



**HAL**  
open science

# Caractérisation mécanique du saphir en fonction de son élaboration et de sa qualité cristalline

Jessica Muzy

► **To cite this version:**

Jessica Muzy. Caractérisation mécanique du saphir en fonction de son élaboration et de sa qualité cristalline. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2020. Français. NNT : 2020GRALI070 . tel-03482470

**HAL Id: tel-03482470**

**<https://theses.hal.science/tel-03482470>**

Submitted on 16 Dec 2021

**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 L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

**Jessica MUZY**

Thèse dirigée par **Marc FIVEL, Directeur de Recherche, CNRS,**  
et codirigée par **Thierry DUFFAR, Professeur, Grenoble INP/UGA**

préparée au sein du **Laboratoire de Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés**  
dans l'**École Doctorale I-MEP2 – Ingénierie – Matériaux, Mécanique, Environnement, Énergétique, Procédés, Production**

## Caractérisation mécanique du saphir en fonction de son élaboration et de sa qualité cristalline

Thèse soutenue publiquement le **14 décembre 2020**,  
devant le jury composé de :

**M Elisabeth BLANQUET**

Directrice de Recherche au CNRS de Grenoble, Présidente

**M Olivier THOMAS**

Professeur à l'Université Aix Marseille, Rapporteur

**M Christophe TROMAS**

Professeur à l'Université de Poitiers, Rapporteur

**Mme Marie-Hélène BERGER**

Directrice de Recherche aux Mines Paris Tech, Examinatrice

**M Thomas PARDOEN**

Professeur à l'Université Catholique de Louvain, Examineur

**M Marc FIVEL**

Directeur de Recherche au CNRS de Grenoble, Directeur de thèse

**M Thierry DUFFAR**

Professeur à Grenoble INP / UGA, Co-Directeur de thèse

**M Serge LABOR**

Ingénieur de Recherche à R.S.A Le Rubis, Invité





## Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes quatre encadrants pour la confiance qu'ils m'ont accordé pour mener à bien ce projet, et leur accompagnement au cours de ces trois années. Du côté universitaire, mes deux directeurs : Marc Fivel, toujours optimiste, qui a su me redonner confiance en moi pour continuer à avancer dans les moments difficiles ; et Thierry Duffar, soutien indéfaillible, que je remercie pour son implication dans ce projet. Ainsi que mes deux encadrants industriels : Serge Labor, pour sa disponibilité, son écoute et ses conseils ; et Denis Guignier, source de savoir infinie dans le domaine de l'horlogerie.

Je remercie également toutes les personnes d'une disponibilité incroyable, qui m'ont régulièrement fait bénéficier de leurs soutiens. D'un point de vue administratif : Elisabeth Lussi, le centre de gravité de GPM2, et Khadija Rassouli ; mais aussi Hélène Chretien, Corinne Balme, et surtout Nathalie Michallet pour ses conseils avisés. Sur une note plus technique : Yannick Leport et Raphaël Pierrel, qui ont probablement découvert des problèmes informatiques inédits avec moi ; Charles Jossier et Cyril Rajon, pour leur aide à la mise en place de mes essais mécaniques ; et Xavier Bataillon, capable de miracles pour résoudre les problèmes techniques.

La réalisation des nombreux essais de cette thèse s'est effectuée avec la collaboration de différentes personnes que je remercie chaleureusement, en espérant n'en oublier aucune. Tout d'abord, pour la conception des montages de flexion : Stéphane Massucci, l'entreprise Bodycote et le FabMSTIC de l'Université de Grenoble. Pour la réalisation des deux milles éprouvettes de flexion préparées : un grand merci à Maud Silvestre pour ses conseils, et à Lionel Serre qui les a toutes vues passer ; mais aussi à Julien Lefebure (Cera-Tec), Maud Sylvestre (Surfaces Technologies) et Xavier Midot (Saphir Industrie) pour leurs usinages et polissages sans jamais perdre la précieuse traçabilité. Enfin, je remercie José Baruchel, Thu Nhi Tran Thi et Luca Capasso, de m'avoir permis de réaliser des caractérisations à l'ESRF, essentielles à la compréhension des mécanismes de déformation ; et Stéphane Coindeau pour le traitement de dernière minute des données.

Je remercie également Léna Giroud et Valentine Bouteille, qui m'ont aidé lors de leurs stages de fin de DUT. Elles se sont toutes les deux montrées autonomes, et ont réalisés des travaux de très bonne qualité, qui sont valorisés dans le manuscrit.

Enfin, je les mentionne en dernier bien que je les remercie du fond du cœur : les doctorants qui ont égayés ces trois dernières années. En particulier ceux qui ont partagé ma salle : Mathilde et Zoé pour les soirées TopChef et le soutien émotionnel en toutes circonstances, Loïcia et ses gâteaux trop bons, Eliott qui partage si facilement des potins et Guillaume C. Mais aussi les énergies incroyables de Pauline et Kaoutar, tout comme le flegme de Tristan, ou encore les discussions autour d'un thé avec Elena.

Je remercie également toutes les personnes qui m'ont soutenue dans la sphère privée. Qu'ils fassent partie de ma famille, que ce soient aussi des collègues, entre doctorants les liens ne se fissent pas qu'entre les murs du laboratoire, ou bien mes amis, qui ont su me rendre le sourire bien des fois.



# Table des matières

Introduction.....	9
Chapitre I Connaissance du corindon.....	11
I.1 Le cristal.....	11
I.1.1 Structure cristalline .....	11
I.1.2 Propriétés.....	12
I.2 Croissance de cristaux .....	20
I.2.1 Le procédé Verneuil .....	21
I.2.2 Czochralski .....	22
I.2.3 Edge-defined Film-fed Growth (EFG) .....	23
I.2.4 Kyropoulos.....	24
I.2.5 Bagdasarov.....	24
I.2.6 Les différentes méthodes de croissance aujourd'hui .....	25
I.3 Conclusion .....	26
Chapitre II Mise en place des essais mécaniques.....	27
II.1 Croissance de cristaux chez RSA.....	27
II.1.1 Procédé Verneuil.....	27
II.1.2 Procédé EFG .....	31
II.2 Caractérisations mécaniques choisies .....	33
II.2.1 Flexion quatre points.....	34
II.2.2 Flexion bille sur trois billes .....	39
II.2.3 Nano indentation .....	44
II.3 Élaboration d'éprouvettes .....	47
II.3.1 Dimensions et nombre d'éprouvettes .....	47
II.3.2 Échantillonnage des cristaux.....	49
II.3.3 Usinage des éprouvettes.....	50
II.4 Contrôles préliminaires .....	56
II.4.1 Présence de défauts.....	56
II.4.2 Mesure de l'orientation cristalline.....	58
II.4.3 Clichés de polarisation croisée .....	59
II.4.4 Contrôle dimensionnel .....	59
II.5 Conclusion .....	60
Chapitre III Mesures de résistance à la rupture.....	61
III.1 Traitement statistique des données.....	61
III.1.1 Recherche de valeurs aberrantes .....	61

III.1.2 Loi de Weibull.....	62
III.1.3 Test de Kolmogorov-Smirnov .....	62
III.1.4 Analyse de variance.....	63
III.2 Flexion quatre points.....	63
III.2.1 Verneuil .....	64
III.2.2 EFG.....	70
III.2.3 Étude des faciès de rupture .....	75
III.2.4 État de surface des éprouvettes.....	77
III.3 Flexion bi-axiale .....	80
III.3.1 Positionnement des billes .....	80
III.3.2 État de surface .....	81
III.3.3 Description des campagnes de mesure.....	82
III.3.4 Étude de rupture .....	83
III.3.5 Verneuil .....	85
III.3.6 EFG.....	88
III.4 Nano indentation : étude des pop-in .....	90
III.4.1 Recherche des pop-in.....	91
III.4.2 Rayon de courbure de l'indenteur .....	91
III.4.3 Analyse des résultats.....	93
III.5 Les différences de comportements mécaniques observées .....	95
Chapitre IV Les défauts de structure identifiés dans les cristaux.....	97
IV.1 Polarisation croisée .....	98
IV.2 Révélation de dislocations par attaque chimique .....	99
IV.2.1 Mise au point du protocole .....	99
IV.2.2 Densités de dislocations mesurées.....	103
IV.3 Caractérisation par rayons X.....	105
IV.4 Topographie en lumière blanche.....	105
IV.4.1 Principe de la technique .....	105
IV.4.2 Étude de cristaux Kyropoulos.....	113
IV.4.3 Étude de cristaux Verneuil.....	114
IV.4.4 Étude de cristaux EFG .....	117
IV.5 Rocking Curve Imaging.....	119
IV.5.1 Principe de la technique.....	119
IV.5.2 Étude de cristaux EFG .....	122
IV.5.3 Étude d'un cristal Verneuil .....	134
IV.6 Influence des procédés sur la qualité cristalline.....	137

Chapitre V Synthèse : Corrélation entre procédés d'élaboration, structure des cristaux et propriétés mécaniques .....	139
V.1 Introduction.....	139
V.2 Rappels sur le comportement mécanique des cristaux .....	139
V.3 Transition élastique-plastique .....	141
V.3.1 Différences entre les procédés Verneuil et EFG .....	142
V.3.2 Autres remarques concernant les cristaux EFG .....	150
V.3.3 Autres remarques concernant les cristaux Verneuil.....	151
V.4 Influence des dislocations sur la rupture.....	152
V.4.1 Différence entre les deux procédés.....	152
V.4.2 Parmi les cristaux EFG.....	153
V.4.3 Au sein du procédé Verneuil.....	155
V.5 Apparition des dislocations au cours de la croissance .....	157
V.5.1 Entre les deux procédés.....	157
V.5.2 Parmi les cristaux EFG.....	158
V.5.3 Au sein du procédé Verneuil.....	160
V.6 Conclusion .....	162
Conclusion.....	163
Bibliographie .....	167
Annexe 1 : Essai de flexion quatre points non symétrique .....	177
Annexe 2 : Protocole d'essai de flexion quatre points.....	179
Description de l'essai .....	179
Sollicitation d'une poutre en flexion 4 points.....	179
Domaine d'application .....	181
Protocole d'essai .....	182
Équipements nécessaires.....	182
Vérification préliminaire .....	182
Mise en place de l'essai.....	183
Traitement des résultats .....	183
Suivi du matériel.....	183
Références associées à l'essai.....	183
Annexe 3 : Protocole d'essai de flexion bille sur trois billes.....	185
Description de l'essai .....	185
Flexion bi-axiale .....	185
Ball on three balls test.....	185
Domaine d'application .....	186

Protocole d'essai .....	186
Équipements nécessaires.....	186
Contrôles préliminaires .....	187
Mise en place de l'essai.....	188
Traitement des résultats .....	189
Calcul du facteur géométrique .....	189
Suivi du matériel.....	190
Références associées à l'essai.....	190
Annexe 4 : Photographies en polarisation croisée des tranches Verneuil.....	191
Lot A :.....	191
Lot B : .....	191
Lot C : .....	192
Lot D :.....	192
Lot E : .....	193
Lot F :.....	193
Lot G : .....	194
Lot H :.....	194

## Introduction

L'alumine monocristalline, couramment appelée saphir quelle que soit sa coloration, est fabriquée industriellement depuis plus d'un siècle. Le leader européen de la production de corindon, RSA Le Rubis, s'est implanté dans le bassin grenoblois en 1925. Sa maîtrise du procédé historique Verneuil, a permis à l'entreprise de conserver sa place privilégiée auprès des maisons horlogères, clients primordiaux de ces cristaux. L'une des applications principales des saphirs transparents sont les glaces de montres haut de gamme, leur grande dureté les rendant "inrayables" à l'exception de quelques pierres plus dures, comme le diamant.



*Figure 1 : Photographie d'une montre à mécanisme en saphir [Royal Blue Tourbillon chez Ulysse Nardin].*

Les cristaux sont également employés dans les mécanismes de montre pour leur faible usure. Couramment seules quelques pièces en rubis sont concernées, bien que des modèles à boîtiers ou mécanismes transparents se développent également (exemple en *Figure 1*). De nouvelles technologies de croissance, initialement dédiées à la conception de substrats destinés à la micro et optoélectronique, s'ouvrent au marché de l'horlogerie face à la production Verneuil. La concurrence s'est considérablement durcie en quelques années à l'échelle mondiale, avec l'essor de ces procédés alternatifs. Le producteur français ne fait pas exception, avec le développement de la croissance Edge-defined Film-fed Growth.

Pour défendre sa position sur le marché et satisfaire au mieux ses clients, RSA Le Rubis accroît ses efforts de recherche. En effet, face à la concurrence grandissante, les exigences des clients se durcissent, poussant l'entreprise à approfondir la connaissance de ses cristaux. D'autant plus que certains clients, disposant d'un fort niveau d'expertise, sont capables d'identifier des différences de comportement mécanique entre des cristaux issus de différents, voire d'un même, procédés de croissance.

L'entreprise entame donc une étude d'envergure de ses cristaux, afin d'identifier et de comprendre les mécanismes menant à des ruptures prématurées. Idéalement ces mécanismes seront reliés à des conditions d'élaboration, pour être en mesure d'améliorer la reproductibilité de comportement des cristaux. La finalité de cette étude est de diminuer la fréquence de rupture des saphirs lors des contrôles qualité en horlogerie, grâce à des cristaux présentant une meilleure résistance et des comportements mécaniques plus homogènes.

Nous verrons dans un premier chapitre que le comportement mécanique du saphir a déjà fait l'objet de nombreuses recherches, principalement l'étude de ses propriétés à haute température, ou son durcissement à l'aide de dopants. Dans ces travaux de grandes dispersions des propriétés mécaniques ont été mises en avant, liées à la technique de croissance cristalline [Graça et al. 2014], au fournisseur [Klein 2004], au polissage [Becher 1976, Klein 2004], ou encore à l'atmosphère de mesure [Salem 2006]. D'où la nécessité d'une étude portant sur les cristaux de RSA Le Rubis, avec une traçabilité complète des échantillons, une grande reproductibilité de mise en forme des éprouvettes et des conditions de mesure.

La mesure de manière systématique des propriétés mécaniques des cristaux est une problématique peu approfondie par la société RSA Le Rubis, jusqu'à présent ces essais étaient systématiquement externalisés. Deux dispositifs de flexion sont donc élaborés, de manière à mesurer la résistance à la rupture des cristaux. Des essais de nano-indentation viennent compléter l'étude, en apportant la compréhension de la déformation du saphir avant rupture. En tant que matériau fragile, la dispersion des valeurs mesurées implique un travail statistique.

