-17}
ϕ	2	1,6

Une analyse de sensibilité a été réalisée pour étudier l'influence des différents paramètres physiques lorsqu'ils varient de plus ou moins 90% (figure IV.4.1 et figure IV.4.2).

Les tendances de l'influence des différents paramètres se comprennent aisément à partir des équations. D'autre part, l'analyse de sensibilité permet de voir que l'ordre de grandeur des paramètres calculés est conservé s'il y a des approximations de l'ordre de plus ou moins 90%. La connaissance des paramètres physiques est beaucoup moins importante pour la détermination du paramètre ϕ .

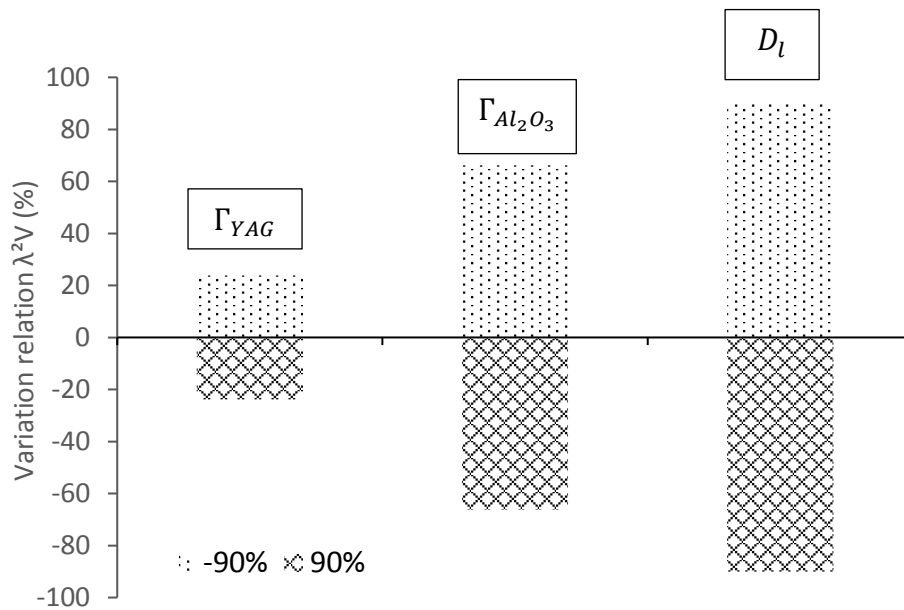


Figure IV.4.1: Influence des paramètres physiques sur la relation λ^2V .

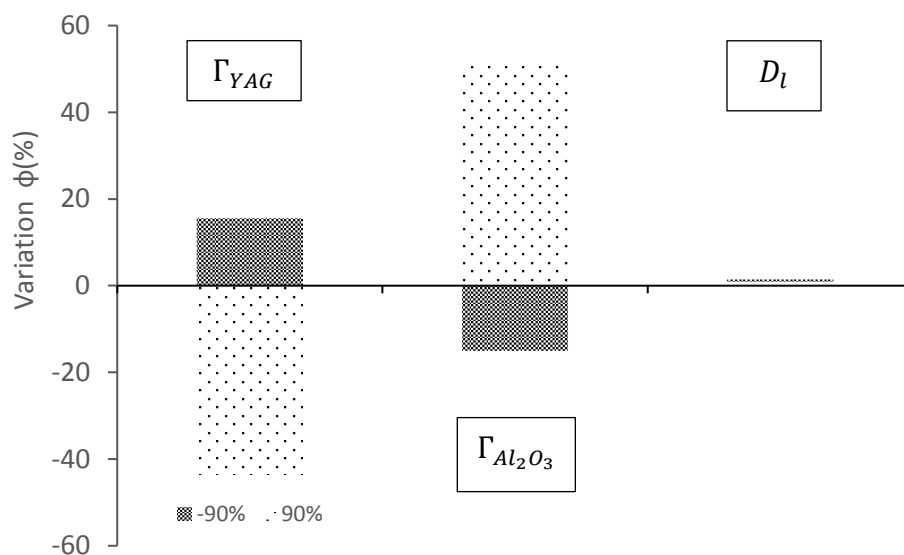


Figure IV.4.2: Influence des paramètres physiques sur ϕ .

Les modèles théoriques développés pour les alliages métalliques binaires irréguliers s'appliquent donc à ce système eutectique malgré les nombreuses approximations sur les propriétés physiques et sur le caractère facetté des phases. L'ajout de l'effet de la zircone sur la surfusion constitutionnelle de chacune des phases n'a pas d'influence sur les constantes calculées car elle ne modifie pas la condition d'extremum. D'autre part, Magnin et al. ont montré que la surfusion cinétique n'influence pas l'espacement lamellaire [Magnin, 1991].

Par ailleurs, l'enchevêtrement et la structure imbriquée des phases Al_2O_3 et YAG résultent principalement de la difficulté à créer des relations d'épitaxie entre ces phases, vu leurs structures cristallographiques, respectivement hexagonale et cubique.

5. Rejet et précipitation de la zircon

Lors de la solidification, les phases Al_2O_3 et YAG vont rejeter de la zircon avec un coefficient de partage K_{ZrO_2} , dans une couche limite proportionnelle au rapport de la diffusion dans le liquide sur la vitesse de solidification. La zircon va donc agir comme une impureté vis-à-vis du système eutectique binaire Al_2O_3 -YAG et s'accumuler au-dessus de l'interface de solidification. En effet, le coefficient de distribution est inférieur à l'unité. La figure IV.5.1 montre l'évolution du coefficient de partage le long de la vallée eutectique calculé à l'aide du logiciel Thermo-Calc avec la base de données TCOX5. Lorsque la couche limite de diffusion est suffisamment enrichie en ZrO_2 , la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ précipite.

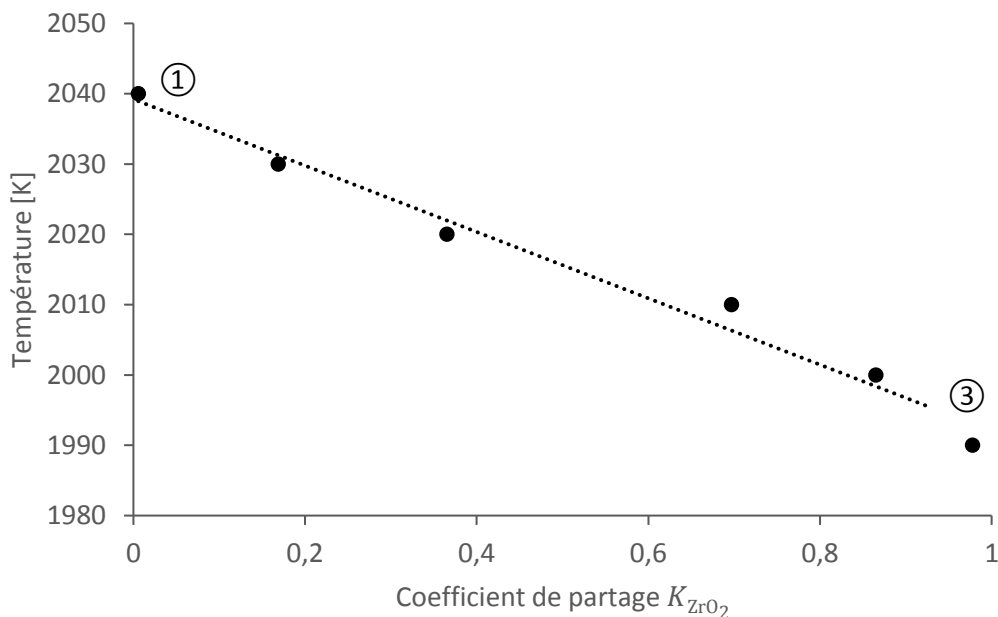


Figure IV.5.1: Evolution du coefficient de partage le long de la vallée eutectique en se déplaçant de ① à ③ calculée grâce à l'utilisation de la base de données TCOX5 sur Thermo-Calc.

La figure IV.5.2 représente la densité surfacique de particules de $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ et le diamètre moyen des particules en fonction de la vitesse dans les échantillons EFG. Le nombre de particules est estimé avec le logiciel Image J. Le diamètre moyen de particules est calculé par la méthode des interceptes (chapitre III).

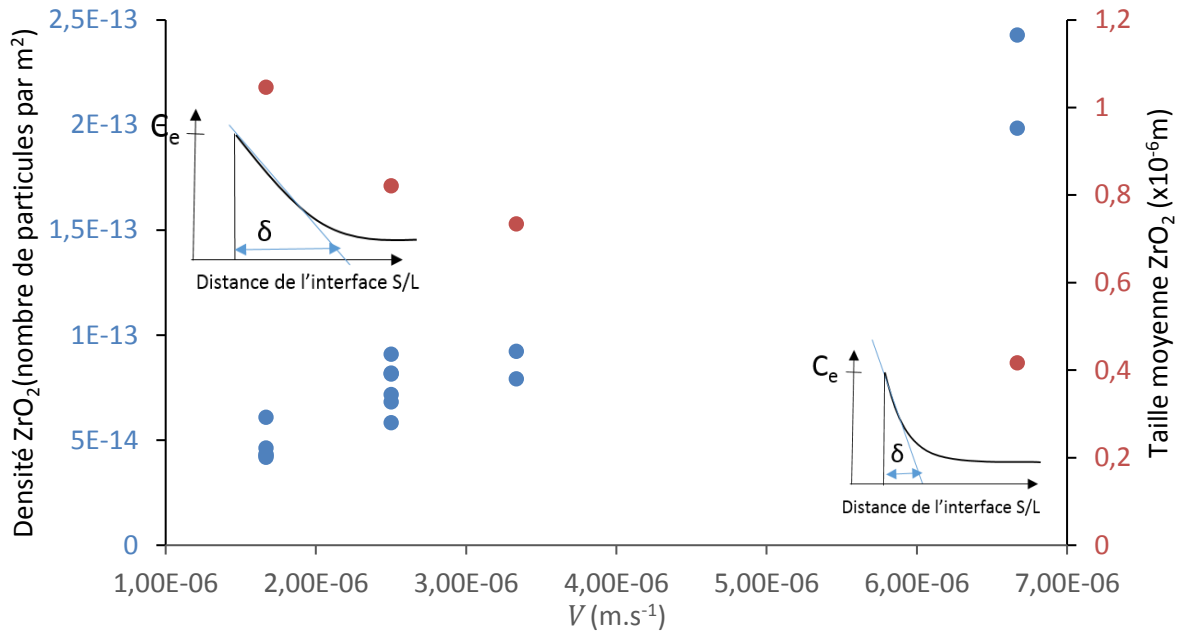


Figure IV.5.2: Densité surfacique et taille moyenne de la phase ZrO₂:Y en fonction de la vitesse pour des échantillons solidifiés par la méthode EFG.

La densité de particules de la phase ZrO₂:Y augmente avec la vitesse de solidification car la couche limite de diffusion diminue : on atteint plus rapidement la saturation nécessaire à la germination et il y'a donc davantage de précipités, plus petits, pour respecter la fraction volumique de la phase ZrO₂:Y.

L'accumulation d'ions zirconium, d'yttrium au-dessus de l'interface de solidification et la diminution de la couche limite de diffusion avec la vitesse vont entrainer une augmentation de la surfusion constitutionnelle.

Les calculs montrent qu'en se déplaçant sur la vallée eutectique, la surfusion constitutionnelle $-m_{ZrO_2} C_l (1 - K_{ZrO_2}) / D_{ZrO_2}$ est comprise entre $2,75 \times 10^8$ et $9,79 \times 10^9$ K.s.m⁻² en utilisant plusieurs valeurs de coefficient de ségrégation K_{ZrO_2} (Figure IV.5.1). La composition C_l est prise à la composition eutectique donnée par la base de données TCOX5 (cf. chapitre II). Le coefficient de diffusion dans le liquide est le même que celui donné au tableau IV.2. Au chapitre III, un critère de déstabilisation d'interface a été déterminé expérimentalement à $(5 \pm 3) \times 10^9$ K.s.m⁻². Les résultats expérimentaux sont donc cohérents avec le modèle physico-chimique proposé. Cependant, une augmentation du coefficient de diffusion de 50%, entraine une variation du critère de 33,3% et sa diminution de 50%, le fait varier de 100%. Les incertitudes sont importantes sur ce résultat.

Ainsi, pour des vitesses trop élevées, cet alliage eutectique subit une déstabilisation de type Mullins-Sekerka provoquée par le rejet du composé ZrO₂. La reconstruction de l'interface perturbée (cf. chapitre III § 2.1.1) a montré l'ampleur de la déstabilisation.

6. Conclusion

Un modèle physico-chimique simple, inspiré des modèles existants sur la croissance eutectique des métaux, est proposé pour expliquer la formation de cette microstructure et la déstabilisation du front de solidification. Ce modèle est basé sur l'hypothèse de discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$, et est comparé aux observations expérimentales. L'hypothèse de la difficulté de germination de la phase $ZrO_2:Y$ reste discutable, l'origine en est inconnue. Il montre que la compréhension de la croissance eutectique des métaux s'applique bien à la description des eutectiques céramiques, même facettés. Ni les facettes, ni la forte entropie du mélange ne jouent un rôle dans la croissance. L'alumine se comporte comme un non facetté pourtant tout porte à croire qu'elle l'est. Les approximations sur les paramètres physiques permettent quand même de prédire l'influence des paramètres du procédé sur la taille de la microstructure. La phase $ZrO_2:Y$ est à l'origine de l'apparition des colonies. Le critère de déstabilisation d'interface s'applique aux céramiques eutectiques.

V. Structure eutectique et champ électrique

Des travaux en collaboration avec l'ILM ont mis en évidence l'existence d'une force électromotrice à l'interface solide-liquide lors de la solidification de l'eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ par la méthode LHPG (Laser Heated Pedestal Growth). Cette observation soulève des questions quant à l'origine de ce champ électrique, l'effet des conditions de croissance sur ce dernier et l'influence de cette propriété intrinsèque au matériau sur la microstructure. D'autre part, dans le cadre d'une collaboration avec l'équipe Synthèse, Propriétés et modélisation des matériaux de l'université Paris Sud, il a été possible de solidifier l'alliage eutectique ternaire dans un four à image sous champ électrique statique. Les effets du champ électrique sur la microstructure sont discutés dans ce chapitre.

1. Champ électrique intrinsèque au matériau à l'interface de solidification

1.1. Mécanisme d'apparition du champ électrique à l'interface de solidification

Lors de la solidification d'un liquide ionique, un champ électrique de 0,9 V est généré dans le liquide et le solide. En effet, les travaux de Tiller, Yen, Koh et al. [Tiller, 1980] [Tiller, 1991a] [Yen, 1992] [Koh, 2006] ont montré l'existence d'un champ électrique lors de la croissance d'alliages à base de TiO_2 par la méthode LHPG. Des mesures de potentiel électrique ont également été effectuées sur d'autres matériaux comme LiNbO_3 pur et dopé au chrome et au magnésium, solidifiés par les méthodes Micro-Pulling down et LHPG [Uda, 1992] [Uda, 1993] [Koh, 2006]. Ce champ électrique est intrinsèque au matériau et peut résulter de la contribution de trois phénomènes [Tiller, 1991a]:

- Le pouvoir thermoélectrique du matériau agissant par l'effet Seebeck.
- Les contraintes thermiques dans le cristal qui génèrent un effet piézoélectrique.
- L'ionisation des espèces dans le liquide qui sont incorporées différemment pendant la croissance.