Le comportement mécanique du saphir est intimement lié à sa qualité cristalline et à ses paramètres d'élaboration. La compréhension de sa rupture se fait donc également à travers une caractérisation structurale de cristaux pour lesquels les conditions d'élaboration sont parfaitement connues. L'ensemble des résultats des caractérisations mécaniques et structurales, combinées aux paramètres de croissance des saphirs permettront d'établir la corrélation entre le comportement mécanique, la structure et l'élaboration des cristaux.

La structure cristalline du corindon, ses propriétés physico-chimiques, ainsi que les principales techniques de croissance sont détaillées dans le premier chapitre. Un deuxième chapitre est dédié à la mise en place des essais, à travers l'étude des procédés spécifiques à RSA et l'identification de paramètres de croissance pertinents, la description des essais mécaniques, et l'élaboration d'éprouvettes. Le troisième chapitre est dédié aux résultats des caractérisations mécaniques, tandis que les caractérisations structurales sont présentées dans le chapitre suivant. Enfin, le cinquième et dernier chapitre met en relation les résultats précédemment obtenus, afin d'identifier le rôle de la croissance cristalline sur le comportement du saphir à travers sa qualité cristalline.

# Chapitre I Connaissance du corindon

## 1.1 Le cristal

Le corindon est la phase la plus stable de l'alumine sous les conditions ambiantes de température et de pression, il est communément appelé saphir. Des éléments dopants peuvent être ajoutés pour colorer le cristal initialement transparent. Par exemple, quelques ppm de fer et de titane lui conféreront une couleur bleue, tandis qu'un dopage au chrome lui donnera une couleur rouge, il sera alors appelé rubis. L'arrangement particulier des atomes d'aluminium et d'oxygène dans la structure du saphir lui confère ses propriétés physico-chimiques.

### 1.1.1 Structure cristalline

La structure cristalline du corindon appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}C$ , ou  $D_{3d}^6$  en notation Schoenflies [Dobrovinskaya *et al.* 2009], elle fait partie du système rhomboédrique. Les anions oxygène sont organisés selon un empilement hexagonal compact, dans lequel les deux tiers des sites octaédriques sont occupés par des cations aluminium. Une représentation du cristal se fait dans une maille hexagonale, comme sur la Figure I-1.

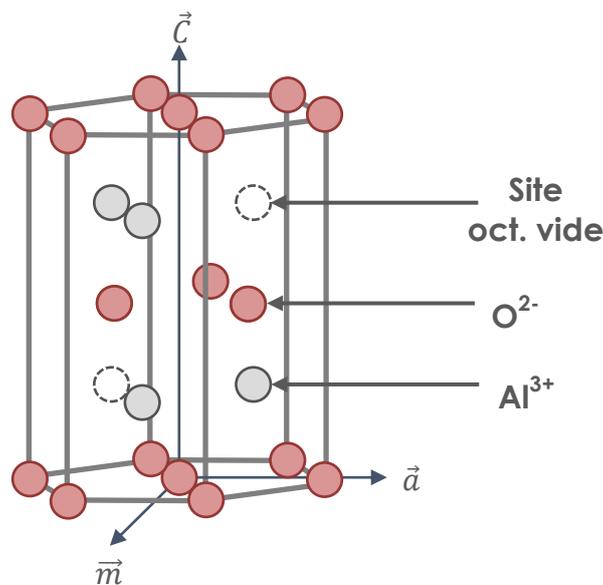


Figure I-1 : Représentation hexagonale d'une maille d'alumine.

Les plans remarquables visibles sur cette figure sont le plan basal et les plans prismatiques. Le plan basal (0001), normal à l'axe  $\vec{c}$ , constitue le socle de la maille élémentaire, il est formé d'un arrangement compact d'atomes d'oxygène dans la représentation choisie. Les familles de plans verticaux,  $a$   $\{11\bar{2}0\}$  et  $m$   $\{10\bar{1}0\}$  respectivement orthogonaux aux directions  $\vec{a}$  et  $\vec{m}$  et à leurs images par la symétrie 3 du cristal, sont appelés les plans prismatiques. Une autre manière de visualiser les plans cristallins les uns par rapport aux autres se fait à travers les plans de référence ; comme représenté sur la Figure I-2. Les plans représentés sont les plus stables ; autrement dit cette représentation correspond à la forme d'un cristal naturel, ou à celle d'une cavité [Choi *et al.* 1997]. Parmi les plans remarquables, le plan  $m$  est moins stable que les autres, il n'apparaît donc pas sur cette représentation.

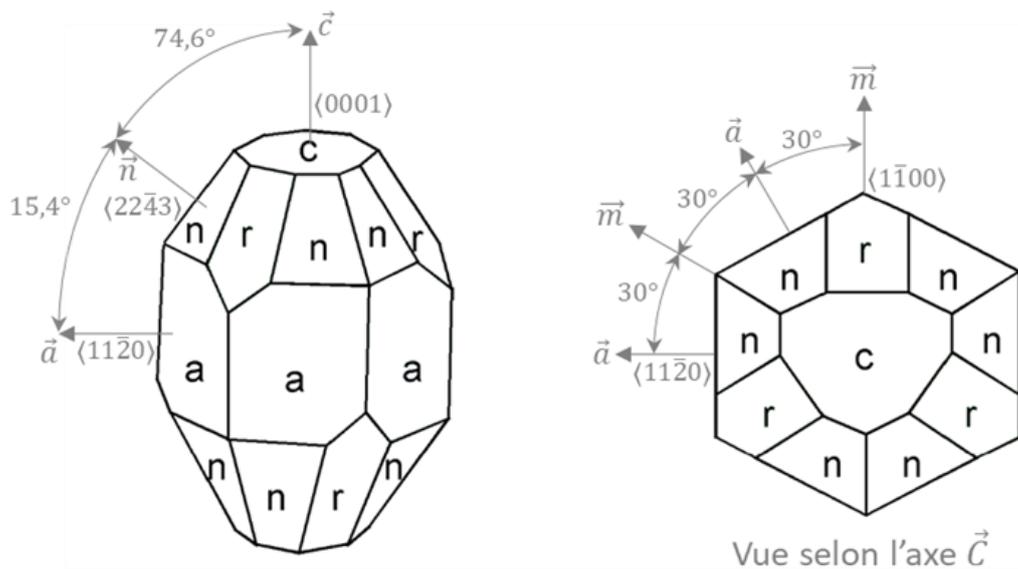


Figure I-2 : Représentation du faciès d'équilibre du saphir.  
Image traduite à partir de : [Dobrovinskaya et al. 2009]

Comme dans toute structure cristalline, plusieurs défauts peuvent apparaître : ponctuels (lacunes, atomes en insertion, atomes en substitution, dopants), linéaires (dislocations), surfaciques (sous joints et joints de grain) ou volumiques (précipités, ségrégations, inclusions, bulles, micro-vides) [Rudolph 2016]. Les propriétés physiques du cristal découlent de l'organisation des atomes, elles sont donc impactées par la nature et la quantité de défauts présents. Ainsi, des cristaux de qualité cristalline différentes peuvent présenter des comportements variés qui détermineront leurs domaines d'application.

### 1.1.2 Propriétés

Le corindon peut être recherché pour l'une de ses nombreuses propriétés, qu'elle soit physico-chimique (ex : utilisation à haute température ou biocompatibilité), optique (ex : transparence dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge), ou mécanique (ex : haute résistance mécanique). L'anisotropie du cristal lui confère d'autant plus de propriétés, qu'elles peuvent varier en fonction de l'arrangement des atomes dans les différentes directions de l'espace.

#### 1.1.2.1 Propriétés mécaniques

Les forces de cohésion au sein du cristal dépendent de la différence d'électronégativité entre les éléments. Dans le cas du corindon, elle est de 1,83 sur l'échelle de Pauling, ce qui indique que la cohésion est assurée aux deux tiers par des liaisons ioniques, et au tiers par des liaisons covalentes [Denape 1996]. Le caractère ionique du cristal limite les mouvements d'atomes, puisque des atomes de même charge ne peuvent se retrouver en vis-à-vis. Ainsi, les directions dans lesquelles les dislocations peuvent glisser sont limitées. Les systèmes de glissement principaux, basaux et prismatiques, sont schématisés en Figure I-3. Le plan de glissement basal (0001) peut être activé selon une des trois directions  $a$  ( $\bar{1}210$ ), comme représentée en bas à droite de la figure, mais aussi selon une des trois directions  $m$  ( $10\bar{1}0$ ). Il existe également deux types de systèmes de glissement prismatiques, présent chacun dans

trois directions équivalentes. Les plans  $a$   $\{1\bar{2}10\}$  activés dans une direction  $m$   $\langle 10\bar{1}0 \rangle$  comme schématisé, et les plans  $m$   $\{10\bar{1}0\}$  activés dans une direction  $a$   $\langle 1\bar{2}10 \rangle$  [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. À température ambiante, ce sont les plans de glissement prismatiques qui permettent la plasticité du cristal, leur contrainte critique d'activation est de l'ordre de 4 GPa, tandis que celle des plans basaux est de l'ordre de 30 GPa [Lagerlof *et al.* 1994 ; Heuer *et al.* 1998]. À haute température ce sont les plans de glissement basaux qui priment, bien que les systèmes prismatiques restent actifs [Kotchick & Tressler 1980 ; Cadoz *et al.* 1981], l'inversion entre les systèmes à lieu aux alentours de 750°C. La caractérisation des mouvements de dislocations au sein des plans de glissement a permis de mettre au point un modèle de simulation [Bodur *et al.* 2005]. Des déformations par maclage peuvent également avoir lieu, elles sont principalement observées à haute température [Lartigue-Korinek & Castaing 2003].

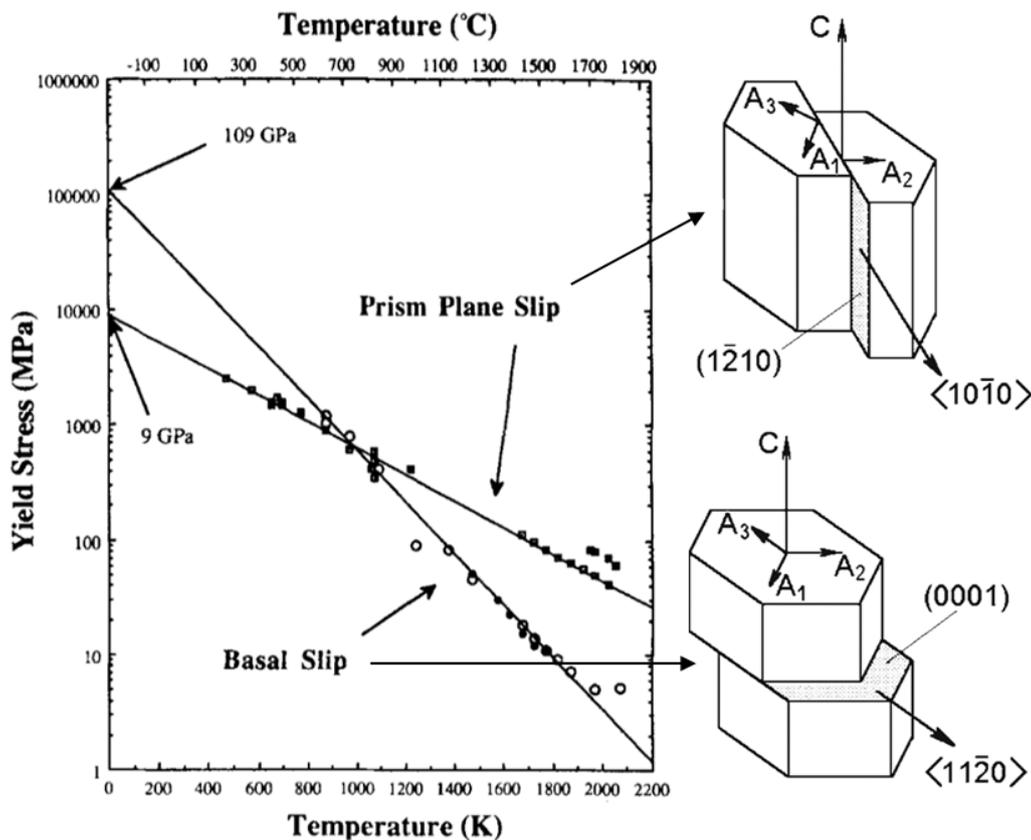


Figure I-3 : Représentations et contraintes critiques d'activation des plans de glissement basaux et prismatiques en fonction de la température [Lagerlof *et al.* 1994], [Dobrovinskaya *et al.* 2009].

Le corindon peut donc difficilement se déformer, et l'énergie qu'il emmagasine se dissipe principalement par la fracture. Autrement dit c'est un cristal dur et fragile. Avec une dureté de 9 sur l'échelle de Mohs, c'est le cristal naturel le plus dur après le diamant (10 sur l'échelle de Mohs). Cette grande dureté lui procure une très faible usure lorsqu'il est sollicité en friction. C'est pourquoi des rubis sont employés dans les mécanismes horlogers en tant que pivots et palettes d'ancre. Les cristaux transparents servent en tant que verres de montre inrayables, appelés glaces.

Le comportement élastique du saphir, c'est-à-dire sa déformation réversible sans déplacement d'atomes, est étudié à travers les constantes de rigidité indiquées dans le Tableau I-1. Par exemple, elles permettent le calcul du module d'Young en fonction de l'orientation cristalline, dont les valeurs sont mentionnées dans le Tableau I-2 sous la référence [Vodenitcharova *et al.* 2007], à l'aide de la formule suivante [Nye 1985] :

$$\frac{1}{E} = (1 - l_3^2)^2 s_{11} + l_3^4 s_{33} + l_3^2 (1 - l_3^2) (2s_{13} + s_{44}) + 2l_2 l_3 (3l_1^2 - l_2^2) s_{14}$$

$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{66}$	$C_{14}$
497,6 GPa	162,6 GPa	117,2 GPa	501,8 GPa	147,2 GPa	167,5 GPa	22,9 GPa

Tableau I-1: Constantes de rigidité du saphir [Winey *et al.* 2001].

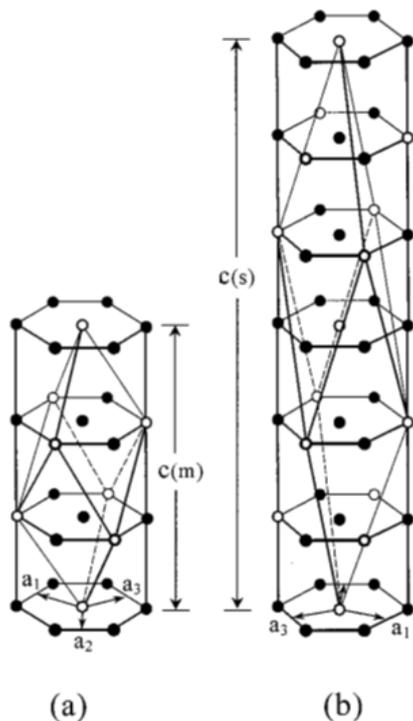


Figure I-4 : Mailles hexagonales du saphir : morphologique (à gauche) et structurale (à droite). Elles correspondent aux mailles rhomboédriques directe (à droite), et inverse (à gauche) [Kronberg 1957].

Dans la littérature les valeurs de ces constantes varient peu, à l'exception du coefficient  $C_{14}$ , qui est positif ou négatif en fonction des références. Sa valeur est liée à la maille utilisée pour décrire le cristal. En l'occurrence, le corindon peut être décrit par deux mailles rhomboédriques : directe ou inverse, de dimensions différentes [Winey *et al.* 2001]. Les mailles hexagonales associées, structurale ou morphologique, sont représentées sur la Figure I-4. Elles diffèrent par leurs paramètres de maille  $c$ , et une rotation de  $180^\circ$  autour de l'axe  $\vec{c}$ . Nous choisissons de travailler dans la maille hexagonale structurale, associée à la maille rhomboédrique directe, dont le rapport  $c/a = 2,7$ , et pour laquelle le coefficient  $C_{14}$  est positif. Nous pouvons noter que le coefficient d'anisotropie du saphir est de :  $2C_{44}/(C_{11} - C_{12}) = 0,88$ , ce qui indique que l'anisotropie du cristal est relativement faible. En effet, les valeurs de module d'Young calculées varient de moins de 20% entre elles.

Le Tableau I-2 répertorie des valeurs issues de la littérature de propriétés mécaniques mesurées selon différentes orientations. Ces valeurs sont issues de différents travaux, les méthodes de mesure varient donc, tout comme l'origine des cristaux. Ces deux paramètres viennent fortement influencer la disparité des valeurs, comme ont pu le montrer les travaux de Klein, Graça ou encore Gurjiyants.

Propriété	Axe $\vec{c}$	Axe $\vec{a}$	Axe $\vec{m}$	Axe $\vec{r}$
Micro-dureté Vickers [kg·mm <sup>-2</sup> ]	2878 <sup>E</sup> [4]	2212 <sup>E</sup> [4]	2212 <sup>E</sup> [4]	
Module d'Young [GPa]	450 ± 1 <sup>V</sup> [3] 454 ± 1 <sup>K</sup> [3] 455 <sup>E</sup> [4] 456,5 <sup>C</sup> [12] 460 <sup>E</sup> [11] 465 [9]	422 ± 1 <sup>K</sup> [3] 423 ± 1 <sup>V</sup> [3] 430 ± 5 <sup>H</sup> [9] 431,2 <sup>C</sup> [12]	410 ± 1 <sup>V</sup> [3] 421 ± 5 <sup>K</sup> [3] 424 <sup>E</sup> [11] 426 ± 4 <sup>H</sup> [9] 431,2 <sup>C</sup> [12]	340 ± 1 <sup>K</sup> [3] 345 ± 2 <sup>H</sup> [9] 379 ± 1 <sup>V</sup> [3] 386,1 <sup>C</sup> [12]
Résistance moyenne à la rupture en flexion 4 points [MPa]	703 [6] 726 ± 211 <sup>K</sup> [3] 930 <sup>E</sup> [4] 1055 ± 359 <sup>H</sup> [10] 1061 [6] 1145 ± 229 <sup>V</sup> [3]	350 <sup>E</sup> [4] 489 ± 53 <sup>K</sup> [3] 591 ± 156 <sup>V</sup> [3] 784 ± 275 <sup>H</sup> [10]	350 <sup>E</sup> [4] 439 ± 65 <sup>K</sup> [3] 501 ± 316 <sup>H</sup> [10] 703 ± 232 <sup>H</sup> [10] 726 ± 254 <sup>V</sup> [3]	427 [6] 452 ± 75 <sup>K</sup> [3] 585 ± 141 <sup>V</sup> [3] 595 [6]
Contrainte de Weibull en flexion 4 points $\sigma$ [MPa] ; $m$	725 ± 45 ; 6±2 <sup>H</sup> [2] 812 ; 3,42 <sup>K</sup> [3] 946 ± 166 ; 3,4 [6] 1001 ± 78 ; 3,4 [6] 1239 ; 5,41 <sup>V</sup> [3]	514 ; 9,45 <sup>K</sup> [3] 656 ; 3,70 <sup>V</sup> [3]	467 ; 7,30 <sup>K</sup> [3] 815 ; 3,16 <sup>V</sup> [3]	483 ; 6,60 <sup>K</sup> [3] 545 ± 14 ; 4,1 [6] 558 ± 54 ; 4,1 [6] 642 ; 4,34 <sup>V</sup> [3]
$K_{IC}$ [MPa·m <sup>-1/2</sup> ]	0,026 [11] 4,54 ± 0,32 [5] 5,62 <sup>C</sup> [14] 6,04 <sup>C</sup> [12] 7,0 <sup>V</sup> [7]	2,43 ± 0,26 [5] 2,51 <sup>C</sup> [12] 2,73 ± 0,13 <sup>K</sup> [3] 2,84 <sup>C</sup> [14] 3,05 ± 0,32 <sup>V</sup> [3]	2,51 <sup>C</sup> [12] 2,53 ± 0,06 <sup>K</sup> [3] 3,14 ± 0,30 [5] 5,19 ± 0,13 <sup>V</sup> [3]	2,15 <sup>C</sup> [12] 2,38 ± 0,14 [5] 2,67 <sup>C</sup> [14]
Resistance à la compression [MPa]	1972 ± 457 <sup>H</sup> [10]	2002 ± 293 <sup>H</sup> [10]		
Energie de surface de la rupture [J·m <sup>-2</sup> ]	21,54 [9] 40 <sup>C</sup> [12] > 40 <sup>V</sup> [8] [13] 50,7 <sup>V</sup> [7]	8,1±0,8 <sup>K,C</sup> [3] 7,3 <sup>C</sup> [12] 10,2 ± 2,1 <sup>V,C</sup> [3]	7,0 ± 0,3 <sup>K,C</sup> [3] 7,3 <sup>C</sup> [12] 7,3 <sup>V</sup> [8] [13] 11,43 [9] 30,2 ± 1,5 <sup>V,C</sup> [3]	6 <sup>C</sup> [12] 6,0 <sup>V</sup> [13] 7,68 [9] > 7,8 <sup>V</sup> [7]

Tableau I-2 : Mesures des propriétés mécaniques du saphir à température ambiante. Lorsque le procédé de croissance des cristaux est connu, il est indiqué en exposant : les cristaux Verneuil sont indiqués par un <sup>V</sup>, ceux EFG par un <sup>E</sup>, les Kyropoulos par un <sup>K</sup> et les HEM par un <sup>H</sup>. Les valeurs calculées sont indiquées par un <sup>C</sup>.  
Sources : [1 : Azdari et al. 1998] ; [2 : Black 2001] ; [3 : Graça et al. 2014] ; [4 : Gurjiyants et al. 1999] ; [5 : Iwasa et al. 1981] ; [6 : Klein 2004] ; [7 : Krell & Schulze 1979] ; [8 : Mizumoto et al. 2017] ; [9 : Salem 2006] ; [10 : Schmid & Harris 1998] ; [11 : Scholz et al. 2004] ; [12 : Vodenitcharova et al. 2007] ; [13 : Wiederhorn 1969] ; [14 : Wunderlich & Awaji 2001]

Dans son article de 2004, C. Klein [Klein 2004] mesure la résistance à la rupture en flexion quatre points pour les plans *c* et *r* de saphirs provenant de deux fournisseurs : Union Carbide et Crystal Systems. Pour les deux orientations cristallines il mesure une résistance inférieure de 30% pour les cristaux produits par Union Carbide comparés à ceux de Crystal Systems. Cette différence est moins significative lorsque qu'il présente ces résultats après une analyse de Weibull. Les valeurs moyennes de contraintes à la rupture de  $703 \pm 242$  MPa et  $1061 \pm 373$  MPa pour le plan *c* deviennent respectivement  $\sigma_{Weibull} = 946 \pm 166$  MPa ;  $m_{Weibull} = 3,40 \pm 1,53$  et  $\sigma_{Weibull} = 1001 \pm 78$  MPa ;  $m_{Weibull} = 3,41 \pm 1,61$ . La contrainte de Weibull correspond à la valeur relevée pour 63,2% de probabilité de rupture ; autrement dit 63,2% des contraintes à la rupture mesurées ont une valeur inférieure à ce seuil. Le coefficient  $m_{Weibull}$  représente la dispersion des valeurs expérimentales autour de cette contrainte : plus il est élevé plus les valeurs sont resserrées. Cet article, en plus de montrer la disparité des cristaux, présente également l'importance d'un travail statistique dans l'analyse de résultats mécaniques.

Le travail de S. Graça [Graça *et al.* 2014] a porté sur l'étude de saphirs élaborés par deux procédés différents : Verneuil et Kyropoulos, tous deux détaillés dans le paragraphe 1.2. Cet article permet de constater quelles sont les propriétés mécaniques les plus affectées par le procédé d'élaboration. Par exemple le module d'Young ne varie que très peu entre les cristaux Kyropoulos et Verneuil : de seulement 1 GPa pour l'orientation *a* ( $422 \pm 1$  GPa en Kyropoulos et  $423 \pm 1$  GPa en Verneuil), et au maximum de 40 GPa pour l'orientation *r* ( $340 \pm 1$  GPa en Kyropoulos et  $379 \pm 1$  GPa en Verneuil). La contrainte à la rupture en revanche varie beaucoup plus, surtout pour l'orientation *c* où elle augmente de plus de 50 % entre Kyropoulos et Verneuil ; que ce soit en valeur moyenne ( $726 \pm 211$  MPa en Kyropoulos et  $1145 \pm 229$  MPa en Verneuil) ou après une analyse de Weibull (812 MPa en Kyropoulos et 1239 MPa en Verneuil). Les différentes valeurs issues de cet article permettent de se rendre compte que les cristaux Verneuil ont globalement une meilleure résistance mécanique que les cristaux Kyropoulos, et ce quelle que soit l'orientation. Bien que les modules d'Young des cristaux soient globalement équivalents, les contraintes à la rupture et les ténacités sont plus élevées pour les cristaux Verneuil. Les énergies de surface de la rupture calculées sont également plus élevées pour les cristaux Verneuil, qui ont fourni plus d'énergie à la création des surfaces de rupture.

L'étude de P.A. Gurjiyants [Gurjiyants *et al.* 1999] porte sur des cristaux issus d'un même procédé, dont les propriétés ont été mesurées en sortie de cristallisation et après un recuit. Dans le Tableau I-2, seules les valeurs après recuit sont présentées. La dureté des cristaux est particulièrement impactée par les conditions thermiques subies par le cristal : elle n'est que de  $2\,157 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  pour le plan basal et  $1\,424 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  pour les plans prismatiques ; alors qu'après le recuit de stabilisation elle monte à  $2\,878 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  pour le plan basal et  $2\,212 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-2}$  pour les plans prismatiques. Cet article insiste encore une fois sur le rôle du procédé d'élaboration sur les propriétés du cristal final. Des cristaux qui ont été soumis à de forts gradients de température sans être recuits présentent des propriétés mécaniques amoindries.

La mesure de la contrainte à la rupture par flexion 4 points est l'une des valeurs qui varie le plus en fonction des différentes références ; parfois sans être explicable par une différence de procédé, comme dans les travaux de F. Schmid [Schmid & Harris 1998]. Ceux-ci portent exclusivement sur des cristaux cristallisés par la méthode

HEM, pourtant les contraintes à la rupture mesurées lorsque l'axe  $\vec{m}$  est sollicité vont de 501 MPa à 703 MPa. Cette différence de 200 MPa s'explique par l'orientation cristalline de l'éprouvette. Dans les deux cas l'axe  $\vec{m}$  est sollicité en traction ; mais l'orientation cristalline est pivotée de 90° autour de cet axe entre les deux lots d'éprouvettes. La valeur mesurée la plus faible : 501 ± 316 MPa correspond au type 4 sur la Figure I-5 ; tandis que la valeur plus élevée 703 ± 232 MPa correspond au type 2. L'orientation cristalline détaillée des éprouvettes n'est pas toujours spécifiée dans les articles, elle peut expliquer la disparité entre certaines valeurs.

### Flexure bars

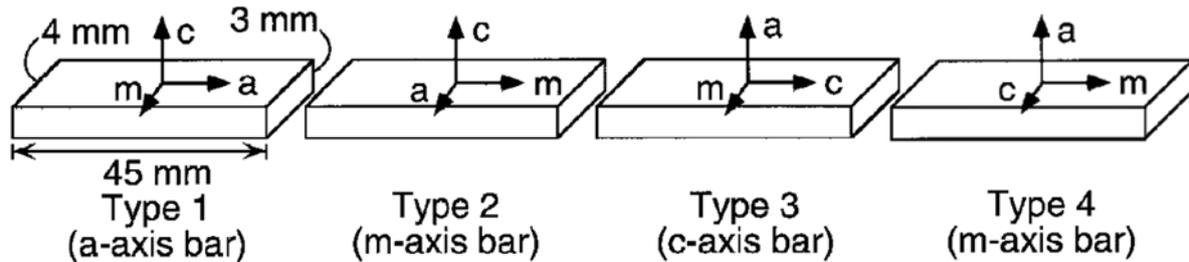


Figure I-5 : Orientation des éprouvettes de flexion 4 points dans les travaux de F. Schmid [Schmid & Harris 1998].