Tiller explique la formation d'un potentiel électrique dans ce dernier cas en prenant un exemple simple : la dissociation de l'eau en ions H^+ et OH^- lors du contact entre l'eau et la glace [Tiller, 1991b]. La configuration géométrique de mesure de potentiel est montrée à la figure V.1.1.a : un voltmètre mesure la différence de potentiel entre l'eau et la terre. Ce potentiel électrique est généré à cause de la différence entre les constantes d'équilibre de l'eau et de

la glace qui affecte le potentiel électrochimique des deux phases. En effet, les ions H^+ sont très mobiles et vont rapidement s'incorporer dans la glace alors que les ions OH^- vont plus s'accumuler à l'interface entre la glace et l'eau. Ainsi, la glace se charge positivement alors que l'eau se charge négativement (Figure V.1.1.b) générant un potentiel électrostatique (Figure V.1.1.c)

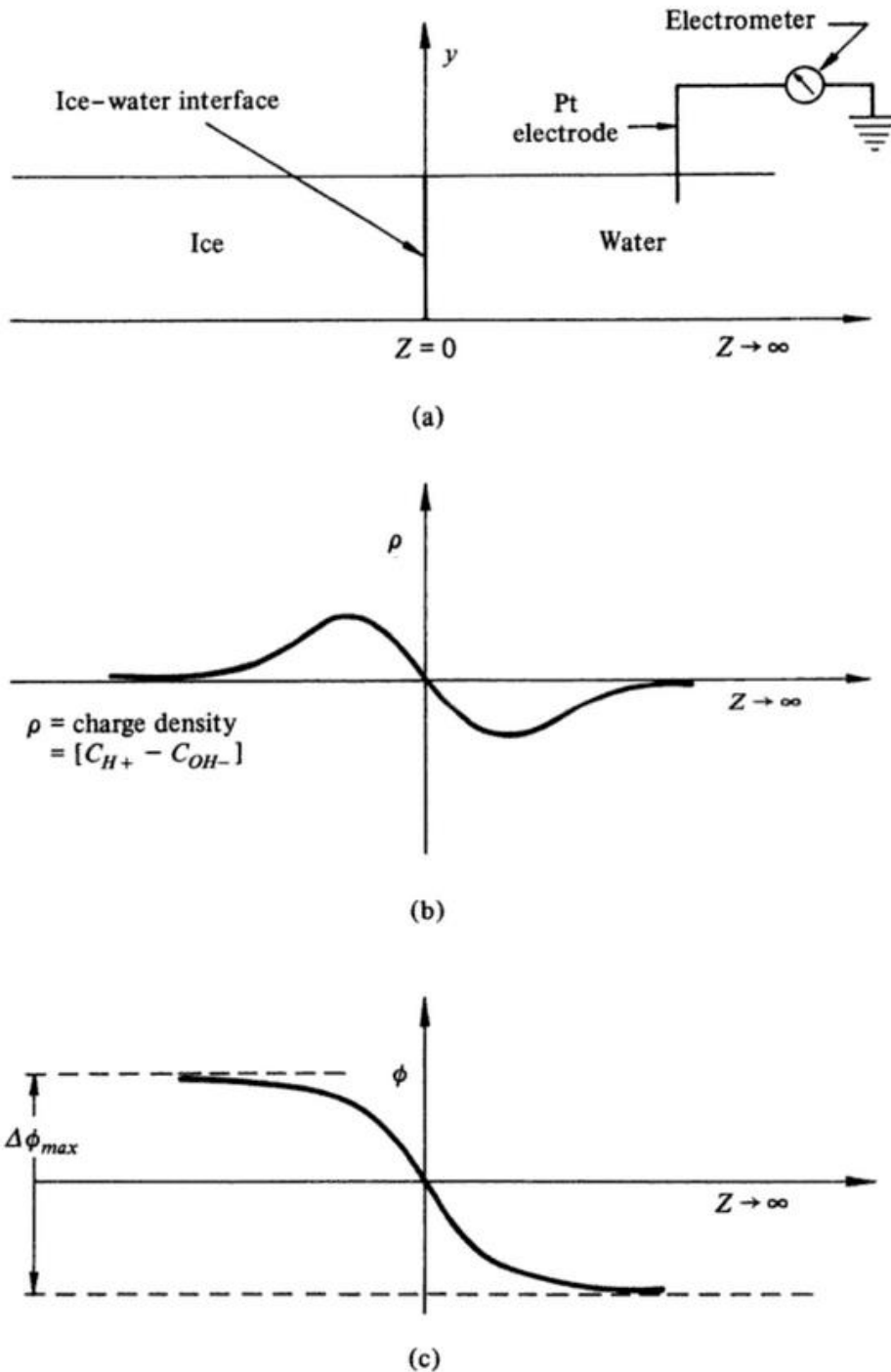


Figure V.1.1: a) Configuration géométrique de la mesure de potentiel b) Distribution des charges ρ à l'interface c) Distribution spatiale du potentiel électrostatique ϕ [Tiller, 1991b].

La figure V.1.2 décrit la technique LHPG adoptée pour les mesures de potentiel à l'interface de solidification. Cette méthode consiste à utiliser une source chauffante, dans ce cas un laser CO₂. Le faisceau du laser est focalisé au sommet du matériau à solidifier à l'aide de miroirs et permet de le fondre localement. Le germe est ensuite trempé dans la zone fondue et tiré vers le haut. Le dispositif de mesure de potentiel utilise deux électrodes, de Pt-10%Re enroulés autour du germe, espacées de 1 mm environ.

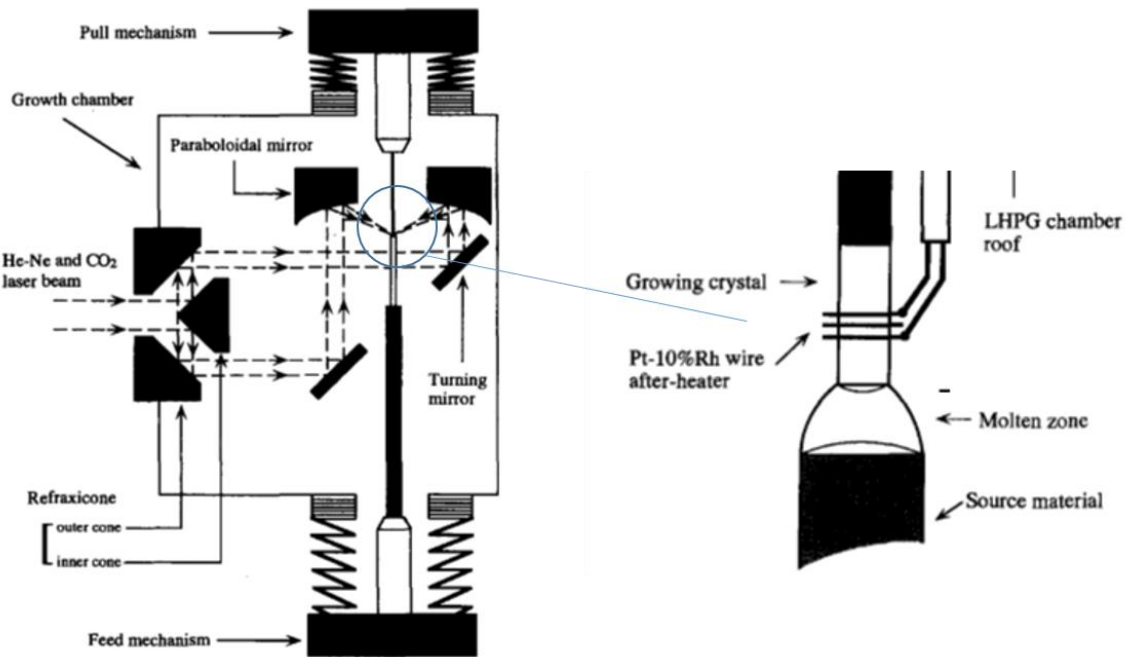


Figure V.1.2: Description du procédé LHPG et dispositif de mesure de potentiel électrique proche de l'interface de solidification [Uda, 1992].

À l'issue de ces expériences Uda et Tiller [Uda, 1992] ont observé que le champ électrique est principalement la conséquence de l'effet thermoélectrique. Ce champ électrique d'interface est relié aux importants gradients de température dans les procédés Micro-Pulling Down et LHPG. Le diamètre du cristal influe sur le gradient de température et donc sur le champ créé [Uda, 2004]. Ce champ électrique d'interface E qui s'applique au liquide s'exprime comme la somme des contributions de l'effet Seebeck E_t et de l'effet de séparation de charge à l'interface E_c , avec un total de charges de signe opposé dans la couche limite du liquide et dans le solide [Uda, 2004] :

$$E = E_t + E_c$$

Avec $E_t = -\alpha_L G_L$ et $E_c = \frac{\alpha_i V}{2\delta_c}$.

La couche limite δ_c reflète la distance à partir de laquelle le potentiel électrique s'amortit car le liquide devient chargé de façon homogène.

Koh et al. ont mené une étude détaillée de la force électromotrice générée pendant la croissance du composé congruent LiNbO_3 par la méthode micro-pulling down [Koh, 2006]. Ces auteurs ont étudié l'influence de la vitesse de croissance sur les deux contributions du champ électrique et proposé un mécanisme d'apparition de la force électromotrice (FEM) de croissance. Leur dispositif expérimental a permis de mesurer une différence de potentiel entre le liquide et le solide. Leurs travaux ont montré qu'à gradient de température constant la vitesse de solidification influence uniquement la FEM liée à la distribution des charges dans le liquide. La figure V.1.3 montre un phénomène d'hystérésis observé par Koh et al. qui résulte de la FEM de solidification $\Delta\phi$ [Koh, 2006].

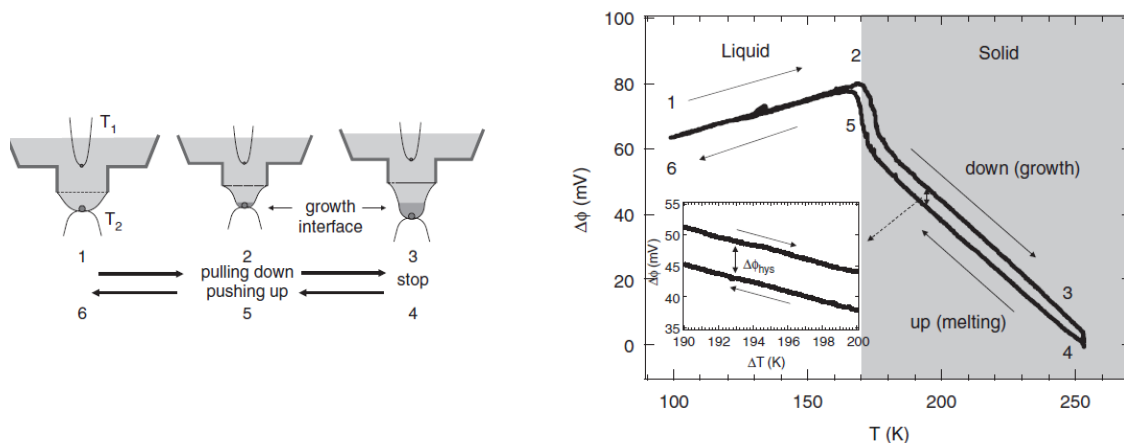


Figure V.1.3: Etapes de solidification et de fusion par micro-pulling down et évolution du potentiel électrique avec la température [Koh, 2006].

Koh et al. ont observé une augmentation du potentiel électrique quand la concentration en ions à l'interface augmente [Koh, 2006]. La concentration en ions s'accroît avec une augmentation de la vitesse de solidification car la couche limite de diffusion est plus petite. L'effet de la vitesse sur le potentiel électrique et sur le nombre total d'ions à l'interface est illustré à la figure V.1.4.

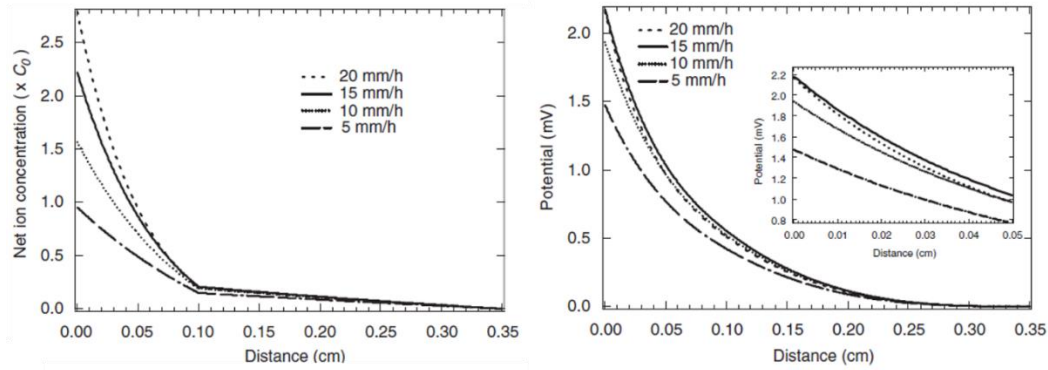


Figure V.1.4: Effet de la vitesse de solidification sur l'accumulation des ions à l'interface et sur le potentiel électrique [Koh, 2006].

1.2. Conséquences de ce champ électrique

Les conséquences de l'existence d'un champ électrique intrinsèque au matériau à l'interface de solidification sont nombreuses :

- Tiller a montré que le diagramme de phase est altéré par la présence de la FEM de cristallisation car elle affecte les potentiels chimiques des espèces j dans les phases liquide η_L^j et solide η_S^j :

$$\eta_L^j = \mu_{0L}^j + RT \ln(\gamma_L^j X_L^j) + N_A z_L^j e \phi_L$$

$$\eta_S^j = \mu_{0S}^j + RT \ln(\gamma_S^j X_S^j) + N_A z_S^j e \phi_S$$

La figure V.1.5 montre l'effet sur le diagramme de phase d'un système eutectique : la composition et la température eutectique sont décalées [Tiller, 1991a].

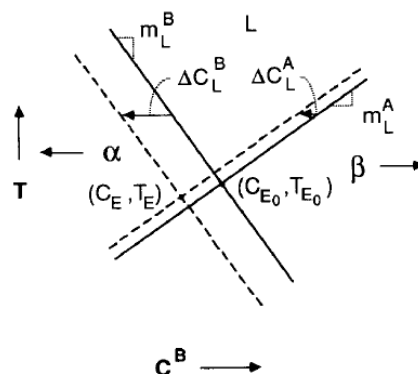


Figure V.1.5: Influence du champ électrique sur le diagramme de phase d'un eutectique, trait plein : sans influence du champ intrinsèque, pointillés : sous l'influence du champ [Tiller, 1991a].

- Tiller et al. ont observé un élargissement du diamètre du cristal avec un enrichissement latéral en soluté dans le cas de la solidification d'alliages à base de TiO_2 provoqué par un phénomène d'électrocapillarité [Tiller, 1991a] [Yen, 1992]. De plus, ces auteurs observent une discontinuité de la seconde phase pour des vitesses supérieures à 10^{-6}m.s^{-1} . La microstructure obtenue par ce phénomène est illustrée à la figure V.1.6. Des observations similaires ont été faites sur des échantillons obtenus par la méthode EFG et par la méthode LHPG (cf. chapitre V.§2.2.2). La figure V.1.7 montre une couche enrichie en Al_2O_3 (phase noire) sur les contours d'une plaque obtenue par la méthode EFG solidifiée à une vitesse de $5 \times 10^{-6}\text{m.s}^{-1}$.

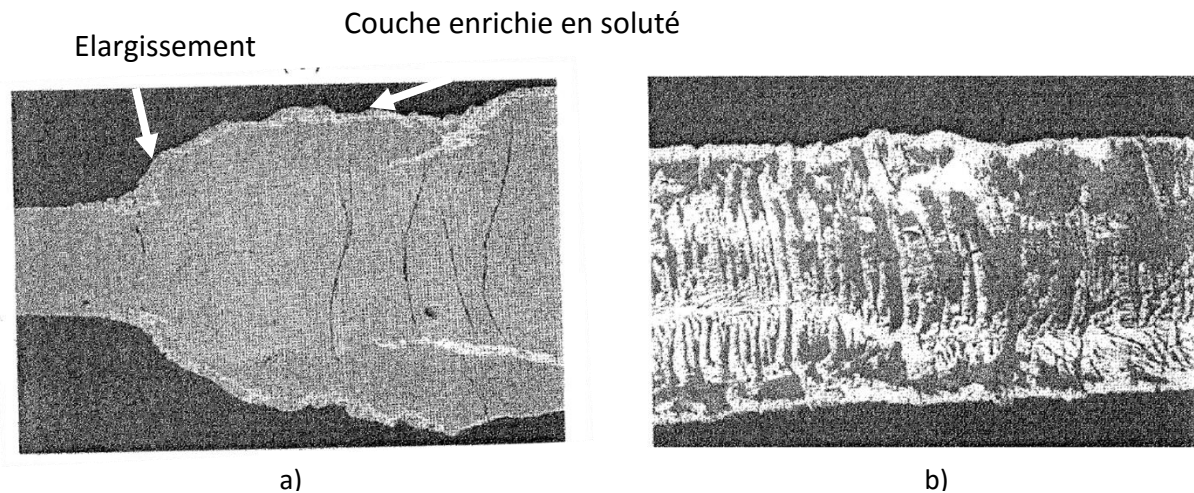


Figure V.1.6: Effet du champ électrique intrinsèque sur l'élargissement du cristal et sur la répartition des phases dans la microstructure eutectique TiO_2 -20% FeO , discontinuité de la phase blanche FeO [Yen, 1992].