Enfin, la préparation des éprouvettes tout comme l'environnement de mesure influence également les propriétés mécaniques du cristal. Les essais de D. Black [Black 2001] couplés à de la topographie par rayons X lui ont permis d'identifier les éprouvettes manipulées avec inattention par leur faible résistance mécanique. Les défauts proches de la surface peuvent être réduits par un traitement thermique, permettant d'améliorer les propriétés mécaniques, comme l'a montré l'étude de Pinkas *et al.* [Pinkas *et al.* 2010]. Tout comme un polissage chimique a permis à C. A. Klein [Klein 2004] de doubler la résistance mécanique des cristaux à 600°C. Même la direction de polissage [Becher 1976], une exposition prolongée à des solvants [Hainsworth & Page 1994], ou l'atmosphère de mesure [Salem 2006] peuvent avoir un impact sur les propriétés mesurées. Certaines études ne remarquent que très peu de différences liées à l'état de surface [Jacoby & Goodrich 2005], cependant moins de dix éprouvettes par conditions expérimentales ont été rompues.

Le saphir peut également être utilisé à haute température, cependant ses propriétés mécaniques peuvent être amoindries. Trois études [Gurjyants *et al.* 1999 ; Fischer *et al.* 1990 ; Newcomb & Tressler 1994] menées entre 1990 et 1999, dont les résultats sont résumés en Figure I-6, ont montrées que la résistance mécanique du plan basal chute avec la température, tout comme le module d'Young [Lanin *et al.* 2003]. Pour les plans prismatiques, il est plus difficile d'identifier une tendance ; puisqu'en fonction des études la résistance diminue, reste stable, ou augmente avec la température.

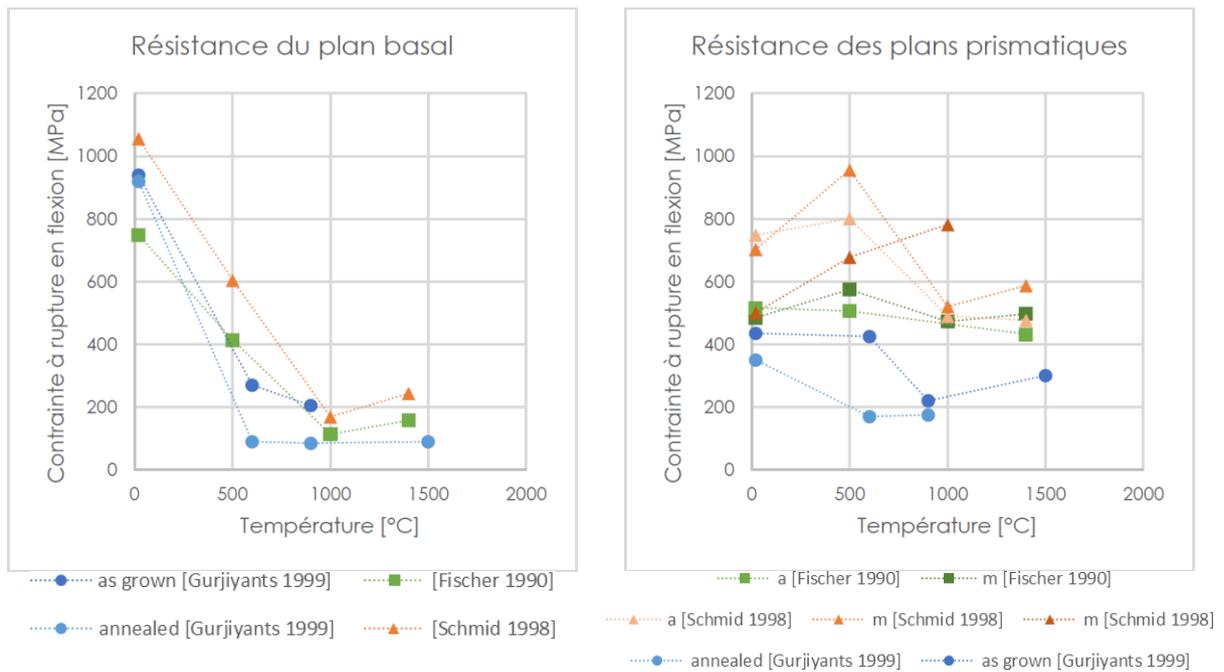


Figure I-6 : Évolution de la résistance mécanique du saphir à haute température, pour le plan basal à gauche, et les plans prismatiques à droite.

La différence de comportement en fonction de la température est généralement liée à la transition fragile-ductile [Roberts *et al.* 1993]. Le comportement du saphir à température ambiante est fragile, mais au-delà de sa température de transition son comportement devient ductile. Cette transition fragile-ductile n'est pas équivalente dans toutes les directions cristallines [Mizumoto *et al.* 2017], ce qui peut expliquer la différence de comportement en température du plan basal face aux plans prismatiques. Le comportement ductile du saphir peut être observé à température ambiante à condition de réduire l'échelle, en travaillant en nano-indentation, ou sur des micro piliers [Montagne *et al.* 2014].

Des études ont cherché à augmenter la résistance mécanique du saphir à haute température par l'ajout de dopants : chrome [Quispe-Cancapa *et al.* 2005 ; 2008] ou titane [Savrun *et al.* 2001]. Le rubis, dopé au chrome présente des propriétés mécaniques amoindries par rapport au saphir, quelle que soit la température. Le dopage au titane permet quant à lui d'augmenter significativement la contrainte à la rupture et la ténacité du cristal à 600°C. Les propriétés mécaniques s'améliorent avec le dopage jusqu'à un seuil de 0,11% massique, au-delà duquel elles restent constantes.

À température ambiante, c'est par des revêtements que la résistance à la rupture peut être améliorée [Klein 2004 ; Johnson & Moran 1999]. Ils participent principalement à diminuer les contraintes au niveau des points d'appuis, car leur effet est observé même lorsque la zone de concentration maximale de contrainte n'est pas revêtue. En revanche, un revêtement peut modifier la résistance à la rayure, ainsi que les propriétés optiques du cristal.

### 1.1.2.2 Propriétés optiques

Le saphir est transparent, avec une transmission supérieure à 80% sur une large gamme de longueurs d'onde allant de 200nm à 5µm [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. Ainsi il est transparent dans le spectre du visible, mais aussi des infrarouges proches et d'une partie des ultraviolets. Il peut être recherché en tant que vitre inrayable, ou pour son spectre de transmission plus large que celui du verre. C'est ainsi que le saphir est employé pour protéger les systèmes de lecture des appareils de tri postal, ou de certaines caisses enregistreuses de grande distribution. Lorsque la qualité cristalline est excellente, le saphir a également des applications dans le domaine des lasers.



Figure I-7 : Exemple de cristal biréfringent, ici de la calcite photographiée par l'École Polytechnique de Montréal.

Cependant pour des utilisations optiques poussées le choix de l'orientation cristalline est important. En effet, le saphir est un cristal trigonal, il a donc des propriétés de biréfringence uniaxe. Lorsqu'un rayon lumineux traverse le cristal il est divisé en deux rayons partiels : ordinaire et extraordinaire, possédant des indices de réfraction différents. La division du faisceau en deux entraîne un dédoublement de l'image au travers du cristal. Un exemple à travers un cristal de calcite est présenté en Figure I-7. En traversant le cristal, les deux faisceaux n'ont ni la même polarisation, ni la même vitesse de propagation [Patzelt 1985].

La biréfringence du saphir, même si elle est moins spectaculaire que pour la calcite, permet son observation en polarisation croisée. En effet, le cristal traversé par de la lumière initialement polarisée transmet deux faisceaux dont les polarisations sont orthogonales, comme schématisé en Figure I-8. En plaçant un filtre polarisé perpendiculaire de l'autre côté du cristal, on obtient un signal lumineux qui dépend de l'orientation du cristal. Cette technique simple à mettre en œuvre permet de connaître rapidement l'orientation de cristaux.

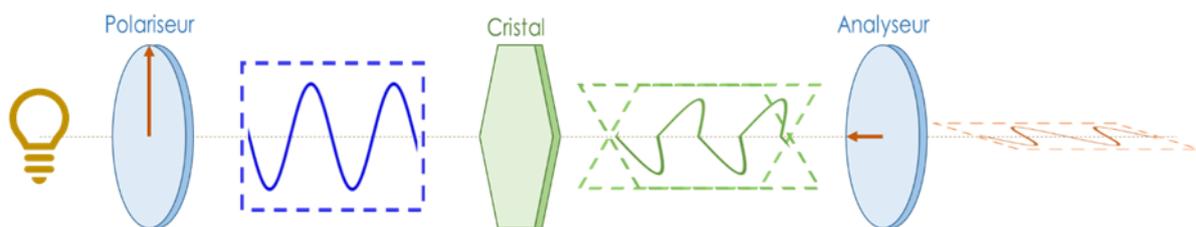


Figure I-8 : Schéma de principe de la polarisation croisée.

Il existe une condition d'extinction pour le saphir en polarisation croisée : lorsque l'axe  $\vec{c}$  est parallèle à la direction de polarisation de l'analyseur ou du polariseur. Il est alors possible, lorsque les cristaux possèdent des domaines présentant des désorientations supérieures au dixième de degré de les observer. Ainsi par exemple, le cristal dont la photographie en polarisation croisée est présentée en Figure I-9 est composé de plusieurs grains légèrement désorientés les uns par rapport aux autres. Comme ils ne peuvent pas tous se trouver simultanément en condition d'extinction, ils apparaissent plus ou moins lumineux. Cette technique permet rapidement d'identifier les différents grains d'un cristal ainsi que les zones faiblement désorientées d'un monocristal.

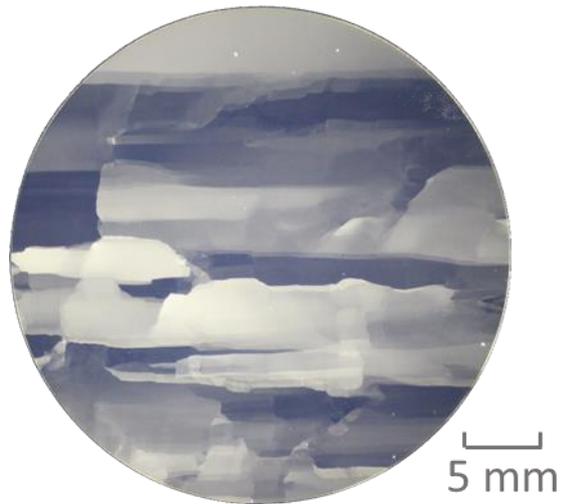


Figure I-9 : Exemple de cristal photographié en polarisation croisée.

### 1.1.2.3 Autres propriétés physico-chimiques

Comme la plupart des oxydes, l'alumine est un isolant aussi bien électrique que thermique. Elle présente également une grande inertie chimique, lui conférant une excellente résistance à la corrosion ainsi qu'un caractère biocompatible. Le corindon peut être utilisé jusqu'à de très hautes températures, puisqu'il ne fond qu'autour de 2050°C. Cet avantage en utilisation complique son élaboration qui demande un apport de chaleur conséquent. Ces différentes propriétés confèrent une grande longévité au cristal.

## 1.2 Croissance de cristaux

L'aluminium est l'un des éléments les plus présents sur la croûte terrestre ; après l'oxygène et le silicium, et devant le fer [Yaroshevsky 2006]. Cette disponibilité rend l'alumine suffisamment bon marché, pour encourager la production industrielle de saphir. Le procédé **Verneuil** fut le premier à voir le jour à l'aube du XX<sup>ème</sup> siècle [Verneuil 1902]. L'alumine est fondue aux alentours de 2050°C avant de resolidifier au contact d'un germe qui détermine l'orientation du cristal final. Verneuil est souvent considéré comme le fondateur de la croissance cristalline, car le principe de sa méthode a été repris dans de nombreuses techniques [Scheel 2000]. Les procédés qui s'en sont inspirés ont cependant lieu dans une enceinte hermétique sous atmosphère contrôlée à partir d'un bain liquide, garantissant un meilleur contrôle de l'environnement de croissance.

Jan **Czochralski** fut le premier en 1916 [Czochralski 1918] à mettre au point le procédé portant son nom, aujourd'hui largement utilisée pour la croissance de semi-conducteurs [Scheel 2000]. Les procédés **Stepanov** dans les années 1950 [Duffar 2010] puis Edge-defined Film-fed Growth (**EFG**) en ont dérivé par l'ajout de filières afin d'améliorer le contrôle de la géométrie. En parallèle, les méthodes **Bridgman** et

**Kyropoulos** mises au point dans les années 1920 [Dobrovinskaya *et al.* 2009 ; Duffar 2010] permettent l'élaboration de cristaux de grande taille, dont ont dérivé les techniques Heat Exchanger Method (**HEM**) et **Bagdasarov** au milieu des années 1960 [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. Ces procédés de croissance, initialement développés pour d'autres mono cristaux se sont adaptés à l'alumine avec l'avènement du laser en 1960 et un besoin de saphirs de plus grandes dimensions [Tatarchenko 2005].

### 1.2.1 Le procédé Verneuil

Dans le procédé Verneuil, c'est la combustion de l'hydrogène qui est utilisée pour fondre l'alumine [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. Celle-ci, stockée sous forme de poudre au-dessus du chalumeau, est retenue par un tamis. L'action régulière d'un marteau engendre un flux de poudre, qui est entraîné par l'oxygène dans le chalumeau représenté sur la Figure I-10. La combustion des gaz à lieu en sortie de chalumeau, lorsque hydrogène et oxygène se mélangent. La flamme permet de fondre la poudre micrométrique d'alumine, qui se transforme alors en gouttelettes. Celles-ci viennent ensuite se déposer sur le cristal en croissance, formant un ménisque liquide. Au fur et à mesure que le cristal est tiré vers le bas et se refroidit, l'alumine se solidifie en conservant l'orientation cristalline du germe initial. La fin de la cristallisation est assez brutale, puisqu'elle se fait par extinction de la flamme. Les premiers cristaux formés étaient des sphères nommées boules. Ce nom est resté bien que les cristaux produits soient désormais des cylindres de quelques centimètres de diamètre sur une quinzaine de long. Le procédé Verneuil permet également de cristalliser des spinelles ( $MgAl_2O_4$ ) de structure cubique, dont les couleurs viennent compléter la gamme possible avec le corindon.

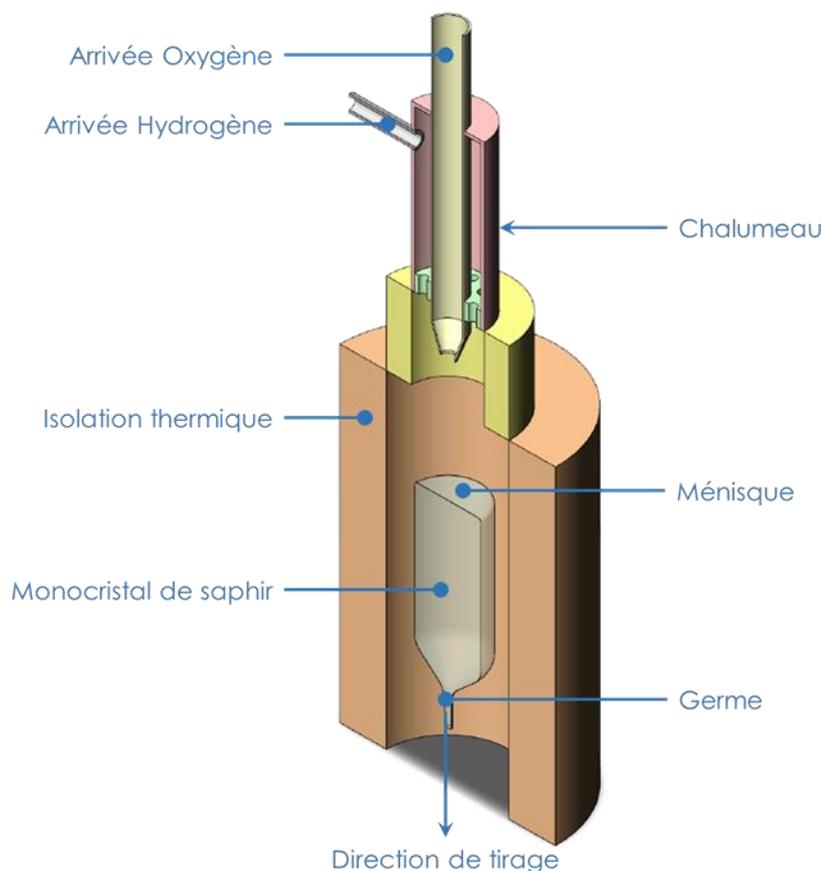


Figure I-10 : Schéma du procédé Verneuil.

L'avantage principal du procédé Verneuil est sa capacité de production : le cycle de croissance dure une vingtaine d'heures, en comptant le refroidissement, sur des fours montés en série pour optimiser le rendement. Toutefois, un apport conséquent de gaz est nécessaire, de soixante à quatre-vingt mètres cube par cristal. L'isolation thermique est également l'un des challenges du procédé, le matériau employé doit résister à la température maximale de la flamme de 2 810 °C [Gaydon & Wolfhard 1979]. L'utilisation d'une flamme comme source de chaleur entraîne des gradients de température difficilement compensés par l'isolation, qui facilitent l'apparition de défauts cristallins. Le refroidissement brutal génère également des contraintes internes, qui nécessitent une étape de relaxation avant tout usinage [Ricard & Cioccolani 1972]. Pour améliorer la qualité interne des cristaux, les techniques développées par la suite se font dans des enceintes fermées, sous atmosphère contrôlée. Ainsi, les gradients de température sont mieux maîtrisés et les impuretés gazeuses éliminées. Cependant, le procédé Verneuil garde un avantage par rapport aux autres techniques : l'absence de creuset, et donc de contamination par celui-ci.

### 1.2.2 Czochralski

Le procédé Czochralski est le précurseur du tirage de monocristaux à partir d'un bain fondu [Tomaszewski 2002]. L'alumine solide est placée dans un creuset, avant d'être chauffée à haute température, dans une enceinte hermétique, jusqu'à fusion totale. Sur le schéma descriptif du procédé en Figure I-11, la chaleur est apportée par le suscepteur représentant le chauffage inductif couramment utilisé. Lorsque le bain d'alumine est totalement liquide, la solidification peut démarrer. Le germe en rotation est approché délicatement de la surface du liquide. Une fois le contact établi, il est tiré vers le haut tout en continuant sa rotation. Les vitesses de tirage et de rotation sont primordiales dans ce procédé, puisqu'elles contrôlent la géométrie du cristal final. Seuls des cristaux cylindriques peuvent être formés, dont le diamètre peut atteindre une centaine de millimètres. La longueur du cristal est imposée par la hauteur de l'installation, et la contenance du creuset.

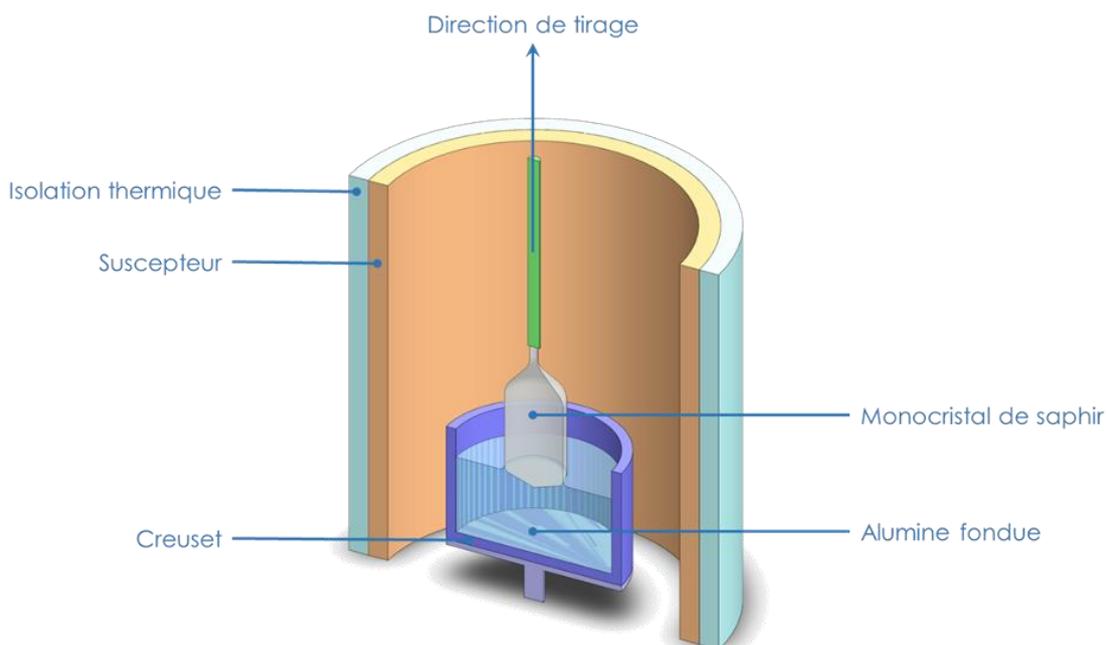


Figure I-11 : Schéma du procédé Czochralski.

La croissance depuis un bain liquide est assez simple pour le cristal pur, mais se complexifie pour ceux dopés. En effet les gradients de concentrations à l'interface solide-liquide sont difficile à maîtriser, modifiant la concentration de dopants dans le liquide, et entraînant une inhomogénéité de concentration dans le cristal final.

### 1.2.3 Edge-defined Film-fed Growth (EFG)

Par rapport à la méthode Czochralski, une filière est ajoutée dans cette technique pour maîtriser la géométrie du cristal. Dans l'exemple présenté en Figure I-12 la filière utilisée permet de faire croître une plaque, néanmoins toutes sortes de profilés peuvent être élaborés à l'aide de filières appropriées [Theodore 1998]. Un canal capillaire permet de faire monter l'alumine liquide jusqu'au sommet de la filière où un ménisque se forme. Le germe en est mis au contact, puis tiré lentement vers le haut, permettant l'élargissement progressif du profilé jusqu'à la géométrie de la filière. Le tirage se poursuit à une vitesse de l'ordre du millimètre par minute jusqu'à la longueur souhaitée. En fin de tirage la vitesse est fortement augmentée pour déstabiliser le ménisque et le rompre. L'enceinte close du four, et le chauffage électrique, permettent un refroidissement lent sous atmosphère contrôlée.

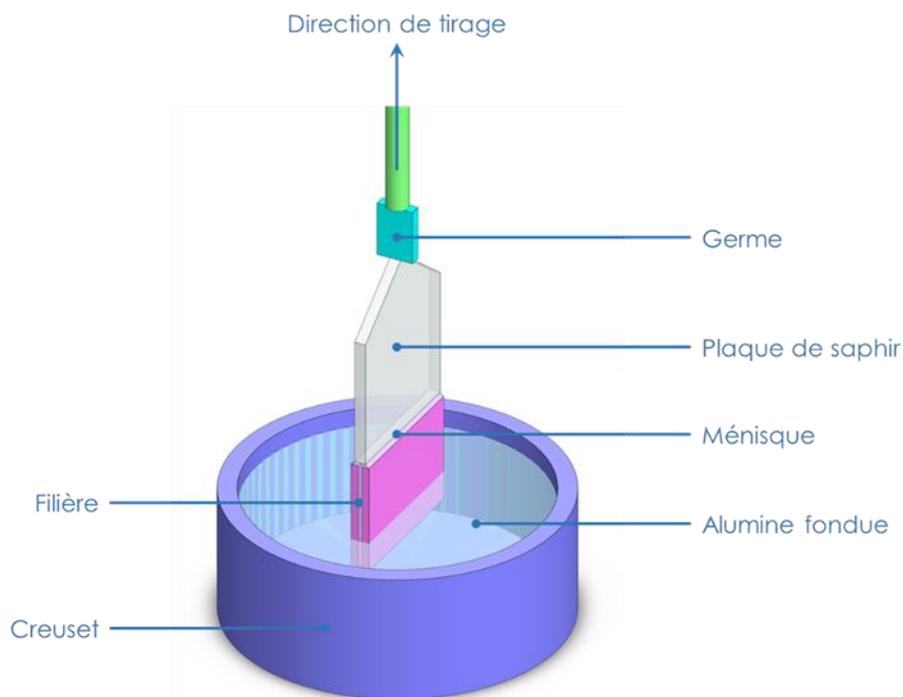


Figure I-12 : Schéma du procédé EFG, appliqué à la croissance d'une plaque.

La croissance de cristaux dopés est encore plus compliquée en EFG qu'en Czochralski. Cela s'explique par les mouvements de convection dans le ménisque, qui entraînent les dopants vers la surface du cristal [Bunoiu 2003]. L'apport de liquide à l'interface avec le solide est trop faible pour compenser cet effet. Les dopants sont donc concentrés en surface des cristaux obtenus, dans la partie éliminée lors de l'usinage.

### 1.2.4 Kyropoulos

Pour la technique Kyropoulos, schématisé en Figure I-13, la solidification se fait désormais dans le bain liquide, maintenu à une température proche de celle de fusion. Comme pour le procédé Czochralski, un germe en rotation, dont la température est légèrement inférieure à celle de fusion est approché de la surface du bain. Tout au long de la croissance, le germe représente le point froid du système, en évacuant sa chaleur par la canne métallique qui le maintient [Sen 2018]. Le liquide autour du germe se solidifie lentement, élargissant progressivement le cristal immergé. La vitesse de croissance est inférieure au millimètre par heure, et peut se poursuivre jusqu'à épuisement du liquide. Le cristal atteint alors une dimension proche de celle du creuset. C'est ainsi que la société Rubicon parvint à former un saphir de 200 kg, dont le diamètre atteignait 420 mm [Harris 2009]. La solidification très lente et sous faible gradient de température des cristaux, leur donne une excellente qualité cristalline. En revanche le maintien à haute température de l'enceinte sur des temps longs demande un apport d'énergie conséquent.

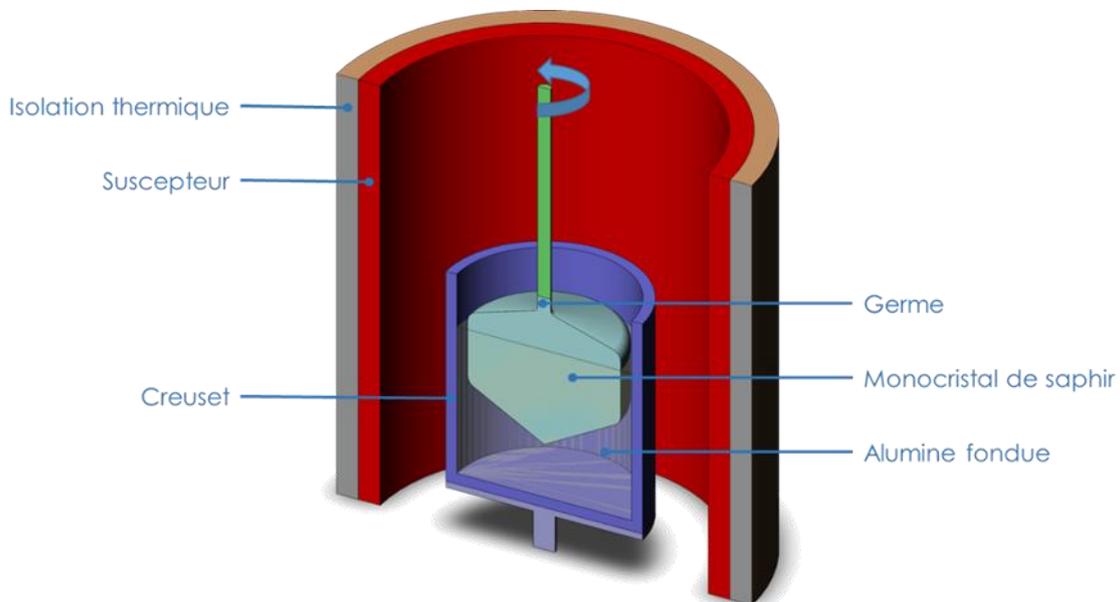


Figure I-13 : Schéma du procédé Kyropoulos.

La technique Heat Exchanger Method (HEM) se déroule de manière similaire au procédé Kyropoulos. À la différence que le germe est positionné au fond du creuset, et refroidit par un flux d'hélium. Le chauffage du creuset couplé au refroidissement du germe permettent une meilleure maîtrise des gradients de température. En revanche, le cristal croît en contact avec le creuset, ce qui n'est pas le cas en Kyropoulos.