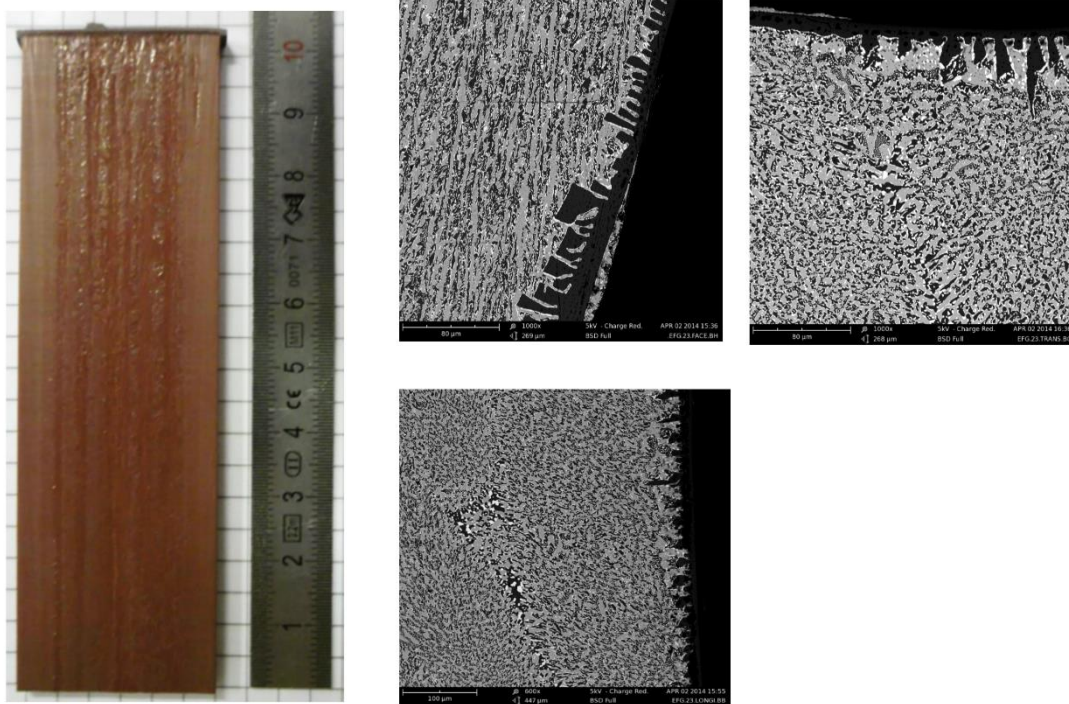


Figure V.1.7: Couche enrichie en Al_2O_3 sur une plaque d'alliage eutectique Al_2O_3 -YAG-ZrO₂:Y obtenue par la méthode EFG solidifiée à une vitesse de $5 \times 10^{-6} m.s^{-1}$.

- Il affecte la répartition des ions à l'interface de solidification en modifiant leurs coefficients de distribution. Uda, Tiller et Koh ont modélisé analytiquement et étudié l'effet de ce champ électrique sur la répartition des ions lors de solidification du composé congruent $LiNbO_3$ pur et dopé au chrome ou au magnésium [Tiller, 1993] [Uda, 1993][Koh, 2006] [Uda, 2004]. Le modèle en une dimension est écrit pour la croissance par le procédé micro-pulling down à une vitesse V [Uda, 2004]. Le référentiel choisi est relié à l'interface mobile. En présence de ce champ électrique, les flux de transport des espèces j sont modifiés en introduisant une vitesse effective pour chaque espèce dans le liquide et dans le solide :

$$J_L^j = -D_L^j \left(\frac{\partial C_L^j}{\partial z} \right)_i - V_{E_L}^j C_{L(i)}^j$$

$$J_S^j = -D_S^j \left(\frac{\partial C_S^j}{\partial z} \right)_i - V_{E_S}^j k_o C_{L(i)}^j$$

Les vitesses effectives $V_{E_L}^j$ dans le liquide et $V_{E_S}^j$ dans le solide pour l'espèce j s'expriment respectivement :

$$V_{E_L}^j = V - \frac{D_L^j z_L^j e (E_{cL} + E_{tL})}{k_B T}$$

$$V_{E_s}^j = V - \frac{D_s^j z_s^j e (E_{cs} + E_{ts})}{k_B T}$$

Si le coefficient de diffusion dans le solide est faible alors $V_{E_s}^j = V$.

Le coefficient de partage de l'espèce ionique j modifié par le champ électrique devient :

$$k_{E_0}^j = k_0^j \frac{V_{E_s}^j}{V_{E_L}^j}$$

Le coefficient de partage effectif devient :

$$k_E^j = \frac{k_{E_0}^j}{k_{E_0}^j + (1 - k_{E_0}^j) \exp\left[-\frac{V_{E_L}^j \delta_c}{D_L^j}\right]}$$

Une vitesse critique V^* existe pour chaque espèce. Lorsque la vitesse de croissance est égale à cette vitesse critique, la vitesse des ions dans le liquide devient nulle. On a alors :

$$V^* = \frac{D_L^j z_L^j e (E_{cL} + E_{tL})}{k_B T}$$

Pour des vitesses $V_{E_L}^j > V^*$, l'ion est repoussé de l'interface de solidification, la couche limite dans le liquide se trouve appauvrie en cette espèce ionique. Pour des vitesses inférieures, l'ion est attiré vers l'interface et s'y accumule.

1.3. Effet de champ électrique à l'interface de solidification de l'eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$

Dans le cadre d'une collaboration avec O. Benamara et K. Lebbou, des expériences similaires ont été effectuées lors de la solidification de l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ dans le dispositif LHPG disponible à l'ILM. Cet alliage à l'état fondu est un liquide ionique composé des ions Y^{3+} , Al^{3+} , Zr^{4+} , AlO^{2-} et O^{2-} (cf. chapitre II §1). Des fils de Pt-10%Rh ont été utilisés comme électrodes, à 1,5 mm environ l'une de l'autre. Les électrodes sont placées autour d'un germe eutectique de section carrée de côté 2 mm environ (figure V.1.8). La puissance fournie par le laser CO_2 est de 15 W.

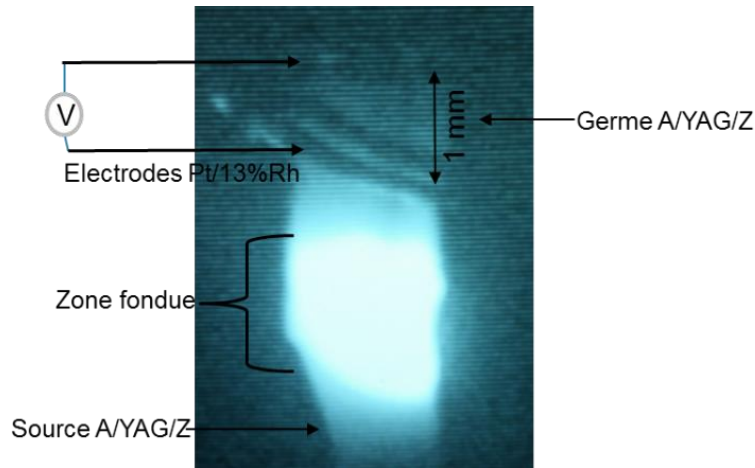


Figure V.1.8: Mesure du potentiel électrique généré proche de l'interface solide-liquide lors de la croissance de l'eutectique Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 :Y par la méthode LHPG.

Un diamètre constant a été maintenu au cours des expériences afin de ne pas faire varier le gradient de température. Des essais de fusion et de solidification ont été réalisés à plusieurs vitesses afin d'observer l'influence de la vitesse sur la force électromotrice. La figure V.1.9 représente la FEM mesurée en fonction de la distance entre les électrodes et le front de solidification. Les courbes en trait plein montrent les résultats des expériences de solidification -la zone fondue s'éloigne des électrodes- pour différentes vitesses. Les courbes en pointillés correspondent aux expériences de fusion. L'interface de solidification est à environ 10^{-3} m des électrodes au début de chaque expérience.

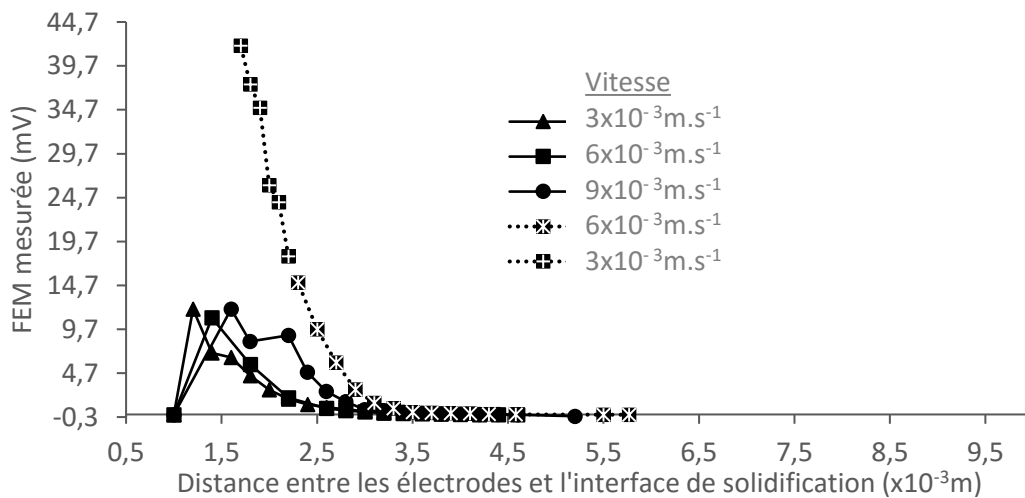


Figure V.1.9: Evolution de la FEM mesurée en fonction de la distance entre les électrodes et l'interface solide-liquide pour plusieurs vitesses de solidification et de fusion.

Des sauts de potentiels sont observés proche de l'interface de solidification. Par ailleurs, dans cette gamme de vitesse, il n'y a pas d'effet notable sur l'amplitude du potentiel. Néanmoins la vitesse de solidification modifie la longueur de décroissance du champ électrique. D'autre part, les FEM mesurées varient entre la fusion et la solidification pour une même vitesse de solidification, ce comportement fait penser au phénomène d'hystérésis introduit par Koh et al. [Koh, 2006]. Cet effet d'hystérésis est révélateur de la contribution du champ électrique induit par la séparation des charges à l'interface de solidification. Une autre expérience de mesure de FEM a été effectuée dans différentes conditions de croissance, avec une puissance de laser de 17 W. Dans un premier temps, l'évolution du potentiel électrique avec le temps est mesurée pour une vitesse nulle. Puis une solidification à une vitesse de $2,6 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$ est effectuée. Les résultats sont montrés sur la figure V.1.10. La FEM relaxe au repos probablement à cause d'un enrichissement ou d'un appauvrissement de l'interface en l'une des espèces ioniques [Uda, 2004].

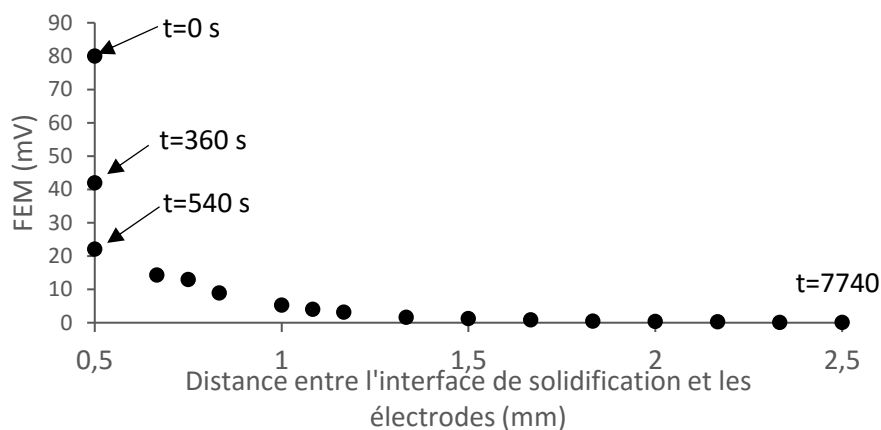


Figure V.1.10: Evolution de la FEM au repos puis lors de la solidification à une vitesse de $2,6 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$.

L'apparition d'un champ électrique qui dépend de la vitesse de croissance à l'interface de solidification indique qu'une espèce ionique ségrège. Ce constat est compatible avec l'hypothèse de discontinuité de la phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ (cf. chapitre III) et le modèle proposé pour la croissance de l'eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$ (cf. chapitre IV). En effet, la présence du champ électrique peut être éventuellement expliquée par l'accumulation des ions zirconium à l'interface.

2. Effet d'un champ électrique externe sur la solidification de l'alliage eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$

Ces expériences ont été inspirées par le fait que Uda et al. ont réussi à convertir une fusion incongruente en une fusion congruente du composé $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ [Uda, 2005] en imposant un champ électrique externe. Ce champ électrique externe a modifié le potentiel chimique des phases en équilibre.

2.1. Dispositif expérimental

Dans le cadre d'une collaboration avec P. Hicher et R. Haumont de l'équipe Synthèse, Propriétés et Modélisation des Matériaux de l'université Paris Sud, il a été possible d'effectuer des expériences sous champ électrique statique en solidifiant l'alliage eutectique ternaire dans un four à image. Le principe de fonctionnement du four à image est identique à celui du procédé LHPG, mais la source de chauffage est différente : le chauffage laser est remplacé par deux lampes de 1500 W. Ils ont ajouté un dispositif permettant de générer un champ électrique via un générateur haute tension (Spellman SL10, 10 mW). Des pointes sont placées à proximité de la zone de fusion de façon à appliquer la tension proche de l'interface de solidification [Hicher, 2015]. La figure V.2.1 illustre le dispositif mis en place et la simulation à l'aide de COMSOL® de la répartition du champ électrique dans la zone fondue.

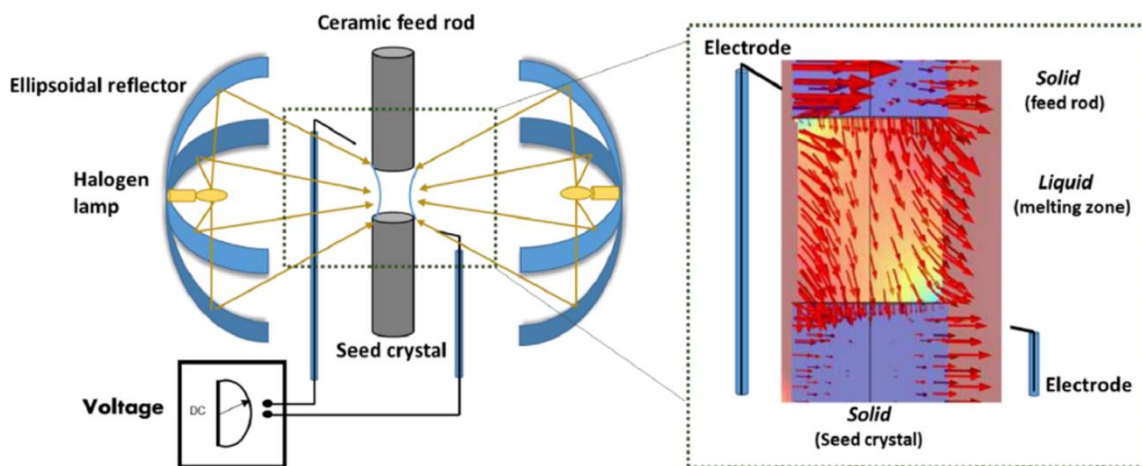


Figure V.2.1: Four à image équipé d'un dispositif de génération d'un champ électrique et simulation sous COMSOL® de la répartition du champ électrique dans la zone fondue [Hicher, 2015]

2.2. Influence du champ électrique sur la croissance eutectique

2.2.1. Effet sur la composition et la température de fusion

Après avoir solidifié un cristal à $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$, une expérience à vitesse nulle a permis de voir l'influence du champ électrique sur la zone fondue (Figure V.2.2). Cette expérience consiste à augmenter la tension appliquée à puissance de chauffage constante. Aucun effet n'est observé (Figure V.2.2.b.) tant que la tension appliquée est inférieure à 5 kV. La tension à 5 kV entraîne une solidification de la zone fondue (Figure V.2.2.c) qui devient totale après dix minutes d'attente (Figure V.2.2.d). Après solidification, sous champ, la puissance de chauffe est augmentée, de 70,3% à 90% de la gamme de chauffage, pour essayer de faire fondre le matériau. Néanmoins cela a été impossible. Ensuite, la tension est supprimée, le matériau ne fond plus à la puissance de chauffage initiale 70,3% mais il fond à une puissance plus élevée, 91,3%. D'autre part, cette expérience met en avant l'influence du champ électrique, d'une part sur la température de fusion et, d'autre part, sur la modification de la composition de l'alliage une fois que le champ a été appliqué puis annulé. Ces résultats confirment les résultats de Hicher et al. [Hicher, 2015]. Les images MEB de la microstructure de la zone encadrée en rouge sur la figure V.2.2 sont présentées sur la figure V.2.3. Elles montrent qu'il s'agit d'une couche de YAG (phase grise) puis de Al_2O_3 (phase noire) sans $\text{ZrO}_2:\text{Y}$ (Figure V.2.3.b).