### 1.2.5 Bagdasarov

La technique Bagdasarov est née à l'institut de cristallographie de Moscou au début des années 1970 [Harris 2009]. Elle se fait dans un moule appelé "Boat" étant donné sa forme semblable à une coque de bateau, comme visible sur la Figure I-14. Une fois rempli d'alumine solide le moule est chauffé jusqu'à fusion totale, à l'exception du germe situé dans la pointe, qui définira l'orientation du cristal final. Le moule est ensuite translaté, ici vers la droite, au travers d'une zone chaude à une vitesse de quelques millimètres par heure [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. En sortant de la zone

chaude, l'alumine liquide se refroidit au contact du germe, formant le monocristal de saphir.

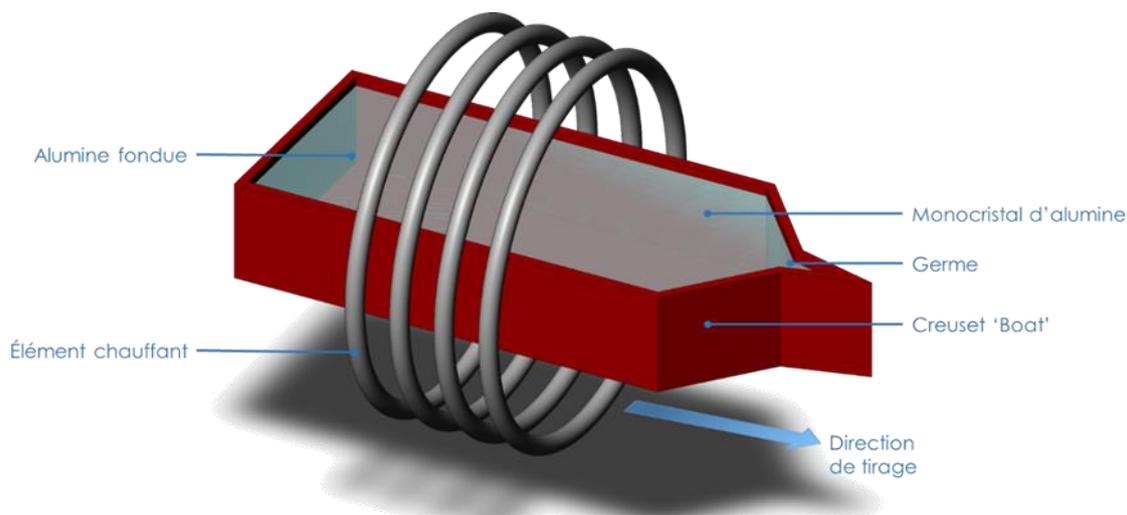


Figure I-14 : Schéma du procédé Bagdasarov.

### 1.2.6 Les différentes méthodes de croissance aujourd'hui

Chaque procédé possède ses avantages et inconvénients, permettant ainsi d'optimiser la croissance en fonction de l'application. Les dimensions et les qualités internes des cristaux varient d'un procédé à l'autre. L'orientation cristalline peut également dépendre de la méthode de croissance, car certaines orientations sont plus faciles à faire croître que d'autres. La croissance dans la direction de l'axe  $\vec{c}$  reste la plus difficile à maîtriser [Tatarchenko 2005]. Le tableau suivant répertorie les caractéristiques des quelques procédés décrits précédemment.

Technique de cristallisation	Dimensions des cristaux	Avantages	Inconvénients
<i>Verneuil</i>	Cylindres : Diamètre max. $\approx$ 4 cm Longueur max. $\approx$ 16 cm	Procédé peu coûteux Possibilité de dopage Production de masse	Faible qualité cristalline (mosaïcité inévitable)
<i>Czochralski</i>	Cylindres : Diamètre max. $\approx$ 20 cm Longueur limitée par la hauteur de l'installation	Diamètre précis et constant Bonne qualité cristalline	Difficulté de dopage homogène
<i>EFG</i>	Profilés Épaisseur max. $\approx$ 1 cm Longueur limitée par la hauteur de l'installation	Géométries complexes Peu d'usinage Bonne qualité cristalline	Dopage difficile
<i>Kyropoulos</i>	Lingots massifs limités par la taille du creuset	Excellente qualité cristalline Grandes dimensions	Procédé long et coûteux Usinage de cristaux massifs
<i>Bagdasarov</i>	Lingots prismatiques de la taille du moule Largeur max. $\approx$ 20 cm	Bonne qualité cristalline Géométrie prismatique	Utilisation d'un moule par cristal Inclusions provenant du moule

Tableau I-3 : Avantages et inconvénients de quelques procédés de croissance de monocristaux de saphir.

Les lingots Kyropoulos sont recherchés principalement pour leur excellente qualité cristalline (application optiques), ou pour les grandes dimensions. Les procédés EFG, Bagdasarov et Czochralski sont quant à eux privilégiés pour les géométries obtenues : toutes les géométries de profilés sont possibles en EFG (plaques, tubes, et formes plus complexes), quand le procédé Bagdasarov propose des épaisseurs plus importantes, et celui Czochralski des cylindres. Enfin, pour les quantités importantes le procédé Verneuil sera privilégié.

### 1.3 Conclusion

La vue d'ensemble des travaux déjà réalisés sur le comportement mécanique du saphir permettent de préciser les objectifs et la méthode de ce travail de thèse. En effet, les valeurs des propriétés mécaniques du cristal répertoriées dans le Tableau I-2 mettent en évidence leur extrême sensibilité. Le procédé d'élaboration tout comme l'orientation cristalline influent bien évidemment sur le comportement mécanique [Graça *et al.* 2014 ; Gurjiyants *et al.* 1999 ; Klein 2004 ; Schmid & Harris 1998]. Mais également la préparation des éprouvettes, à travers le polissage [Becher 1976 ; Klein 2004] d'éventuels traitements thermiques [Pinkas *et al.* 2010], ou simplement des inattentions lors de la préparation [Black 2001]. Même l'utilisation de solvants [Hainsworthe & Page 1994] et l'atmosphère de mesure [Salem 2006] peuvent impacter les résultats. Cependant, aucune étude ne semble établir la corrélation entre les propriétés mécaniques et la structure cristalline du saphir, en dehors de l'ajout de dopants.

Ces observations renforcent la nécessité pour R.S.A. Le Rubis de tester ses propres cristaux. Les étapes préalables à la réalisation des essais sont cruciales pour assurer la validité des résultats. Ainsi, les paramètres procédés étudiés doivent être clairement identifiés, et parfaitement maîtrisés lors de l'élaboration des cristaux dédiés aux éprouvettes. Nous choisirons donc des paramètres contrôlables, que nous pourrons faire varier pour étudier leurs influences. La préparation d'éprouvettes doit également être la plus reproductible possible, et le nombre d'étapes limitées. En effet, chaque opération est susceptible d'induire une dispersion supplémentaire sur les résultats finaux. Enfin, ce chapitre a également mis en évidence la nécessité d'une étude statistique [Klein 2004] dans l'interprétation des résultats. Un nombre conséquent d'éprouvettes est donc à prévoir, en adéquation avec l'étude statistique envisagée.

## Chapitre II Mise en place des essais mécaniques

L'attention portée à la préparation d'essais mécaniques est cruciale pour assurer la validité scientifique des résultats. À la fois : la croissance des cristaux, dont la traçabilité complète est nécessaire ; l'usinage des éprouvettes, qui se doit d'être identique et limiter au maximum d'endommager les cristaux ; et la précision du protocole d'essai pour garantir la répétabilité. Ce chapitre va exposer en détail les points suivants :

- ❖ L'élaboration des éprouvettes mécaniques débute donc par la croissance de cristaux. Deux procédés sont majoritairement utilisés à RSA pour l'horlogerie, les croissances Verneuil et EFG, qui font l'objet de cette étude. Grâce aux connaissances internes sur ces procédés et une étude numérique des flux de chaleur, des paramètres d'élaboration sont identifiés pour la mise en place d'un plan d'essai. Ainsi, des cristaux dont les conditions d'élaboration sont clairement identifiées sont prélevés directement en sortie de production.

- ❖ La quantité de cristaux nécessaires aux caractérisations mécaniques dépend des essais à réaliser. Ce sont eux qui déterminent les dimensions et quantités d'éprouvettes à préparer. Ils sont donc choisis, et conçus suffisamment en amont, pour permettre la mise au point de protocoles de mesure avant la réalisation des essais. Les bancs d'essais sont réalisés en se basant sur des normes et articles scientifiques.

- ❖ L'élaboration d'éprouvettes passe par des étapes d'usinage qui demandent quelques précautions. Tout d'abord les chocs thermiques lors d'étapes de collage ou décolage doivent être limités au maximum, pour éviter d'introduire des contraintes thermiques liées à la mise en forme des éprouvettes, et non à leur élaboration. Ensuite, certaines orientations cristallines peuvent entraîner des déviations de la découpe, le sciage doit donc être réfléchi et testé en amont afin de les éviter. Pour achever la préparation des éprouvettes, les surfaces sollicitées mécaniquement lors des essais sont polies pour éliminer toute amorce de rupture que représente un défaut de surface.

- ❖ Enfin, la préparation des essais mécaniques s'achève par un contrôle qualité des éprouvettes. Leurs dimensions ainsi que l'absence de défaut cristallin visible à l'œil nu sont entre autres vérifiées. Ces contrôles ont pour but de limiter, ou de comprendre, la dispersion des résultats de mesure, en dehors des paramètres d'entrée déterminés.

### II.1 Croissance de cristaux chez RSA

#### II.1.1 Procédé Verneuil

Les fours Verneuil RSA sont organisés en rampe de quarante-cinq fours, comme illustré par la photographie en Figure II-1. La poudre d'alumine est stockée dans neuf trémies alimentant chacune cinq semeuses. Les flux de gaz ne sont gérés que de façon générale pour toute une rampe. Par conséquent le rapport des débits de gaz est donc identique pour tous les chalumeaux.



Figure II-1 : Photographie d'une rampe de cristallisation Verneuil composée de 45 fours.

En revanche l'apport de poudre peut être modifié de manière individuelle par la hauteur du marteau, visible sur la Figure II-2 qui est une vue plus détaillée de la Figure I-10. Les marteaux sont actionnés à la même fréquence par la rotation d'un arbre à came. Les hauteurs de leurs axes pivot peuvent être modifiées par l'opérateur pour libérer plus ou moins de poudre sur le cristal, permettant d'ajuster la croissance de chaque boule. La quantité de poudre injectée participe au bilan thermique du système via l'enthalpie de fusion, et permet ainsi de jouer individuellement sur le flux de chaleur.

Le procédé nécessite une surveillance permanente pour garantir une hauteur constante du ménisque dans le four et ainsi la température du cristal. Lorsque le cristal ne descend pas assez vite par rapport à sa croissance, le front de cristallisation monte dans une zone plus chaude. La hauteur du ménisque augmente alors, puisque le cristal ne se solidifie plus aussi rapidement. Dans un cas extrême, la hauteur du ménisque devient trop importante pour satisfaire les équations d'équilibre hydrostatique, de l'alumine liquide à très haute température risque alors de couler le long de la boule et de fracturer la partie déjà solidifiée.

Inversement, un cristal trop froid risque de comporter des inclusions d'alumine infondu, si le front de solidification se trouve en-dessous de la zone chaude. À noter qu'il en est de même s'il est trop haut, car la température diminue à nouveau à proximité du chalumeau. En effet, s'agissant d'une flamme de diffusion, les gaz ne sont pas encore mélangés dans la partie supérieure de l'écoulement. Ainsi cette zone est moins chaude car la combustion n'a pas encore lieu. Ceci est visible notamment sur les cartographies d'émission naturelle du radical  $\text{OH}^*$  qui est un marqueur de la réaction de combustion et donc de la production de chaleur [Labor 2003]. Les images de chimiluminescence de la flamme en Figure II-3, montrent bien la localisation de la zone chaude dans la flamme.

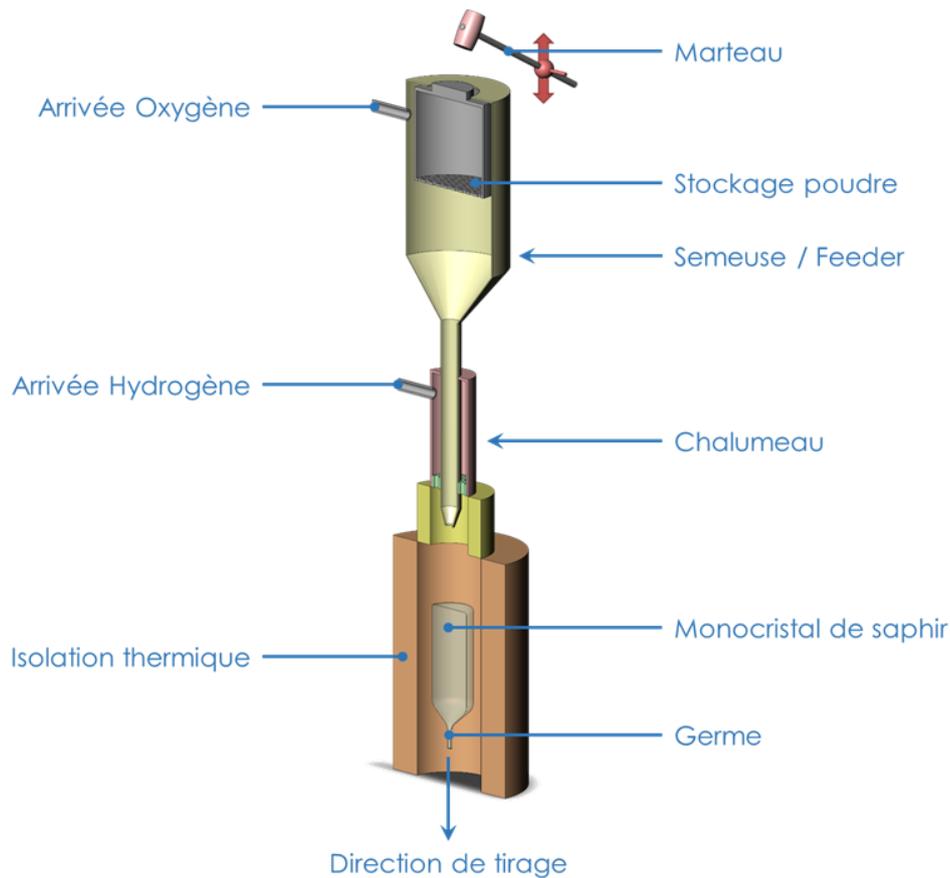


Figure II-2: Vue en coupe du procédé Verneuil.

Lors de la production de saphir, la poudre d'alumine injectée dans le jet central d'oxygène se disperse dans un cône en sortie de chalumeau. Une partie des particules va alimenter le ménisque et participer à la croissance du cristal. En revanche, du fait de la présence du cristal et du point d'arrêt que cela représente dans l'écoulement, environ 3 % de la masse cristallisée se dépose sur les parois du four. Entre deux cycles d'élaboration la poudre déposée et solidifiée sur le four est grattée pour libérer l'espace de croissance. Une partie de l'isolant est ainsi éliminée entre chaque croissance. Pour compenser l'impact sur la zone chaude (diminution du pouvoir isolant), les rapports gazeux sont adaptés au cours du cycle de vie des fours. Sur une même rampe, tous les isolants sont changés simultanément, et utilisés tant que la qualité des cristaux produits reste dans une tolérance définie par le service qualité.

La fin de cristallisation en Verneuil génère des sollicitations thermomécaniques importantes pour le matériau, notamment par l'extinction de la flamme qui occasionne un choc thermique pour le cristal. Pour limiter les risques de rupture, la flamme n'est pas éteinte immédiatement après l'arrêt d'injection de la poudre. Une phase dite de "lavage" permet d'initier le refroidissement : le cristal est descendu dans une zone moins chaude du four et le débit d'oxygène diminué, ce qui réduit la longueur de flamme et le flux de chaleur généré par la combustion. Cette étape limite ainsi les contraintes thermomécaniques mais n'est pas suffisante ; la moindre sollicitation mécanique sur le cristal peut le briser, une stabilisation est donc nécessaire. Le clivage permet de relâcher rapidement une grande partie des contraintes, mais coupe la boule en demi-cylindres. Il se fait sur le plan  $m\{10\bar{1}0\}$  qui contient l'axe de la boule, c'est l'un des plans préférentiels de clivage du corindon [Azhdari *et al.* 1998]. Le

clivage est employé pour les rubis, dans lesquels seules de petites pièces sont usinées, mais n'est pas applicable aux saphirs transparents destinés aux glaces de montre. C'est donc un recuit de 48h aux alentours de 1800°C sous une atmosphère azote, dans des nacelles en graphite qui permet de stabiliser le saphir et de relaxer ses contraintes.

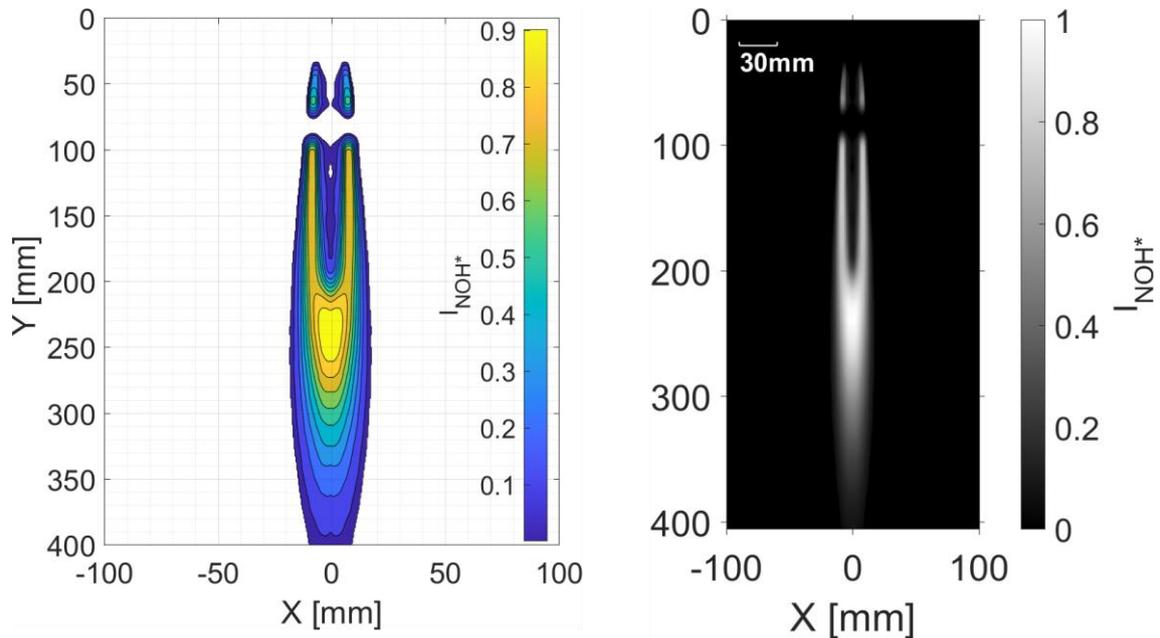


Figure II-3 : Chimiluminescence des radicaux  $\text{OH}^*$  dans la flamme Verneuil en l'absence de cristal après déconvolution d'Abel (à droite), et cartographie d'intensité d'émissions (à gauche).

#### II.1.1.1 Paramètres étudiés

Naturellement le choix des paramètres d'étude s'oriente vers les conditions thermiques les plus différentes auxquelles peuvent être soumis les cristaux. Un paramètre prépondérant est le niveau de vieillissement des réfractaires. Entre chaque cristallisation, appelées tournées, les fours sont creusés lors de l'élimination des dépôts formés sur les parois. Le réfractaire perd alors de son pouvoir isolant, en plus de la modification de sa géométrie interne. Ces deux paramètres sont compensés par une augmentation des débits de gaz. Toutes ces modifications entraînent des modifications des gradients de température, et inévitablement des contraintes thermomécaniques dans le cristal. Pour étudier ce paramètre, des boules sont prélevées dans les premières tournées, dès que le diamètre des boules atteint 34 mm. Sur la même rampe d'autres boules sont prélevées sur les dernières tournées avant la maintenance des réfractaires.

La qualité des gaz utilisés pour la combustion est également étudiée. Les rampes de cristallisations sont soit alimentées par les gaz produits par RSA, soit par ceux de l'usine voisine Arkema, pour qui l'hydrogène est un produit secondaire. Les gaz produit en interne sont plus secs, et d'une manière générale contiennent moins d'impuretés que ceux d'Arkema. La composition chimique des gaz influe sur le bilan de combustion, ainsi les cristaux obtenus avec les gaz RSA ne sont pas soumis aux mêmes gradients de température que ceux cristallisés avec les gaz Arkema. De plus, la croissance avec les gaz RSA se fait traditionnellement plus lentement qu'avec les gaz Arkema. C'est donc une combinaison de ces deux paramètres qui est étudiée.

Enfin, l'évolution du matériau au sein d'un même cristal est également prise en compte. Le maintien du diamètre des boules impose une augmentation des débits de gaz au cours de la croissance. Les conditions thermiques évoluent donc lors de la cristallisation, ainsi que les contraintes thermomécaniques, ce qui peut se répercuter sur les propriétés mécaniques. Ce troisième paramètre est étudié en prélevant des tranches proches du germe (pied de boule) et d'autres en fin de cristallisation (tête de boule).

Lot A	Lot B	Lot C	Lot D	Lot E	Lot F	Lot G	Lot H
Début de cycle isolant				Fin de cycle isolant			
Gaz RSA		Gaz Arkema		Gaz RSA		Gaz Arkema	
5 mm/h		8 mm/h		5 mm/h		8 mm/h	
Tête	Pied	Tête	Pied	Tête	Pied	Tête	Pied

Tableau II-1 : Conditions de croissance associées aux lots Verneuil.

Les cristaux sont regroupés par condition de croissance de manière à former huit lots, correspondant aux huit combinaisons possibles des trois paramètres de croissance étudiés. Le détail des conditions de croissance associées à chaque lot est présenté dans le Tableau II-1.

### II.1.2 Procédé EFG

Le procédé EFG, photographié en Figure II-4, est le deuxième procédé le plus employé pour la production de glaces de montres à RSA. Pour cela ce sont des plaques de 40mm de largeur par 3mm d'épaisseur qui sont tirées, dans lesquelles des disques sont usinées. Le nombre de plaques et leurs longueurs dépendent de la dimension de la filière, et donc de la taille de la zone chaude. Deux fours de dimensions différentes sont étudiés, l'un permettant de tirer dix-huit plaques de 480 mm de long simultanément, et l'autre vingt-six plaques de 560 mm. Certaines montres de plongée présentent des glaces plus épaisses ; pour cela des plaques de 8 mm d'épaisseur sont tirées. Elles sont au nombre de dix dans le plus petit des deux fours étudiés, et quatorze dans le second, les longueurs restant identiques.

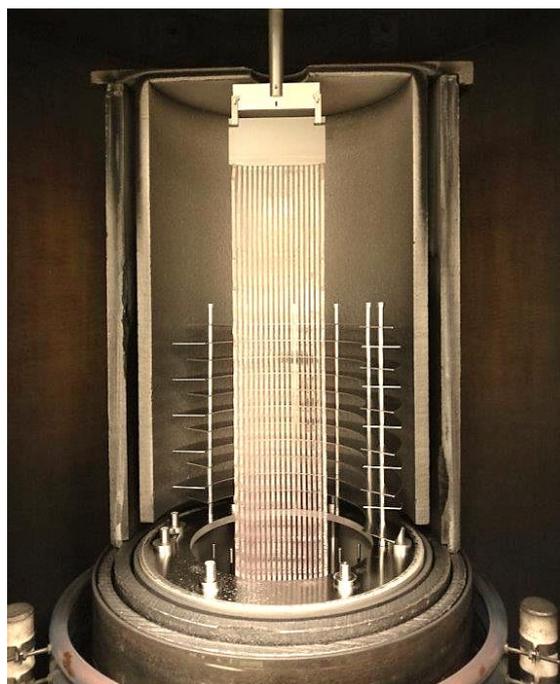


Figure II-4 : Photographie d'un tirage de 18 plaques dans un four de croissance EFG.

Les plaques sont tirées côte à côte, comme représenté par la Figure II-5, à l'aide d'un ou deux germes en fonction du nombre de plaques tirées simultanément : la multiplicité. Un même germe vient au contact de plusieurs ménisques et tire plusieurs plaques simultanément. Il doit être en mesure de supporter le poids de toutes les plaques en fin de tirage, c'est pourquoi deux germes peuvent être utilisés par sécurité lorsque la multiplicité est importante.

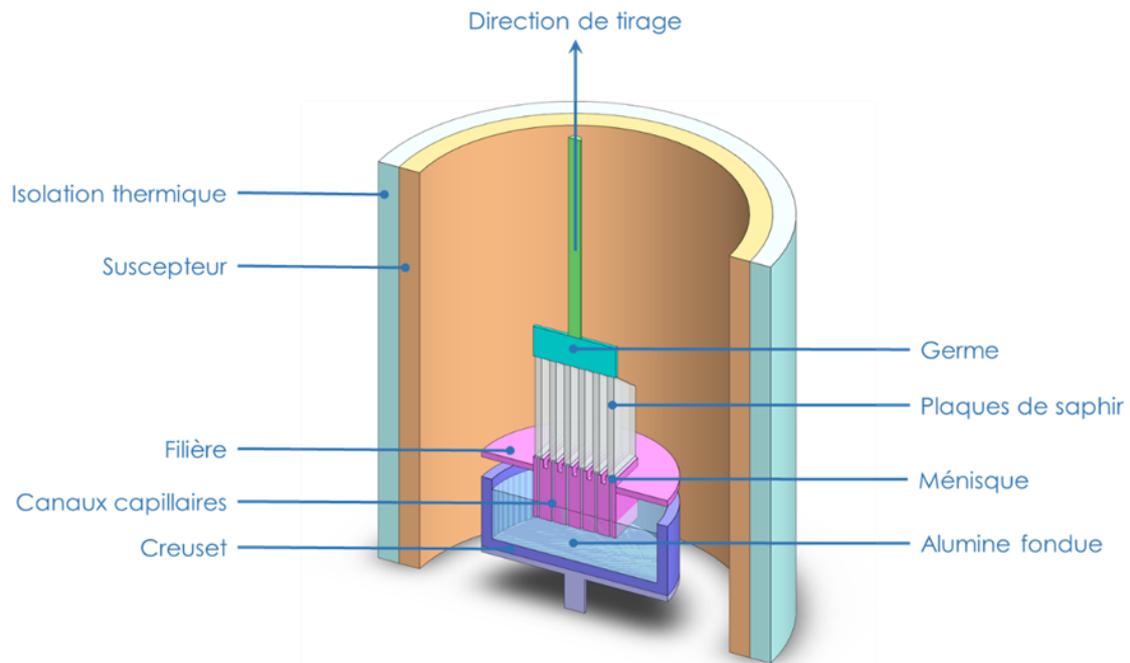


Figure II-5: Vue en coupe du procédé de croissance EFG.

Les fours, chauffés par induction, n'ont pas une température homogène. Afin que tous les ménisques soient à la température de fusion, la filière est courbée dans les deux directions, le point central étant plus bas que les extrémités. La filière schématisée en coupe sur la Figure II-6 illustre cette courbure, bien qu'elle ne soit pas représentative.

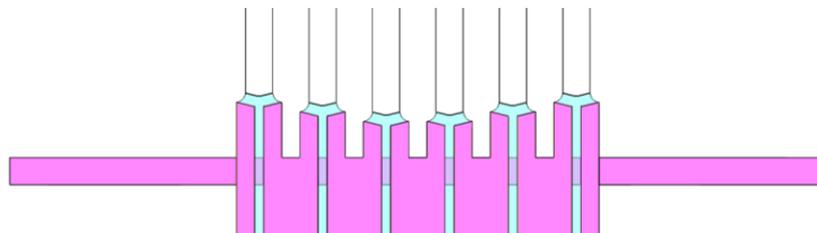


Figure II-6 : Détail de la vue en coupe du procédé EFG.

### II.1.2.1 Paramètres étudiés

Deux épaisseurs de plaques EFG sont cristallisées pour répondre aux demandes des clients. L'épaisseur du cristal a un rôle important sur le refroidissement, car plus le cristal est fin, plus il peut évacuer facilement sa chaleur. Ainsi, les cristaux épais sont soumis à des gradients de température plus importants, car la surface refroidit avant le cœur, générant des contraintes thermomécaniques. Ce premier paramètre peut impacter le comportement mécanique des cristaux, les deux épaisseurs produites, 3 mm et 8 mm sont donc étudiées.