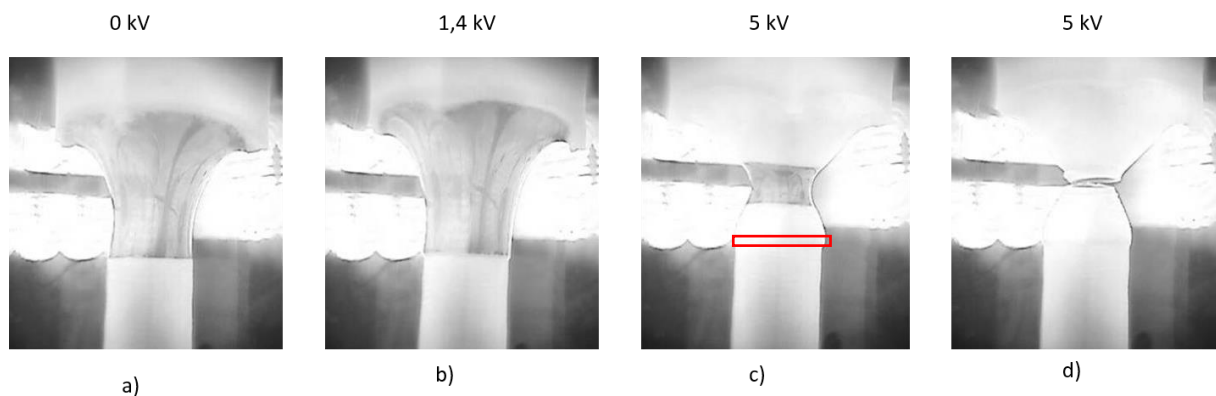


Figure V.2.2: Influence du champ électrique sur la température de fusion a) sans tension b) sous 1,4kV c) solidification partielle sous 5 kV, d) Solidification totale sous 5 kV après 10 minutes d'attente.

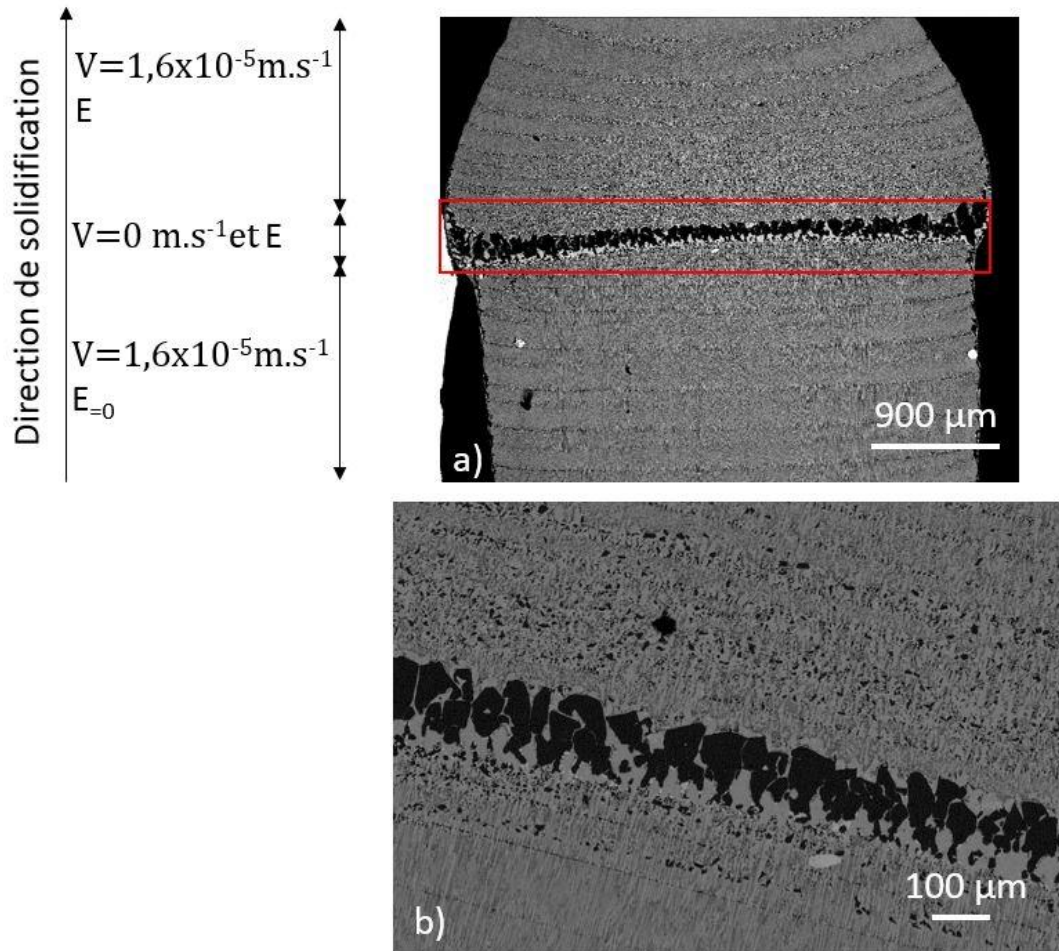


Figure V.2.3 : Effet du champ électrique sur la microstructure, a) la zone encadrée en rouge correspond à l'expérience à vitesse nulle b) Agrandissement sur la zone encadrée.

2.2.2. Effet du champ électrique sur la microstructure

Les échantillons ont été solidifiés avec et sans champ électrique à des vitesses de $2,8 \times 10^{-7} \text{m.s}^{-1}$, $5,5 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ et $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$ (Figure V.2.4). Les symboles (E) et ($E=0$) correspondent respectivement aux étapes de solidification avec et sans champ électrique.

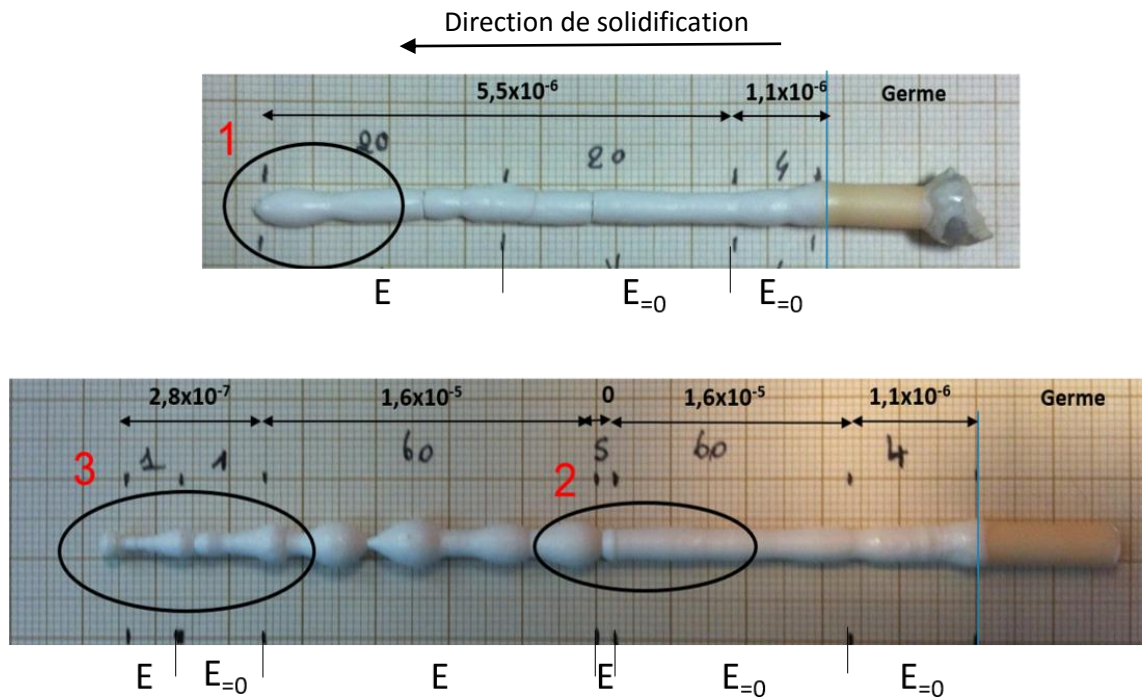


Figure V.2.4 : Echantillons solidifiés au four à image sans ($E=0$) et avec champ électrique (E) à plusieurs vitesses de solidification en m.s^{-1} , les zones 1,2 et 3 entourées en noir correspondent aux zones observées au MEB.

L'application d'un champ électrique entraîne une variation du diamètre. Les changements de diamètre dans la partie solidifiée à $2,8 \times 10^{-7} \text{m.s}^{-1}$ peuvent être liés à un problème d'alimentation en matière première mais pas pour les échantillons solidifiés à $5,5 \times 10^{-6} \text{m.s}^{-1}$ et $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$.

À cause de la conductivité électrique du liquide, la tension appliquée ne peut pas dépasser une valeur maximale autour de laquelle elle oscille. Une augmentation de la vitesse de solidification entraîne une augmentation de cette tension maximale applicable (tableau V). Elle entraîne une diminution de la couche limite δ_c et diminue les effets électrostatiques.

Tableau V: Tension maximale applicable en fonction de la vitesse de solidification

Vitesse de solidification ($m.s^{-1}$)	Tension maximale applicable en kV
$2,8 \times 10^{-7}$	$1 \pm 0,2$
$5,5 \times 10^{-6}$	$1,5 \pm 0,5$
$1,6 \times 10^{-5}$	$4,8 \pm 0,3$

La figure V.2.5 montre les images MEB de la zone 2. Les microstructures sont striées à cette vitesse. En l'absence de champ électrique, il y a des précipités de $ZrO_2:Y$ de $100 \mu m$ sur les bords de l'échantillon. L'effet Marangoni est la cause de ces stries périodiques, en effet le nombre de Marangoni à ce régime est 170 (cf. chapitre II), ce qui correspond à un régime périodique oscillant [Duffar, 2010]. Cependant, les stries n'apparaissent que pour de fortes vitesses, à cause du fort gradient de température et d'un effet solutal. Lorsqu'un champ électrique est appliqué, les stries se dédoublent avec un liseré de cristaux primaires d' Al_2O_3 (Figure V.2.5.c) qui apparaît en deuxième partie de la striation. Cette observation témoigne d'un changement de composition, probablement dû à un couplage entre la convection et le champ électrique qui perturbe la couche limite de ségrégation.

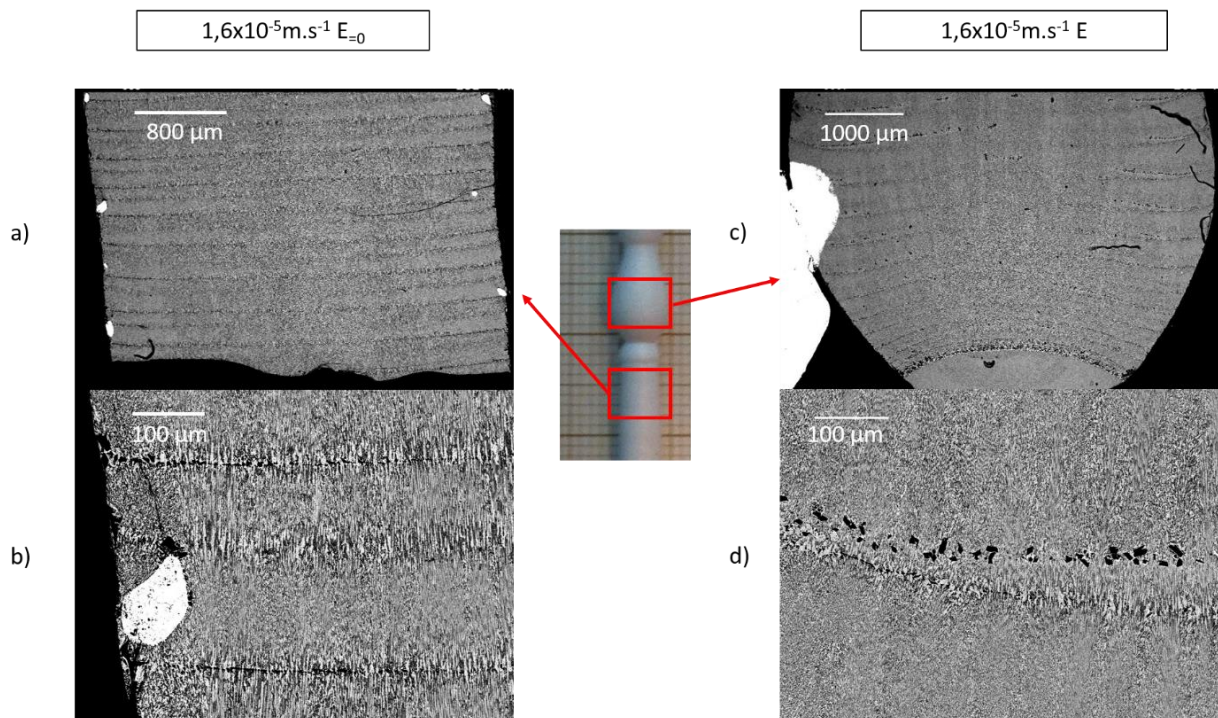


Figure V.2.5: Images MEB de la zone 2 a) Microstructure à une vitesse de $1,6 \times 10^{-5} m.s^{-1}$ sans champ électrique b) Agrandissement de la microstructure sans champ électrique, constituée de stries c) Microstructure à une vitesse de $1,6 \times 10^{-5} m.s^{-1}$ avec champ électrique d) Agrandissement de la microstructure avec champ électrique, dédoublement des stries.

La figure V.2.6 montre les images MEB de la zone 3. La ligne rouge correspond à la longueur tirée à laquelle on applique simultanément une variation de vitesse et de champ électrique. Il y'a re-fusion d'environ 1 mm puis la solidification reprend avec un changement de composition caractérisé par de gros cristaux de YAG (phase grise) et de Al_2O_3 (phase noire) et pas de $\text{ZrO}_2\text{:Y}$.

Uda et Tsubota ont étudié l'influence d'un champ électrique externe sur la répartition des ions magnésium lors de la solidification du $\text{LiNbO}_3\text{:Mn}$ par la méthode Micro-Pulling Down [Uda, 2010]. Ils ont considéré que l'application d'un champ électrique induit une force de Coulomb entre l'interface et les ions Mn^{4+} . Le champ électrique modifie la répartition et le transport des ions alors que la force de Coulomb entraîne un rejet ou une adsorption des ions. Le mouvement des ions varie selon que l'interface est chargée positivement ou négativement, suivant la direction d'application du champ électrique. Si l'interface est chargée négativement, l'adsorption des ions dépend de leur position par rapport à l'interface. Si l'interface est chargée négativement, les ions sont soit accumulés, soit éloignés de l'interface en fonction de la vitesse de solidification (figure V.2.7). Ce comportement selon la vitesse de solidification peut probablement expliquer qu'à faible vitesse de solidification, il n'y a pas d'effet observable du champ électrique sur la microstructure.

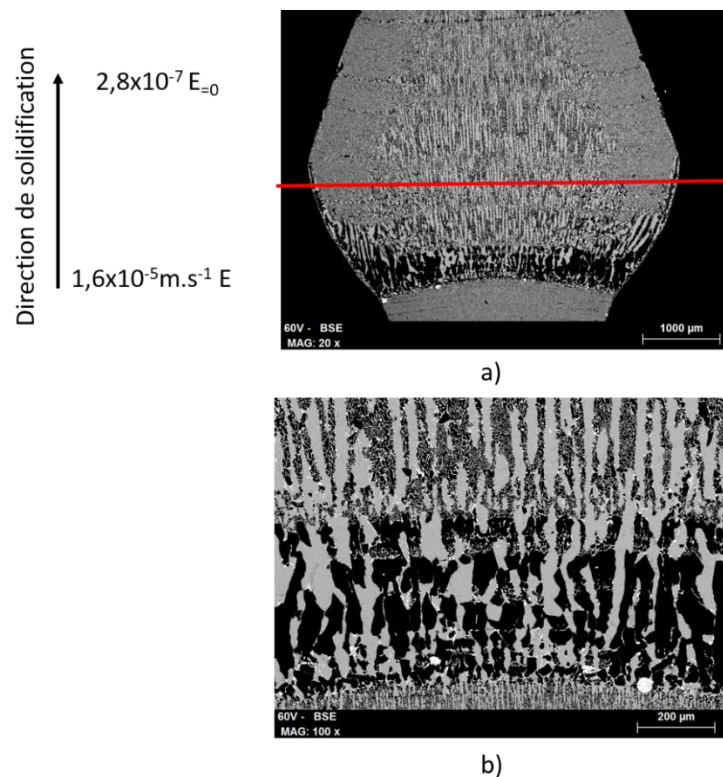


Figure V.2.6: Images MEB de la zone 3, a) Microstructure de la transition $1,6 \times 10^{-5} \text{m.s}^{-1}$ avec champ puis $2,8 \times 10^{-7} \text{m.s}^{-1}$, la ligne rouge correspond à la longueur tirée à laquelle on applique simultanément une variation de vitesse et de champ électrique. b) Agrandissement de la zone de transition.

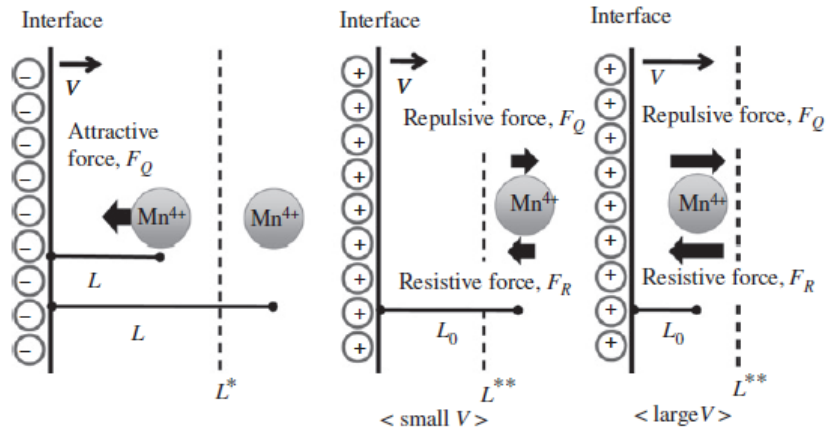


Figure V.2.7: Influence de la charge de l'interface et de la vitesse de solidification sur le mouvement des ions [Uda, 2010]

La microstructure obtenue dans la zone 1 de la figure V.2.8 exhibe de gros précipités de la phase $ZrO_2:Y$ de taille $100\ \mu m$ environ. La couche d'alumine en bord d'échantillon fait penser à l'observation d'une ségrégation radiale de soluté de Tiller et al. [Tiller, 1991a] (cf. §1).

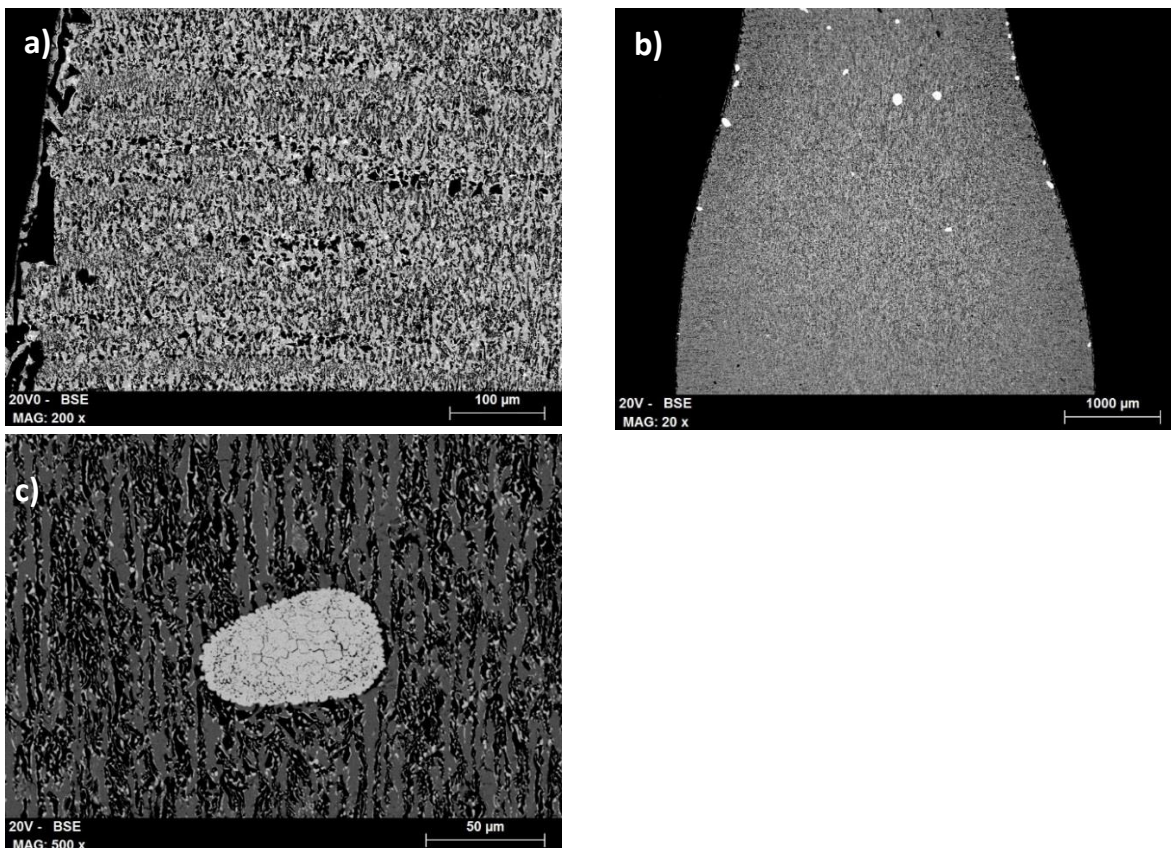


Figure V.2.8: Microstructure de la zone 1, a) Bord de l'échantillon avec couche d'alumine (phase noire), b) Distribution des précipités de $ZrO_2:Y$ (phase blanche) c) Agrandissement sur un précipité de $ZrO_2:Y$.

Le champ électrique semble avoir un effet sur la précipitation exagérée de la phase $\text{ZrO}_2:\text{Y}$. Ces résultats confirment le couplage entre la couche limite, la convection et le champ électrique.

3. Conclusion

L'existence d'une force électromotrice à l'interface solide-liquide qui varie en fonction de la vitesse de solidification de l'eutectique ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2:\text{Y}$ par la méthode LHPG suggère la ségrégation ionique d'un élément et conforte les observations et le modèle physico-chimique proposé au chapitre IV qui se base sur une accumulation d'ions attribuée au zirconium.

L'effet d'un champ électrique sur l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2:\text{Y}$ est constaté sur les changements de température de fusion et de composition du solide déposé à ce moment-là. Cette tension électrique appliquée a un effet à forte vitesse sur la microstructure et notamment sur la présence de gros précipités de la phase $\text{ZrO}_2:\text{Y}$. Toutes ces observations semblent indiquer un couplage complexe entre la ségrégation des espèces ioniques, la convection et le champ électrique. Elles ouvrent des perspectives quant au contrôle du transport des ions lors de la solidification de cet alliage et, peut-être, la maîtrise de la stabilité de l'interface et la modification de la structure.

Conclusions

Dans cette thèse, nous avons essayé de mieux comprendre les spécificités de la croissance eutectique de l'alliage $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-YAG-ZrO}_2\text{:Y}$. Nos travaux se basent sur deux approches, expérimentale et numérique, afin de comprendre deux aspects inhérents à la morphologie de cet alliage :

- La microstructure Chinese Script constituée de lamelles irrégulières enchevêtrées des phases majoritaires corindon et YAG et d'une troisième phase $\text{ZrO}_2\text{:Y}$. Compte-tenu de son potentiel pour les applications thermomécaniques, l'attention est portée essentiellement sur cette microstructure.
- L'apparition des colonies dans la microstructure, qui résultent d'une déstabilisation de l'interface de solidification en présence d'une impureté. Elles sont à éviter car elles influent négativement sur les propriétés d'usage du matériau.

Les données bibliographiques, les analyses chimiques et les analyses thermiques différentielles sur les matières premières utilisées au cours du projet ont montré la difficulté d'avoir une composition bien contrôlée et donc de se situer exactement au point eutectique.

Trois procédés d'élaboration ont été mis en œuvre dans le cadre du projet : EFG, Bridgman et Micro-Pulling Down, afin d'explorer une large gamme de conditions de croissance (gradients de température et vitesses de solidification). Une modélisation des trois procédés par éléments finis avec le logiciel commercial COMSOL a permis une connaissance de ces conditions, nécessaire à l'étude de leur impact sur la microstructure obtenue et des mécanismes de croissance. Notamment, la répartition du soluté, les champs de température et les vitesses du fluide ont été analysés en détail. Ces simulations ont permis l'extraction des conditions de tirage pour les trois procédés. Le procédé Bridgman présente un inconvénient car il ne permet pas de contrôler précisément le gradient de température et la vitesse de solidification, qui évoluent tout au long de la croissance.

Les caractérisations microstructurales, en s'appuyant sur les travaux de simulation, ont permis d'établir des similarités avec la croissance eutectique des métaux :

- Cet alliage suit la loi de Jackson et Hunt : dans la gamme de gradients de température balayée le procédé de solidification n'a pas d'influence, seule intervient la vitesse de croissance.
- Une déstabilisation de l'interface, de type Mullins-Sekerka peut survenir, avec un rapport gradient/vitesse critique, en-dessous duquel des colonies apparaissent.

- La transition microstructurale Chinese Script/Geometrical Pattern a été étudiée et des hypothèses ont été proposées pour l'expliquer : inhomogénéité de la composition en $ZrO_2:Y$ ou anisotropie thermique de la phase Al_2O_3 qui entraîne une rotation de cette phase pour faciliter les dégagements de chaleur à grande vitesse.
- Enfin la micro-tomographie 3D a montré que la structure eutectique est constituée de deux phases Al_2O_3 et YAG monocristallines, continues et entrelacées, et d'une dispersion de $ZrO_2:Y$.

Un modèle physico-chimique simple, inspiré des modèles existants sur la croissance eutectique des métaux, est proposé pour expliquer la formation de cette microstructure et la déstabilisation du front de solidification. Ce modèle, basé sur la discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$, est comparé aux observations expérimentales. Toutefois, l'hypothèse de difficulté de germination de cette phase, qui pourrait expliquer cette discontinuité, reste discutable et en tout cas l'origine en reste inconnue. Cela a permis de limiter l'étude de la croissance eutectique de l'alliage Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ à celle de l'eutectique binaire irrégulier Al_2O_3 -YAG. Elle montre que la compréhension de la croissance eutectique des métaux s'applique bien à celle des eutectiques céramiques. D'autre part, la phase Al_2O_3 fait office de phase non facettée alors que tout porte à croire qu'elle l'est. Malgré les approximations sur les propriétés physiques, l'influence des paramètres du procédé sur la taille de la microstructure peut être prédite de façon satisfaisante.

L'hypothèse de discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$, et donc de rejet de Zr^{4+} à l'interface de solidification, permet aussi d'expliquer la raison de l'apparition des colonies. La déstabilisation d'interface s'applique à la croissance des céramiques eutectiques et le critère de surfusion constitutionnelle décrit bien, quantitativement, les observations expérimentales.

L'existence d'une force électromotrice à l'interface solide-liquide, qui varie en fonction de la vitesse de solidification de l'eutectique ternaire Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ par la méthode LHPG, suggère la ségrégation ionique d'un élément. Cela conforte les observations et le modèle physico-chimique basé sur une accumulation d'ions à l'interface, attribuée au zirconium. L'effet d'un champ électrique sur l'alliage Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ est avéré par les changements de température de fusion et de composition du solide déposé à ce moment-là. Cette tension électrique externe a un effet sur la microstructure à forte vitesse de croissance et notamment sur la présence de gros précipités de la phase $ZrO_2:Y$. Toutes ces observations semblent indiquer un couplage complexe entre la ségrégation des espèces ioniques, la convection et le champ électrique. Elles ouvrent des perspectives quant au contrôle du transport des ions lors de la solidification de cet alliage et, peut-être, une action sur la stabilité de l'interface et la microstructure.

A l'issue de ce travail, les perspectives sont nombreuses :

- Il est nécessaire de mesurer les propriétés physiques inconnues telles que la diffusion des espèces dans le liquide ou la viscosité. Cela améliorerait la précision de la modélisation de la solidification dans les procédés et permettrait une meilleure validation du modèle de croissance proposé.
- Sur le plan de la compréhension de cette croissance, il faut confirmer la discontinuité de la phase $ZrO_2:Y$. Par exemple avec un instrument de micro-tomographie à plus haute résolution, comme disponible à l'ESRF où le laboratoire SIMAP a de nombreuses collaborations ou l'utilisation du couplage FIB et MEB.
- Cette discontinuité doit avoir une origine. Il serait intéressant de confirmer l'hypothèse de difficulté de la germination de la phase $ZrO_2:Y$ avec des expériences de gouttes posées : il serait envisageable d'utiliser comme substrat des monocristaux d' Al_2O_3 de diverses orientations cristallines sur lesquels des gouttes d'eutectique Al_2O_3 -YAG- $ZrO_2:Y$ seraient posées puis refroidies. On pourrait aussi utiliser des substrats d'eutectique Al_2O_3 -YAG. Des métallographies pourraient alors montrer à quel moment apparaissent les phases de $ZrO_2:Y$.
- Dans un but de généralisation, il faudrait ensuite vérifier que le modèle de Jackson et Hunt s'applique aussi à la croissance d'autres céramiques eutectiques ternaires telles que les eutectiques Al_2O_3 - $Er_3Al_5O_{12}$ - $ZrO_2:Y$ et Al_2O_3 - $MgAl_2O_4$ - ZrO_2 où une discontinuité de la zirconie a également été observée [Zhai, 2016].
- Une étude expérimentale et numérique plus approfondie des effets du champ électrique permettrait de définir les conditions de gradient, vitesse de croissance et champ pour lesquelles un effet sur la microstructure et la stabilité de l'interface est observable.
- Il serait ensuite naturel d'essayer de mieux comprendre comment cet effet agit. Cela nécessitera l'étude du comportement des espèces ioniques, dans le liquide et à l'interface, en présence de champ électrique et de solidification. Il s'agit d'un domaine très peu étudié, en dehors des travaux de l'équipe d'Uda, et toute la physique, complexe, de ces interactions reste à élucider.

Références bibliographiques :

A

[Andersson, 2002] J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P.F. Shi, and B. Sundman, *Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science*, Calphad, **26** (2002) 273-312.

[Accary, 2014] M. Accary et al., *Chimie et transports*, EDP Sciences, ISBN : 978-2-7598-1075-8, 2014.

[Akamatsu, 2004] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, G. Faivre, *Experimental evidence for a zigzag bifurcation in bulk lamellar eutectic growth*, *Phy. Rev. Lett.* **93** (2004) 175701.

[Akamatsu, 2006] S. Akamatsu, S. Bottin-Rousseau, G. Faivre, *Stability of lamellar eutectic growth in thick samples*, *Phil. Mag.* **86** (2006) 3703-3715.

[Akamatsu, 2016] S. Akamatsu and M. Plapp, *Eutectic and Peritectic solidification patterns*, *Curr. Opin. Solid State and Mat. Sci.* **20** (2016) 46-54.

B

[Benamara, 2016] O. Benamara, K. Lebbou, Communications personnelles 2013-2016.

[Boldt, 1994] C. Boldt, *Directional solidification of the alumina-zirconia ceramic eutectic system*, MS thesis, Iowa State University, 1994.

[Bolte, 2006] S. Bolte, F.P. Cordelières, *A guided tour into subcellular colocalization analysis in light microscopy*, *J. Microsc.* **224** (2006) 213-232.

[Borodin, 1987] V.A. Borodin, A.G. Reznikov, M.Y. Starostin, T.A. Steriopolo, V.A. Tatarchenko, L.I. Chernyshova and T.N. Yalovets, *Growth of Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) eutectic composite by Stepanov technique*, *J. Cryst. Growth* **82** (1987) 177-181.

[Boulos, 2012] V. Boulos, L. Salvo, V. Fristot, P. Lhuissier, D. Houzet, *Investigating performance variations of an optimized GPU-ported granulometry algorithm*, 18th International European Conference on Parallel and Distributed Computing, Rhodes Island, Greece (2012).

[Bourban, 1997] S. Bourban, N. Karapatis, H. Hofmann and W. Kurz, *Solidification microstructure of laser remelted Al_2O_3 - ZrO_2 eutectic*, Acta mater. **45** (1997) 5069-5075.

[Brandon, 1996] S. Brandon, D. Gazit, A. Horowitz, *Interface shapes and thermal fields during the gradient solidification method growth of sapphire single crystals*, J. Cryst. Growth **167** (1996) 190-207.

[Burden, 1974] M.H. Burden and J.D. Hunt, *Cellular and dendritic growth I*, J. Cryst. Growth **22** (1974) 99-108.

C

[Carroz, 2015] L. Carroz and T. Duffar, *Working point of the EFG process*, Crys. Res. Tech. **50** (2015) 473-481.

[Carroz, 2016] L. Carroz, Thèse de l'université de Grenoble-Alpes, en cours, prévue pour 2016.

[Calderon, 2002] J.M. Calderon Moreno, M. Yoshimura, *Rapidly solidified eutectic composites in the system Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 : ternary regions in the subsolidus diagram*, Solid State Ionics **154-155** (2002) 311-317.

[Calderon, 2005] J.M. Calderon-Moreno and M. Yoshimura, *Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG)- ZrO_2 ternary composite rapidly solidified from the eutectic melt*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1365-1368.

[Cicka, 2006] R. Cicka, V. Trnovcova, M. Yu, Starostin, O. Bosak, *Microstructure and electrical properties of near-eutectic alumina-zirconia composites*, J. Optoelectronics Adv. Mat. **8** (2006) 1460-1465.

[Cline, 1969] H.E. Cline and J.D. Livingston, Trans. AIME **245** (1969) 1987-

[Crocker, 1971] M.N. Crocker, R.S. Fidler and R.W. Smith, *The cellular growth of Bi-Pb₂Bi eutectic*, J. Cryst. Growth **11** (1971) 121-130.

[Crocker, 1973] M.N. Crocker, R.S. Fidler and R.W. Smith, *The characterization of eutectic structures*, Proc. Roy. Soc. Lond A **335** (1973) 15-37.

[Crocker, 1975] M.N. Crocker, D. Baragar and R.W. Smith, *Anomalous eutectic growth*, J. Cryst. Growth **30** (1975) 198-212.

D

- [DeWilde, 2005] J. De Wilde, E. Nagels, F. Lemoisson, L. Froyen, *Unconstrained growth along a ternary eutectic solidification path in Al–Cu–Ag: Preparation of a MAXUS sounding rocket experiment*, Mat. Sci. and Eng. **A 413–414** (2005) 514–520.
- [Dickey, 1999] E.C. Dickey, C.S. Frazer, T.R. Watkins and C.R. Hubbard, *Residual stresses in high-temperature ceramic eutectics*, J.Eur. Ceram. Soc. **19** (1999) 2503-2509.
- [Duffar, 2010] T. Duffar, *Crystal growth processes based on capillarity*, Wiley, ISBN 978-0-470-71244-3, 2010, 413-464.

E

- [Echigoya, 1986] J. Echigoya, Y. Takabayashi, H. Suto, M. Ishigame, *Structure and crystallography of directionally solidified Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 eutectic by the floating zone melting method*, J. Mat. Science Letters **5** (1986) 150-152.
- [Echigoya, 2005] J. Echigoya, *Structure of interface in directionally solidified oxide eutectic systems*, J. Am. Ceram. Soc. **25** (2005) 1381-1387.
- [Elliot, 1977] R. Elliot, *Eutectic solidification*, International Metals Review, **22** (1977) 161-186.
- [Elliot, 1983] R. Elliot, *Eutectic solidification Processing: crystalline and glassy alloys*, British Butterworths&co, ISBN 0-408-10714-6, 1983.
- [Epelbaum, 1999] B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki, Y. Waku, *Microstructure of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ eutectic fibers grown by μ -PD method*, J. Cryst. Growth **198/199** (1999) 471-475.
- [Ester, 2011] F.J. Ester, A. Larrea, R.I. Merino, *Processing and microstructural study of laser remelted Al_2O_3 -YSZ-YAG eutectic plates*, J. Eur. Ceram. Soc. **31** (2011) 1257-1268.

F

- [Fabrighnaya, 2004] O. Fabrighnaya, F. Aldinger, *Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3* , Z. Mettalkd. **95** (2004) 27-39.

[Farmer, 1995] S.C. Farmer, A. Sayir, P.O. Dickerson, S.L. Draper, *Microstructural stability and strength retention in directionally solidified Al₂O₃-YAG eutectic fiber*, Ceram. Eng. and Sci. Proc. **16** (1995) 969-976.

[Farmer, 2000] S.C. Farmer, A. Sayir, *Crystallography of alumina-YAG eutectic*, Ceram. Eng. and Sci. Proc. **21** (2000) 125-131.

[Fidler, 1972] R.S. Fidler, M.N. Crocker and R.W. Smith, *The thermodynamics and morphologies of eutectics containing compound phases*, J. Cryst. Growth **13/14** (1972) 739-746.

[Fisher, 1980] D.J. Fisher and W. Kurz, *A theory of branching limited growth of irregular eutectics*, Acta Metall. **28** (1980) 777-794.

[Frazer, 2001] C.S. Frazer, E.C. Dickey, A. Sayir, *Crystallographic texture and orientation variants in Al₂O₃/Y₃Al₅O₁₂ directionally solidified eutectic crystals*, J. Cryst. Growth **233** (2001) 187-195.

[Fu, 2013] X-S. Fu, G-Q Chen, Y-F. Zu, J-T. Luo, W-L. Zhou, *Microstructures refinement of melt-grown Al₂O₃/YAG/ZrO₂ eutectic bulk*, Ceram. Int. **39** (2013) 7445-7452.

G

[Ginibre, 1997] M. Ginibre, S. Akamatsu, G. Faivre, *Experimental determination of the stability diagram of a lamellar eutectic growth front*, Phys. Rev. E **56** (1997) 780-796.

[Gnesin, 1995] B.A. Gnesin and M. Yu. Starostin, *Textures of phases in Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) eutectic composites*, Textures and Microstructures **25** (1995) 25-32.

H

[Hallstedt, 1993] B. Hallstedt, *Thermodynamic calculation of some subsystems in the Al-Ca-Mg-Si-O system*, J. Phase Equilibria **14** (1993) 662-675.

[Han, 2000] S.H. Han and R. Trivedi, *Banded Microstructure formation in off-eutectic alloys*, Metallurgical and Materials Trans. 31A (2000) 1819-1831.

- [Hasegawa, 1999] K. Hasegawa, A. Yoshikawa, S.D. Durbin, B.M. Epelbaum, T. Fukuda and Y. Waku, *Microstructure and high temperature mechanical properties of sapphire/R-Al-O (R=Y, Gd, Er, Ho, Dy) eutectic fibers grown by micro-pulling down method*, J. Korean Assoc. Cryst. Growth **9** (1999) 432-436.
- [Hay, 1990] R.S. Hay and L.E. Matson, *Alumina/Yttrium garnet crystallographic orientation relationships and interphase boundaries: observations and interpretation by geometric criteria*, Acta Metal. Mater **39** (1990) 1981-1994.
- [Hecht, 2004] U. Hecht, L. Gránásy, T. Pusztai, B. Böttger, M. Apel, V. Witusiewicz, L. Ratke, J. De Wilde, L. Froyen, D. Camel, B. Drevet, G. Faivre, S.G. Fries, B. Legendre, S. Rex, *Multiphase solidification in multicomponents alloys*, Mat. Science Eng. R **46** (2004) 1-49.
- [Hecht, 2012] U. Hecht, V. Witusiewicz and A. Drevermann, *Coupled growth of Al-Al₂Cu eutectics in Al-Cu-Ag alloys*, Mat. Science Eng. IOP Conf. Series **27** (2012) 012029.
- [Hillert, 2001] M. Hillert, *The compound energy formalism*, J. Alloys Comp. **320** (2001) 161-176.
- [Himemiya, 1999a] T. Himemiya and T. Umeda, *Three-phase planar eutectic growth models for a ternary eutectic*, Mat. Trans., JIM **40** (1999) 665-674.
- [Himemiya, 1999b] T. Himemiya, *Growth models of two-phase eutectic cell in a ternary eutectic system: a phase selection map*, Mat. Trans., JIM **40** (1999) 675-684.
- [Himemiya, 2000] T. Himemiya, *Extension of cellular/dendritic eutectic growth model to off-monovariant rang: phase selection map of a ternary eutectic alloy*, Mat. Trans., JIM **41** (2000) 437-443.
- [Hicher, 2015] P. Hicher, R. Haumont, R. Saint-Martin, X. Mininger, P. Berthet, A. Revcolevschi *Experimental evidence that a high electric field acts as an efficient external parameter during crystalline growth of bulk oxide*, J. Cryst. Growth **409** (2015) 23-26.
- [Hulse, 1974] C.O Hulse and J.A. Batt, *The effect of eutectic microstructures on the mechanical properties of ceramic oxides*, Report N9108003-10, United Aircraft corp. May 1974.
- [Hunt, 1966] J.D. Hunt and K.A. Jackson, *Binary eutectic solidification*, Trans. Metall. Soc. Aime **236** (1966) 843-852.

[Jackson, 1958] K.A. Jackson, *Liquid metals and solidification*, Cleveland, Ohio, American Society for metals, Cleveland, Ohio **174** (1958) 174-186.

[Jackson, 1966] K.A. Jackson and J.D. Hunt, *Lamellar and rod eutectic growth*, Trans. Metal. AIME **236** (1966) 1129-1142.

K

[Karma, 1996] A. Karma and A. Sarkissian, *Morphological instabilities of lamellar eutectics*, Metall. Mat. Trans. A **27** (1996) 635-656.

[Kerr, 1967] H.W. Kerr and W.C. Winegard, *Eutectic solidification*, Int. Conf. Crystal Growth, Pergamon, N.Y. 1967.

[Koh, 2006] S. Koh, S. Uda, M. Nishida, X. Huang, *Study of the mechanism of crystallization of the electromotive force during growth of congruent LiNbO₃ using a micro-pulling-down method*, J. Cryst. Growth **297** (2006) 247-258.

[Kurz, 1998] W. Kurz and D.J. Fisher, *Fundamentals of solidification*, Trans Tech Publication, Fourth revised edition, 1998.

[Kraft, 1963] R.W. Kraft, Trans. Metall. Soc. AIME **227** (1963) 393

[Kroupa, 2013] A. Kroupa, *Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method- Development of thermodynamic databases*, Comp. Mat. Sc. **66** (2013) 3-13.

L

[Lakiza, 1989] S.N. Lakiza, *Directional solidification of eutectics: new prospects for refractory oxide ceramics (review)*, Translated from Poroshkovaya Metallurgiya **320** (1989) 58-69.

[Lakiza, 1994a] S.N. Lakiza, L.M. Lopato, L.V. Nazarenko, Z.A. Zaiseva, *The liquidus surface of Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃ phase diagram*, Powder Met. and Metal Ceram. **33** (1994) 595-598.

[Lakiza, 1994b] S.N. Lakiza, L.M. Lopato and A. V. Shevchenko, *Interactions in the Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃*, Powder Met. and Metal Ceram. **33** (1994) 9-10.

- [Lakiza, 1995] S.N. Lakiza, L.M. Lopato and V.P. Smirnov, *Solidus surface and phase equilibria during the solidification of alloys in the Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 system*, Powder Met. and Metal Ceram. **34** (1995) 64-68.
- [Lakiza, 1997] S.N. Lakiza and L.M. Lopato, *Stable and metastable phase relations in the system Alumina-Zirconia-Yttria*, J. Am. Ceram. Soc. **80** (1997) 893-902.
- [Lakiza, 2006a] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, F. Aldinger, *On the phase relations in the ZrO_2 - $YO_{1.5}$ - $AlO_{1.5}$ system*, J. Alloys Comp., **420** (2006) 237-245.
- [Lakiza, 2006b] S. Lakiza, O. Fabrichnaya, Ch. Wang, M. Zinkevich. F. Aldinger, *Phase diagram of the ZrO_2 - Gd_2O_3 - Al_2O_3 system*, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 233-246.
- [Larrea, 2005] A. Larrea, V.M. Orera, R.I. Merino, J.I. Peña, *Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 -YSZ and Al_2O_3 -YAG directionally solidified eutectic plates*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1419-1429.
- [Lee, 2001a] J.H. Lee, A. Yoshikawa, H. Kaiden, K. Lebbou, T. Fukuda, D.H. Yoon, Y. Waku, *Microstructure of Y_2O_3 doped Al_2O_3 / ZrO_2 eutectic fibers grown by the micro-pulling down method*, J. Cryst. Growth **231** (2001) 179-185.
- [Lee, 2001b] J.H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Y. Waku, *Growth and characterization of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 ternary eutectic fibers*, J. Cryst. Growth **231** (2001) 115-120.
- [Lee, 2001c] J.H. Lee, A. Yoshikawa, S. Durbin, D.H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *Microstructure of Al_2O_3 / ZrO_2 eutectic fibers grown by the micro-pulling down method*, J. Cryst. Growth **222** (2001) 791-796.
- [Lee, 2005] J.H. Lee, A. Yoshikawa, Y. Murayama, Y. Waku, S. Hanada, T. Fukuda, *Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 ternary eutectic materials*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1411-1417.
- [Li, 2004] M. Li and K. Kuribayashi, *Growth kinetics of highly undercooled Al_2O_3 melts*, J. Appl. Phys. **95** (2004) 2342-2347.
- [Londaitzbehere, 2016] L. Londaitzbéhère, Thèse de l'université Paris Est, en cours, prévue pour 2016.

M

- [Ma, 2016] W. Ma, J. Zhang, H. Su, Q. Ren, B. Yao, L. Liu, H. Fu, *Microstructure transformation from irregular eutectic to complex regular eutectic in directionally solidified $Al_2O_3/GdAlO_3/ZrO_2$ ceramics by laser floating zone melting*, J. Eur. Ceram. Soc. **36** (2016) 1447-1454.
- [Magnin, 1987] P. Magnin and W. Kurz, *An analytical model of irregular eutectic growth and its application to Fe-C*, Acta metall. **35** (1987) 1119-1128.
- [Magnin, 1991] P. Magnin, J.T. Mason and R. Trivedi, *Growth of irregular eutectics and the Al-Si system*, Acta metal. Mater. **39** (1991) 469-480.
- [Mah, 2008] T. Mah, T.A. Parthasarathy, M.D. Petry and L.E. Matson, *Processing, microstructure and properties of $Al_2O_3-Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) eutectic fibers*, Proceedings of the 17th annual conference on Composites and Advanced ceramic materials, Part 1 of 2: Ceram. Eng. Science Proceedings, **14** (2008) 622-638.
- [Matson, 1999] L.E. Matson et N. Hecht, *Microstructural stability and mechanical properties of directionally solidified Alumina/YAG eutectic monofilaments*, J. Eur. Ceram. Soc **19** (1999) 2487-2501.
- [Mazerolles, 1986] L. Mazerolles, D. Michel and R. Portier, *Interfaces in oriented $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ eutectics*, J. Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 252-255.
- [Mazerolles, 2005] L. Mazerolles, D. Michel, M.J. Hÿtch, *Microstructures and interfaces in directionally solidified oxide-oxide eutectics*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1389-1395.
- [Mazerolles, 2008a] L. Mazerolles, L. Perrière, S. Lartigue-Korinek, N. Piquet, M. Parlier, *Microstructures, crystallography of interfaces, and creep behavior of melt-growth composites*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 2301-2308.
- [Mazerolles, 2008b] L. Mazerolles, N. Piquet, M-F. Trichet, L. Perrière, D. Boivin, M. Parlier, *New microstructures in ceramic materials from the melt for high temperature applications*, Aero. Science Tech. **12** (2008) 499-505.
- [Mazerolles, 2016] L. Mazerolles, Communications personnelles, 2016.
- [Mc Cartney, 1980a] Mc Cartney et al., *The structures expected in a simple ternary eutectic system: Part I. Theory*, Metal. Trans. A, **11A** (1980) 1243-1249.
- [Mc Cartney, 1980b] Mc Cartney et al., *The structures expected in a simple ternary eutectic system: Part II. The Al-Cu-Ag ternary system*, Metal. Trans. A, **11A** (1980) 1251-1257.
- [Merino, 2016] R.I. Merino, Communication privée 2016.

[Minford, 1979] W.J. Minford, R.C. Bradt and V.S. Stubican, *Crystallography and microstructure of directionally solidified oxide eutectics*, J. Amer. Ceram. Soc. **62** (1979) 154-157.

[Mizutani, 2002a] Y. Mizutani, H. Yasuda, I. Ohnaka, A. Sugiyama, S. Takeshima, M. Kirihaara, Y. Waku *Undercooled melt formation of metastable eutectic structure in Al_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 system*, Mat. Trans. **43** (2002) 2847-2854.

[Mizutani, 2002b] Y. Mizutani, H. Yasuda, I. Ohnaka, N. Maeda, Y. Waku, *Coupled growth of unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG eutectic ceramics*, J. Cryst. Growth **244** (2002) 384-392.

[Mollard, 1967] F.R. Mollard and M.C. Flemings, *Growth of composites from melt-Part I*, Trans. Metal. Soc. AIME **239** (1967) 1526-1533.

[Mullins, 1964] W.W. Mullins and R.F. Sekerka, *Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloys*, J. Appl. Phys. **35** (1964) 444-451.

[Murayama, 2003] Y. Murayama, S. Hanada, Y. Waku, *Microstructure and high temperature strength of directionally solidified Al_2O_3 /YAG eutectic composite*, Mater. Trans. **44** (2003) 1690-1693.

[Murayama, 2004] Y. Murayama, S. Hanada, J.H. Lee, A. Yoshikawa, and T. Fukuda, *Microstructure and high temperature strength of directionally solidified Al_2O_3 / $Y_3Al_5O_{12}$ / ZrO_2 eutectic composite*, Mater. Trans. **45** (2004) 303-306.

N

[Nagashio, 2001] K. Nagashio and K. Kuribayashi, *Rapid solidification of $Y_3Al_5O_{12}$ garnet from hypercooled melt*, Acta mater. **49** (2001) 1947-1955.

[Nagira, 2009] T. Nagira, H. Yasuda, S. Takeshima, T. Sakimura, Y. Waku, K. Uesugi, *Chain structure in the unidirectionally solidified Al_2O_3 -YAG- ZrO_2 eutectic composite*, J. Cryst. Growth **311** (2009) 3765-3770.

O

[Orera, 2012] V.M. Orera, J.I. Peña, P.B. Oliete, R.I. Merino, A. Larrea, *Growth of eutectic ceramic structures by directional solidification methods*, J. Cryst. Growth **360** (2012) 99-104.

P

[Pastor, 2001] J.Y. Pastor, P. Poza, J. Llorca, J.I. Peña, R.I. Moreno, V.M. Orera, *Mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) eutectics*, Mat. Science Eng. **A308** (2001) 241-248.

[Peña, 2002] J.I. Peña, R.I. Merino, N.R. Harlan, A. Larrea, G.F. de la Fuente, V.M. Orera, *Microstructure of Y_2O_3 doped Al_2O_3 - ZrO_2 eutectics grown by the laser floating zone method*, J. Eur. Ceram. Soc. **22** (2002) 2595-2602.

[Peña, 2006] J.I. Peña, M. Larsson, R.I. Merino, I. de Francisco, V.M. Orera, J. Llorca, J.Y. Pastor, A. Martin, J. Segurado, *Processing, microstructure and mechanical properties of directionally solidified Al_2O_3 - $Y_3Al_5O_{12}$ - ZrO_2 ternary eutectics*, J. Eur. Ceram. Soc. **26** (2006) 3113-3121.

[Perepezko, 1996] J.H. Perepezko and M.J. Uttormark, *Nucleation-controlled solidification Kinetics*, Metall. Mater. Trans. **27A** (1996) 533-545.

[Plapp, 2002] M. Plapp and A. Karma, *Eutectic colony formation: A phase-field study*, Phys. Rev. E **66** (2002) 061608

R

[Ramírez-Rico, 2008] J. Ramírez-Rico, A.R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández, J.I. Peña, A. Larrea, *Crystallographic texture in Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) directionally solidified eutectics*, J. Eur. Ceram. Soc. **28** (2008) 2681-2686.

[Rauch, 2014] E.F. Rauch, M. Véron, *Automated crystal orientation and phase mapping in TEM*, Materials characterization **98** (2014) 1-9.

S

- [Sakata, 2005] S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu, Y. Waku, *Crystallographic orientation analysis and high temperature strength of melt growth composite*, J. Eur. Ceram. Soc. **25** (2005) 1441-1445.
- [Sayir, 1999] A. Sayir, in *“Computer-aided design of high temperature materials”*, Oxford university press, Inc. (1999) 197-211.
- [Savushkin, 1993] V.N. Savushkin, M. D. Lyubalin and V.A. Pis'mennyi, *Physical properties of composite material obtained by controlling crystallization of fusions in the Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) system*, Refractories **34** (1993) 584-586.
- [Schmid, 1970] F. Schmid, D. Viechnicki, *Oriented eutectic microstructures in the system Al_2O_3/ZrO_2* , J. Mat. Science **5** (1970) 470-473.
- [Song, 2012] K. Song, J. Zhang, X. Jia, H. Su, L. Liu, H. Fu, *Solidification microstructure of laser floating zone remelted Al_2O_3 -YAG eutectic in situ composite*, J. Cryst. Growth **345** (2012) 51-55.
- [Song, 2013] K. Song, J. Zhang, X. Jia, H. Su, L. Liu, H. Fu, *Longitudinal cross-section microstructure of growth striation in $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ directionally solidified eutectic ceramic prepared by laser floating zone*, J. Eur. Ceram. Soc. **33** (2013) 1123-1128.
- [Song, 2014] K. Song, J. Zhang, X. Lin, L. Liu, W. Huang, *Microstructure and mechanical properties of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ hypereutectic directionally solidified ceramic prepared by laser floating zone*, J. Eur. Ceram. Soc. **34** (2014) 3051-3059.
- [Spencer, 2008] P. J. Spencer, *A brief history of CALPHAD*, Comp. coupling of phase diagrams and thermochemistry **32** (2008) 1-8.
- [Stelian, 2001] C. Stelian, A. T. Duffar, J.L. Santaller, F. Barvinschi, I. Nicoara, *Analysis of the Factors Affecting the Interface Deflection in the Vertical Bridgman Configuration*, Cryst. Res. Tech. **36** (2001) 663-674.
- [Stubican, 1981] V.S. Stubican and R.C. Bradt, *Eutectic solidification in ceramic systems*, Ann. Rev. Mater. Sci. **11** (1981) 267-297.
- [Su, 2007a] H. Su, J. Zhang, L. Liu and H. Fu, *Processing, microstructure, and properties of laser remelted $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) eutectic in situ composite*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China **17** (2007) 1259-1264.
- [Su, 2007b] H. Su, J. Zhang, C. Cui, L. Liu and H. Fu, *Rapid solidification of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ eutectic in situ composites by laser zone remelting*, J. Cryst. Growth **307** (2007) 448-456.

- [Su, 2008] H. Su, J. Zhang, C. Cui, L. Liu and H. Fu, *Rapid solidification of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) binary eutectic ceramic in situ composites*, Mat. Science Eng. A **479** (2008) 380-388.
- [Su, 2009] H. Su, J. Zhang, L. Liu and H. Fu, *Microstructure and mechanical properties of a directionally solidified $Al_2O_3/YAG/ZrO_2$ hypoeutectic in situ composite*, Comp. Sc. Tech. **69** (2009) 2657-2667.
- [Su, 2010] H. Su, J. Zhang, Y.F. Deng, L. Liu and H. Fu, *Growth and characterization of nanostructured $Al_2O_3/YAG/ZrO_2$ hypereutectics with large surfaces under laser rapid solidification*, J. Crys. Growth **312** (2010) 3637-3641.
- [Su, 2011a] H. Su, J. Zhang, L. Liu and H. Fu, *Rapid solidification and fracture behavior of ternary metastable eutectic $Al_2O_3/YAG/YSZ$ in situ composite ceramic*, Mat. Sci. Eng. A **528** (2011) 1967-1973.
- [Su, 2011b] H. Su, J. Zhang, K. Song L. Liu and H. Fu, *Investigation of the solidification behavior of $Al_2O_3/YAG/YSZ$ ceramic in situ composite with off-eutectic composition*, J. Eur. Ceram. Soc. **31** (2011) 1233-1239.
- [Su, 2011c] H. Su, J. Zhang, L. Liu, J. Eckert and H. Fu, *Rapid growth and formation mechanism of ultrafine structural oxide eutectic ceramics by laser direct forming*, Appl. Phys. Lett. **99** (2011) 221913.
- [Su, 2012] H. Su, J. Zhang, H. Wang, K. Song, L. Liu, H. Fu, *Effect of solidification path on the microstructure of $Al_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2$ ternary oxide eutectic ceramic system*, J. Eur. Ceram. Soc. **32** (2012) 3137-3142.
- [Su, 2013] H. Su, J. Zhang, L. Liu and H. Fu, *Preparation and microstructure evolution of directionally solidified $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/YSZ$ ternary eutectic ceramics by a modified electron beam floating zone melting*, Mat. Lett. **91** (2013) 92-95.
- [Su, 2015] W. Su, T. Duffar, A. Nehari, V. Kononets, K. Lebbou, *Modeling of Dopant Segregation in Sapphire Single Crystal Fibre Growth by Micro-Pulling-Down Method*, 8th int. Work. Modeling Crystal Growth, November 15-18, 2015, Spa, Belgium, Proceedings à paraître dans J. Crystal Growth.

T

[Tandjaoui, 2016] A. Tandjaoui, M. Cherif, L. Carroz, J. Sanchez, R. Reboud, C. Garnier, T. Duffar, *Investigation of liquid oxide interactions with refractory substrates via sessile drop method*, J. Mater. Sci. **51** (2016) 1701-1712.

[Taylor, 1971] M.R. Taylor, R.S. Fidler and R.W. Smith, The classification of binary eutectics, Metal. Trans. **2** (1971) 1793.

[Tiller, 1953] W.A. Tiller, K.A. Jackson, J.W. Rutter and B. Chalmers, *The redistribution of solute atoms during the solidification of metals*, Acta. Metall. **1** (1953) 428-437.

[Tiller, 1958] W.A. Tiller, Polyphase solidification, *Liquid metals and solidification*, Amer. Soc. Met., Cleveland, Ohio (1958) 279-318.

[Tiller, 1980] W.A. Tiller and Kyung-Soo Ahn, *Interface field effects on solute redistribution during crystallization*, J. Cryst. Growth **49** (1980) 483-501.

[Tiller, 1991a] W.A. Tiller and C.T.Yen, *Some consequences of a strong interface field-effect operating during the growth of TiO₂-alloy crystals from the melt*, J. Cryst. Growth **109** (1991) 120-126.

[Tiller, 1991b] W.A. Tiller, *The science of crystallization: microscopic interfacial phenomena*, Cambridge University Press, 1991, 135-139.

[Tiller, 1993] W.A. Tiller and S. Uda, *Intrinsic LiNbO₃ melt species partitioning at the congruent melt composition, II. Dynamic interface case*, J. Cryst. Growth **129** (1993) 341-361.

[Trnovcová, 1998] V. Trnovcová, M. Starostin, V. Labas and R. Cicka, *Microstructure and Physical properties of directionally solidified alumina-zirconia eutectic composites*, Ionics **4** (1998) 275-284.

U

[Uda, 1992] S. Uda and W.A. Tiller, *The influence on an interface electric field on the distribution coefficient of Cr in LiNbO₃*, J. Cryst. Growth **121** (1992) 93-110.

[Uda, 1993] S. Uda and W. A. Tiller, *Cr migration associated with interface fields during transient LiNbO₃ crystal growth*, J. Cryst. Growth **126** (1993) 396-412.

[Uda, 2004] T. Fukuda, P. Rudolph, S. Uda, *Fiber crystal growth from the melt*, Advances in Mat. Res., Springer ISSN 1435-1889, 2004, 65-87.

[Uda, 2005] S. Uda, X. Huang, S. Koh, Transformation of the incongruent-melting state to the congruent-melting state via an external electric field for the growth of langasite, *J. Cryst. Growth* **281** (2005) 481-491.

[Uda, 2010] S. Uda, T. Tsubota, *Ionic impurity transport and partitioning at the solid–liquid interface during growth of lithium niobate under an external electric field by electric current injection*, *J. Cryst. Growth* **312** (2010) 3650-3657.

V

[Viechnicki, 1969] D. Viechnicki, F. Schmid, *Eutectic Solidification in the System $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$* , *J. Mat. Sci.* **4** (1969) 84-88.

W

[Waku, 1996] Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa, Y. Kohtoku, *Sapphire matrix composites reinforced with single crystal YAG phases*, *J. Mat. Science* **31** (1996) 4663-4670.

[Waku, 2002] Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu and M. Hasebe, *Temperature dependence of flexural strength of $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}/ZrO_2$ ternary melt growth composites*, *J. Mat. Science* **37** (2002) 2975-2982.

[Weart, 1958] H.W. Weart and D.J. Mack, *Eutectic solidification structures*, *Trans. Metall. Soc. AIME* **212** (1958) 664-671.

Y

[Yasuda, 2005] H. Yasuda et al, *Three-dimensional observation of the entangled eutectic structure in the Al_2O_3 –YAG system*, *J. Eur. Cryst. Soc.* **25** (2005) 1397-1403.

[Yen, 1992] C.T. Yen, D.O. Nason and W.A. Tiller, *On controlled solidification studies of some TiO_2 binary alloys*, *J. Mater. Res.* **7** (1992) 980-991.

[Yoshikawa, 1999] A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, K. Hasegawa, S.D. Durbin, *Microstructure in oxide eutectic fibers grown by a modified micro-pulling-down method*, *J. Cryst. Growth* **205** (1999) 305-316.

[Yoshikawa, 2000] A. Yoshikawa, K. Hasegawa, J.H. Lee, S.D. Durbin, B.M. Epelbaum, D.H. Yoon, T. Fukuda, Y. Waku, *Phase identification of $Al_2O_3/REAlO_3$ ($RE=Sm-Lu$, Y) eutectics*, J. Cryst. Growth **218** (2000) 67-73.

Z

[Zhai, 2016] S. Zhai, J. Liu, J. Wang, *Microstructure of the directionally solidified ternary eutectic ceramic $Al_2O_3/MgAl_2O_4/ZrO_2$* , Ceram. Int. **42** (2016) 8079-8084.

[Zhang, 2011] J. Zhang, H. Su, K. Song, L. Liu, H. Fu, *Microstructure, growth mechanism and mechanical property of Al_2O_3 -based eutectic ceramic in situ composites*, J. Eur. Ceram. Soc. **31** (2011) 1191-1198.

[Zener, 1945] C. Zener, *Kinetics of decomposition of austenite*, Trans. Amer. Inst. of Mining and metallurgical eng. (1945) 550-595.

Annexe 1 : Relations cristallographiques dans le système eutectique Al₂O₃-ZrO₂:Y

Composition	Procédé	Direction de croissance	Relations d'épitaxie	Références
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (12mol% Y ₂ O ₃)	LFZ	$[0001]_{Al_2O_3} \parallel \langle 110 \rangle_{ZrO_2}$	$\{10\bar{1}2\}_{Al_2O_3} \parallel \{110\}_{ZrO_2}$	[Ramírez-Rico, 2008]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (1mol% Y ₂ O ₃) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (3.5mol% Y ₂ O ₃) Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ (9mol% Y ₂ O ₃)	CZ et FZ	$[0001]_{Al_2O_3}$ $[01\bar{1}0]_{Al_2O_3}$ $\langle 001 \rangle_{ZrO_2}$	$(0001)_{Al_2O_3} \parallel (010)_{ZrO_2}$ $[2\bar{1}\bar{1}0]_{Al_2O_3} \parallel [100]_{ZrO_2}$ $[01\bar{1}0]_{Al_2O_3} \parallel [001]_{ZrO_2}$	[Mazerolles, 1986] [Sayir, 1999]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂		$[0001]_{Al_2O_3} \parallel [010]_{ZrO_2}$	$(2\bar{1}\bar{1}0)_{Al_2O_3} \parallel (100)_{ZrO_2}$	[Mazerolles, 2005]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	Bridgman	$[10\bar{1}0]_{Al_2O_3}$	$(0001)_{Al_2O_3} \parallel \{100\}_{ZrO_2}$ $(11\bar{2}0)_{Al_2O_3} \parallel \langle 100 \rangle_{ZrO_2}$	[Minford, 1979]
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (3mol%Y ₂ O ₃)		$(10\bar{1}2)_{Al_2O_3} \parallel (001)_{ZrO_2}$ $(11\bar{2}0)_{Al_2O_3} \parallel (010)_{ZrO_2}$ $(01\bar{1}2)_{Al_2O_3} \parallel (110)_{ZrO_2}$	[Echigoya, 2005]	
Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ (1.2mol%Y ₂ O ₃)	FZ	$[50\bar{5}2]_{Al_2O_3} \parallel [001]_{ZrO_2}$	$(01\bar{1}2)_{Al_2O_3} \parallel (110)_{ZrO_2}$ $(\bar{1}2\bar{1}0)_{Al_2O_3} \parallel (100)_{ZrO_2}$	[Echigoya, 1986]

Cz: Czochralski

FZ: Floating Zone

LFZ: Laser Floating Zone

Annexe 2 : Propriétés physiques utilisées pour les simulations

Propriétés	Valeurs	Références
ρ_l Densité du liquide (g.cm ⁻³)	-0,0013T+5,6092	[Carroz, 2016]
ρ_s Densité du solide (kg.m ⁻³)	4360	[Benamara, 2013]
k_l Conductivité thermique du liquide (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-7,5	Moyenne des conductivités de chacune des phases
k_s Conductivité thermique du solide (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	-2,5	Moyenne des conductivités de chacune des phases
β_T Coefficient de dilatation thermique du liquide (K ⁻¹) $\beta_T = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$	$2,3 \times 10^{-4}$	[Carroz, 2016]
η Viscosité dynamique (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	$3,2 \times 10^{-2}$	Valeur de l'alumine [Brandon, 1996]
ν Viscosité cinématique $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ (m ² .s ⁻¹)	$0,9 \times 10^{-5}$	
Variation de la tension de surface avec la température (N.m ⁻¹ .K ⁻¹)	$-60 \times 10^{-5} \pm 3 \times 10^{-5}$	[Carroz, 2016]
Température de fusion (°C)	1750	ATD
$C_{p,l}$ Capacité calorifique à pression constante du liquide (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	1950	Base de données TCOX5
$C_{p,s}$ Capacité calorifique à pression constante du solide (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	800	Base de données TCOX5
ΔH chaleur latente de fusion (J.kg ⁻¹)	$7,57 \times 10^5$	Base de données TCOX5

Annexe 3 : Formulation mathématique à deux dimensions du chauffage par induction en régime quasi-statique.

L'étude des phénomènes couplés de transfert thermique et de champ électromagnétique requiert la résolution des équations suivantes en vue de la connaissance du champ de température dans le four et dans le creuset.

Le chauffage par induction se base sur la loi de Lenz et l'effet Joule. La circulation du courant dans la bobine génère un champ électromagnétique. Ce champ est à l'origine de courants induits dans les matériaux conducteurs situés dans la bobine. La profondeur de pénétration des courants induits est définie par l'épaisseur de peau δ dans laquelle se trouve 87% de la puissance induite :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho}{\pi \times \mu_0 \times \mu_r \times f}}$$

Sous l'influence du courant induit, le matériau s'échauffe par effet Joule. L'échauffement de l'ensemble du dispositif dépend de la propagation de la chaleur, et des échanges thermiques entre les matériaux : rayonnement, conduction et convection.

Les hypothèses simplificatrices suivantes sont prises :

- Les phénomènes hydrodynamiques sont négligés dans le gaz et le liquide.
- Les contacts entre les matériaux sont supposés parfaits.
- La convection est négligée.

Phénomènes électromagnétiques :

L'induction résulte de l'interaction entre les champs magnétiques et les champs électriques. Ces interactions sont décrites par les équations de Maxwell. On se place dans une configuration axisymétrique. Les équations sont résolues en régime quasi-statique:

$$\text{Equation de Maxwell-Ampère :} \quad \vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A3-1})$$

$$\text{Loi d'Ohm :} \quad \vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{A3-2})$$

$$\text{Equation de Maxwell-Faraday :} \quad \vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A3-3})$$

$$\text{Equation de Maxwell-Gauss :} \quad \vec{\nabla} \cdot (\epsilon \vec{E}) = 0 \quad (\text{A3-4})$$

$$\text{Equation locale de Maxwell :} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A3-5})$$

Relations intrinsèques aux matériaux :

- Entre champ induit et champ magnétique : $\vec{B} = \mu\vec{H}$ (A-6)
- Entre densité de flux électrique et champ électrique : $\vec{D} = \varepsilon\vec{E}$

L'équation de la conservation du champ magnétique (5), permet d'introduire un vecteur \vec{A} défini comme le potentiel vecteur magnétique par :

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{A-7})$$

L'équation de Maxwell-Faraday (3), permet d'écrire le vecteur \vec{E} en fonction du potentiel vecteur magnétique \vec{A} et d'un potentiel scalaire électrique V :

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V - \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (\text{A-8})$$

Le modèle se base sur le calcul du potentiel vecteur magnétique qui se réduit à la composante perpendiculaire au domaine d'étude.

En remplaçant \vec{B} par $\vec{\nabla} \times \vec{A}$ dans la relation (3), le champ magnétique \vec{H} s'écrit :

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (\text{A-9})$$

En substituant (5) dans (1) et en utilisant la loi d'Ohm, la loi de Maxwell-Ampère s'écrit :

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) = \vec{J} + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A-10})$$

La densité de courant \vec{J} résulte des densités de courant induit \vec{J}_{induit} et de courant imposé dans l'inducteur \vec{J}_{source} :

$$\vec{J}_{induit} = -\sigma \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} \quad (\text{A-11})$$

$$\vec{J}_{source} = -\sigma \vec{\nabla}V \quad (\text{A-12})$$

En combinant les équations (8) (11) et (12) dans l'équation (10), l'équation de Maxwell-Ampère en fonction du potentiel vecteur magnétique devient :

$$\vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) = -\sigma \frac{\partial\vec{A}}{\partial t} + \vec{J}_{source} - \varepsilon \frac{\partial^2\vec{A}}{\partial t^2} \quad (\text{A-13})$$

L'inducteur est parcouru par un courant sinusoïdal de pulsation ω . Afin de réduire le temps de résolution du calcul, l'approximation harmonique est faite afin de se ramener à un problème stationnaire. Cette approximation consiste à écrire le potentiel vecteur magnétique \vec{A} sous la forme suivante :

$$\vec{A}(\vec{r}, t) = \text{Re}(\tilde{A}(\vec{r})e^{i\omega t})$$

La résolution du problème se ramène alors à l'équation suivante :

$$(\sigma\omega i - \omega^2 \varepsilon)\vec{A} - \vec{\nabla} \times \left(\frac{1}{\mu} \vec{\nabla} \times \vec{A} \right) = \vec{J}_{source} \quad (\text{A-14})$$

Dans un matériau où circule une densité de courant, une source de chaleur Q_e d'origine électromagnétique est générée par effet Joule :

$$Q_e = \frac{|\vec{J}|^2}{2\sigma} \quad (\text{A-15})$$

Phénomènes thermiques :

Le champ de température au sein du four est résolu en régime stationnaire par l'équation du bilan énergétique :

$$\rho C_p \vec{U} \cdot \vec{\nabla} T + \vec{\nabla} \cdot (-k \vec{\nabla} T) = Q_e \quad (\text{A-16})$$

La simulation est faite pour des positions fixes du creuset dans le cas du four Bridgman, et une position fixe de la filière dans le cas du procédé EFG.

Le bilan énergétique devient alors : $\vec{\nabla} \cdot (-k \vec{\nabla} T) = Q_e$ (A-17)

Les conditions aux limites de cette équation sont :

- Le rayonnement de surface à surface, entre toutes les frontières géométriques du four (condition de Neumann)

$$-k \vec{\nabla} T \cdot \vec{n} = \varepsilon(G - \sigma T^4), \quad (\text{A-18})$$

Avec G le flux irradié, ce flux se décompose de la manière suivante :

$$G = G_m + F_{amb} \sigma T_{amb}^4, \quad (\text{A-19})$$

Avec G_m le flux irradié venant des autres surfaces,

F_{amb} le facteur de forme tenant compte des surfaces environnantes,

T_{amb} la température du milieu ambiant,

- Condition de Dirichlet imposée sur les frontières extérieures du four avec une température T_0 .

Les phénomènes thermiques et électromagnétique sont fortement couplés puisque :

- Les propriétés physiques des matériaux dépendent de la température
- Le terme source thermique qui intervient dans l'équation de la chaleur est généré par effet Joule.

Ces équations ont été résolues en utilisant les modules « champs magnétiques » et « transferts de chaleur » de Comsol 4.4 par la méthode des éléments finis.

Annexe 4: Macro pour calculer la longueur des phases t_i et l'espacement e_i par la méthode des interceptes

```
//setTool("line");
makeLine(0, 5, 2040, 5);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Top.xls");
close();

makeLine(0, 510, 2040, 510);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Top1.5.xls");
close();

makeLine(0, 1020, 2040, 1020);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users \\Results-Mid.xls");
close();

makeLine(0, 1550, 2040, 1550);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
```

```
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Bottom1.5.xls");
close();

makeLine(0, 2040, 2040, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Bottom.xls");
close();

makeLine(5, 0, 5, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Left.xls");
close();

makeLine(510, 0, 510, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Left1.5.xls");
close();

makeLine(1020, 0, 1020, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
```

```
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-VerticalMid.xls");
close();
```

```
makeLine(1550, 0, 1550, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Right1.5.xls");
close();
```

```
makeLine(2040, 0, 2040, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Right.xls");
close();
```

```
makeLine(1, 1, 2040, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
for (i=0; i<x.length; i++) {
setResult("x", i, x[i]);
setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results", "C:\\Users\\Results-Diagonal1.xls");
close();
```

```
makeLine(2040, 1, 1, 2040);
run("Plot Profile");
Plot.getValues(x, y);
run("Clear Results");
```

```
for (i=0; i<x.length; i++) {
  setResult("x", i, x[i]);
  setResult("y", i, y[i]);
}
setOption("ShowRowNumbers", false);
updateResults;
saveAs("Results",
"C:\\Users\\Gourav\\Desktop\\Macro\\Test\\Results-
Diagonal2.xls");
close();
```

```
run("Analyze Particles...", "size=0-Infinity circularity=0.00-
1.00 show=Nothing display clear summarize");
saveAs("Text",
"C:\\Users\\Gourav\\Desktop\\Macro\\Test\\Summary.xls");
saveAs("Results",
"C:\\Users\\Gourav\\Desktop\\Macro\\Test\\Results.xls");
close();
```

Annexe 5 : Effet de la vitesse sur la périodicité de la structure et la taille des phases dans les échantillons solidifiés par la méthode Bridgman

Le tableau A5-1 montre l'espacement eutectique pour chacune des phases estimé avec la méthode de Mizutani. Le tableau A5-2 montre les tailles moyennes et maximales des phases YAG et Al_2O_3 estimées par la méthode des interceptes. Les calculs ont été réalisés sur les coupes longitudinales et transversales des échantillons solidifiés par le procédé Bridgman dans la configuration G1. La simulation a permis de déterminer les vitesses de solidification (cf. chapitre 2). Les espacements lamellaires n'ont pas été déterminés pour la phase YAG.

Tableau A5-1: Espacement eutectique estimé par la méthode de Mizutani à partir des interphases de la phase Al_2O_3 et ZrO_2

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6}\text{m.s}^{-1}$)	$\lambda'_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($\times 10^{-6}\text{m}$)	λ'_{ZrO_2} ($\times 10^{-6}\text{m}$)
0,278	$18,45 \pm 0,63$	$19,98 \pm 2,02$
1,39	$9,25 \pm 1,47$	$6,95 \pm 0,87$
6,00	$2,08 \pm 0,28$	$1,91 \pm 0,34$

Tableau A5-2: Tailles moyennes et maximales des phases Al_2O_3 et YAG estimées par la méthode des interceptes

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6}\text{m.s}^{-1}$)	YAG		Al_2O_3	
	\bar{t}_{YAG}	$t_{\text{YAG}}^{\text{max}}$	$\bar{t}_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}^{\text{max}}$
0,278	$13,67 \pm 4,59$	$36,42 \pm 12,55$	$8,42 \pm 1,86$	$22,59 \pm 4,79$
1,39	$6,06 \pm 1,13$	$15,09 \pm 1,38$	$4,84 \pm 0,14$	$11,07 \pm 1,51$
6,00	$1,31 \pm 0,194$	$3,66 \pm 0,33$	$0,89 \pm 0,12$	$2,58 \pm 1,00$

Annexe 6 : Effet de la vitesse sur la périodicité de la structure et la taille des phases dans les échantillons solidifiés par la méthode Micro-Pulling Down

Le tableau A6-1 montre l'espacement eutectique pour chacune des phases estimé avec la méthode de Mizutani. Le tableau A6-2 montre les tailles moyennes et maximales des phases YAG et Al_2O_3 estimées par la méthode des interceptes. Les calculs ont été réalisés sur les coupes longitudinales et transversales des échantillons solidifiés par le procédé Micro-Pulling Down. Les espacements lamellaires n'ont pas été déterminés pour la phase YAG.

Tableau A6-1: Espacement eutectique estimé par la méthode de Mizutani à partir des interphases de la phase Al_2O_3 et ZrO_2

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6}m.s^{-1}$)	$\lambda'_{Al_2O_3}$ ($\times 10^{-6}m$)	λ'_{ZrO_2} ($\times 10^{-6}m$)
1,67	$4,47 \pm 0,63$	$4,04 \pm 0,58$
4,17	$2,69 \pm 0,14$	$2,70 \pm 0,57$
8,33	$2,20 \pm 0,28$	$2,52 \pm 0,74$
12,5	$1,51 \pm 0,14$	$1,96 \pm 0,93$
16,7	$1,70 \pm 0,26$	$2,40 \pm 0,53$

Tableau A6-2: Tailles moyennes et maximales des phases Al_2O_3 et YAG estimées par la méthode des interceptes

Vitesse de solidification ($\times 10^{-6}m.s^{-1}$)	YAG		Al_2O_3	
	\bar{t}_{YAG}	t_{YAG}^{max}	$\bar{t}_{Al_2O_3}$	$t_{Al_2O_3}^{max}$
1,67	$2,03 \pm 0,70$	$15,19 \pm 7,62$	$3,11 \pm 0,95$	$9,32 \pm 5,31$
8,33	$0,72 \pm 0,26$	$3,88 \pm 1,18$	$1,23 \pm 0,47$	$2,63 \pm 1,10$
12,5	$0,47 \pm 0,09$	$2,01 \pm 0,53$	$0,59 \pm 0,14$	$1,23 \pm 0,38$