Deux fours sont employés pour la production de ces cristaux, dont les dimensions diffèrent, et donc les gradients de température. Des cristaux sont donc prélevés dans chaque four afin d'étudier l'influence des différents parcours thermiques.

Une autre différence de parcours thermique apparaît entre le début et la fin de cristallisation d'une même plaque. En effet, le début de solidification reste à haute température pendant toute la durée du tirage, avant que le refroidissement ne

début. Ce n'est pas le cas de la fin de cristallisation qui entame le refroidissement peu de temps après sa solidification. Il est donc intéressant de déterminer l'impact sur les cristaux du maintien plus long dans les gradients de température du four.

Enfin, les filières intérieures et extérieures sont comparées. En effet, les cristaux au centre du tirage bénéficient du rayonnement des plaques voisines, contrairement aux plaques en extrémité de tirage. Ce qui représente une nouvelle différence de parcours thermique qui mérite d'être prise en compte.

Ces paramètres sont combinés de manière à former la douzaine de lots dont les conditions de cristallisation sont présentées dans le Tableau II-2. Sur les deux fours de cristallisation étudiés, un seul assure la production de plaques de 3 mm d'épaisseur, c'est pourquoi seuls douze lots sont formés, alors que la combinaison de tous les paramètres génère seize combinaisons possibles.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Épaisseur 3 mm				Épaisseur 8 mm							
Four n° 7 (grand)						Four n° 4 (moyen)					
Déb. de crist.		Fin de crist.		Déb. de crist.		Fin de crist.		Déb. de crist.		Fin de crist.	
F. int	F. ext	F. int	F. ext	F. int	F. ext	F. int	F. ext	F. int	F. ext	F. int	F. ext

Tableau II-2 : Conditions de croissance associées aux lots EFG.

## II.2 Caractérisations mécaniques choisies

Différents types d'essais peuvent être envisagés pour caractériser mécaniquement le saphir. Comme nous l'avons vu dans le Tableau I-2 du premier chapitre, les trois grandeurs les plus souvent mesurées sont la résistance à la rupture en flexion quatre points, la ténacité et le module d'Young.

La **flexion quatre points**, aisée à mettre en œuvre, présente l'avantage de solliciter l'éprouvette en flexion pure entre les deux appuis supérieurs, comme rappelé dans le paragraphe II.2.1.1. Les valeurs de ténacité peuvent être mesurées à partir du même banc d'essais, en utilisant des éprouvettes entaillées [Iwasa *et al.* 1981 ; Graça *et al.* 2014] ou indentées [Krell & Schulze 1979 ; Scholz *et al.* 2004]. Toute la difficulté résidant dans la précision lors de la réalisation de l'entaille, sans propagation de fissure préalable [Salem 2006]. Dans la plupart des articles, les valeurs de ténacité permettent de calculer les valeurs d'énergie de surface.

Historiquement plusieurs travaux ont caractérisé le saphir en utilisant des essais de **flexion bi-axiale**, moins répandue que celle uni-axiale. En entaillant les éprouvettes, les essais de flexion bi-axiale peuvent également permettre de mesurer la ténacité [Strobl *et al.* 2014 ; Lube *et al.* 2016].

Quant au module d'Young, nous avons deux moyens à disposition pour le mesurer : par **mesure de la fréquence de résonance fondamentales** [Graça *et al.* 2014 ; Gurjiyants *et al.* 1999 ; Salem 2006] ou par **nano-indentation** [Scholz *et al.* 2004].

## II.2.1 Flexion quatre points

### II.2.1.1 Sollicitation mécanique

L'essai de flexion 4 points, comme schématisé dans la Figure II-7, consiste à appliquer sur une poutre de section  $b \times h$  une force  $-F$  répartie sur les points B et C espacés d'une distance  $l$ . Par équilibre, une force  $F/2$  apparaît aux points d'appuis A et D espacés d'une distance  $L$ . La symétrie de l'essai permet de calculer la distance entre les points A et B :  $a = \frac{L-l}{2}$ .

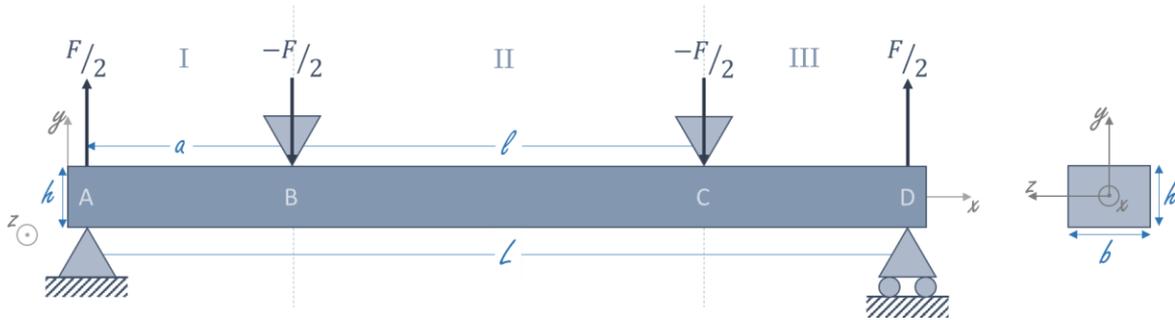


Figure II-7 : Schéma de l'essai de flexion 4 points.

Trois zones sont identifiables sur l'essai : la zone I entre les points A et B, la zone II entre les points B et C, et la zone III entre les points C et D. Les torseurs des efforts intérieurs (forces et moments) dans chaque zone sont indiqués dans l'équation (1). La théorie de la résistance des matériaux permet d'établir les évolutions de l'effort tranchant selon l'axe  $\vec{y}$  et du moment fléchissant autour de l'axe  $\vec{z}$  tels que représentés graphiquement en Figure II-8.

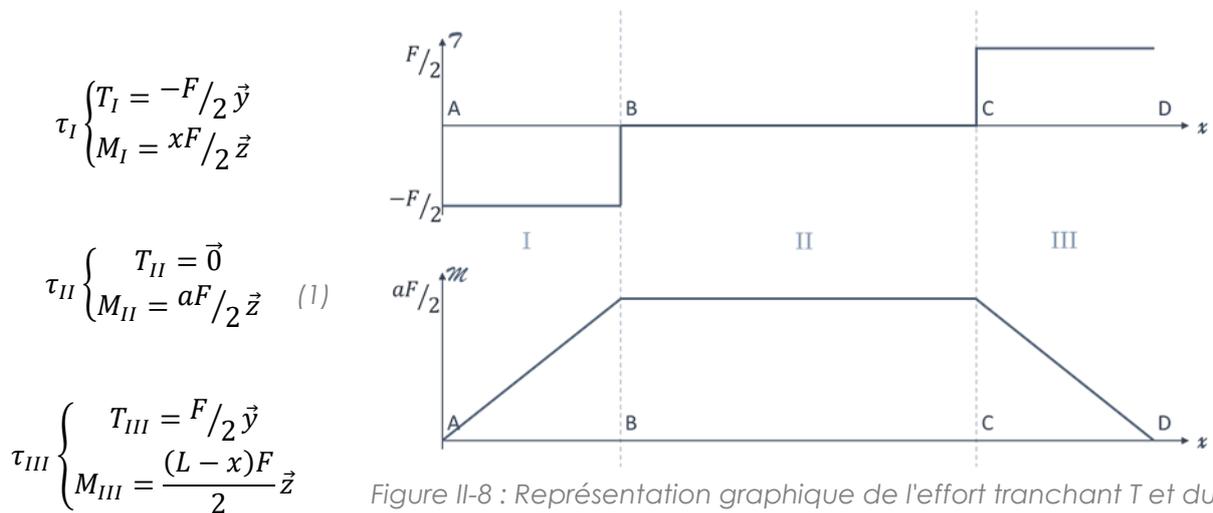


Figure II-8 : Représentation graphique de l'effort tranchant  $T$  et du moment fléchissant  $M$  le long de la poutre sollicitée en flexion 4 points.

L'un des avantages de l'essai de flexion 4 points est l'état de flexion pure entre les deux appuis supérieurs, dans la zone II, où le moment fléchissant est constant, et l'effort tranchant nul. Dans toute section de la poutre de normale  $\vec{n} = \vec{x}$ , le moment de flexion induit une contrainte de traction qui varie linéairement avec la distance à la fibre neutre (voir équation (2)), comme représenté dans la Figure II-9. La partie supérieure de l'échantillon est sollicitée en compression pure, tandis que la partie

inférieure est sollicitée en traction pure. La contrainte est maximale à la surface de l'échantillon, pour  $y = \pm h/2$ , sa valeur dépend de la géométrie de l'éprouvette, des distances entre appuis, et de la force appliquée. Elle peut être calculée grâce à l'équation (2).

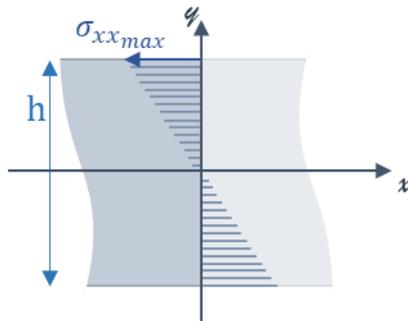


Figure II-9 : Représentation graphique de  $\sigma_x$ .

$$\sigma_{xx} = -M_{II} \frac{y}{I_{Gz}}$$

$$\sigma_{xx_{max}} = 3 \frac{aF}{bh^2} \quad (2)$$

avec le moment d'inertie :

$$I_{Gz} = \iint y^2 dS = \frac{bh^3}{12}$$

Dans chacune des trois zones de l'essai, la déformation de l'échantillon au cours de l'essai dépend du moment fléchissant  $M$ , du module d'Young  $E$ , et du moment d'inertie  $I_{Gz}$ . Elle peut être calculée à l'aide de l'équation (3), et des conditions limites suivantes :

- ❖ La continuité de la déformation de l'échantillon et de sa dérivée première :  $y_I(a) = y_{II}(a)$  et  $y_I'(a) = y_{II}'(a)$
  - ❖ La déformation de l'échantillon sur les appuis inférieurs est nulle :  $y(0) = y(L) = 0$
  - ❖ La symétrie de l'essai :  $\frac{dy}{dx}(L/2) = 0$
- $$M = E \cdot I_{Gz} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \quad (3)$$

Après intégration, la déformée de la poutre dans chacune des trois zones correspond aux équations (4) à (6) ; elles sont représentées graphiquement sur la Figure II-10.

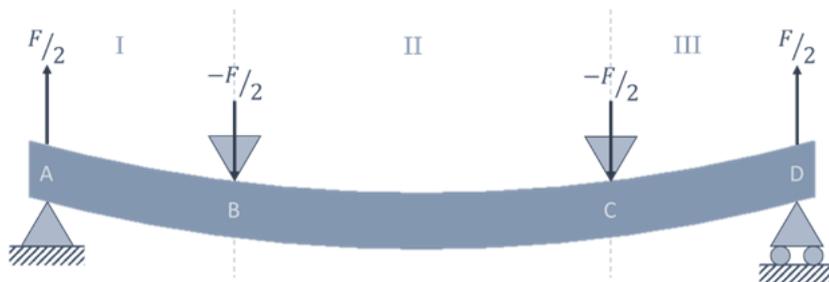


Figure II-10 : Déformation d'une poutre sollicitée en flexion quatre points.

$$y_I(x) = \frac{F}{Ebh^3} [x^3 + 3ax(a-L)] \quad (4)$$

$$y_{II}(x) = \frac{Fa}{Ebh^3} [3x^2 - 3Lx + a^2] \quad (5)$$

$$y_{III}(x) = y_I(L-x) \quad (6)$$

La flèche maximale correspond à la déformation de l'échantillon en son centre :  $y_{II}(L/2) = \frac{Fa}{Ebh^3} \left( a^2 - \frac{3}{4}L^2 \right)$ . Ces calculs ont également été réalisés dans le cas d'un essai décentré ; ils sont présentés en annexe 1.

### II.2.1.2 Influence de l'orientation cristalline sur la mesure

Le saphir est un monocristal anisotrope, l'essai de flexion est donc dépendant de l'orientation cristalline. Lors de la campagne d'essais, trois orientations sont testées, représentées sur la Figure II-11. Des éprouvettes sollicitant la direction  $\vec{m}$  en traction sont usinées dans différents cristaux. Les plaques EFG épaisses sont orientées selon les axes cristallins, les éprouvettes usinées ont donc leurs faces orthogonales aux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . L'axe de croissance des cristaux Verneuil se situe à  $77^\circ$  de l'axe  $\vec{c}$ . Les éprouvettes sollicitant la direction  $\vec{m}$  usinées dans ces cristaux ont donc leurs faces inclinées de  $13^\circ$  par rapport aux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$ . Enfin, l'orientation correspondant à l'axe de croissance des cristaux Verneuil est également testée : l'axe  $\vec{c}$  est situé à  $77^\circ$  de l'axe de croissance, et l'axe  $\vec{m}$  est orthogonal.

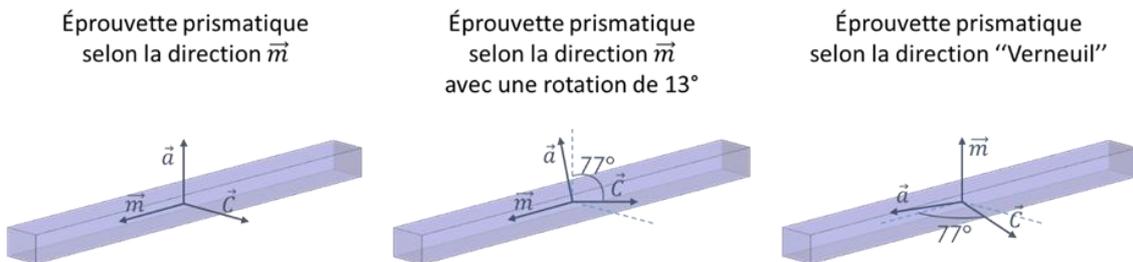


Figure II-11 : Orientations cristallines des différentes éprouvettes.

Des modélisations par éléments finis des contraintes mécaniques pendant les essais sont réalisées sous Cast3m. Seul le comportement élastique est étudié en utilisant les constantes de rigidité indiquées dans le Tableau I-1. Pour un déplacement imposé des points d'appuis de  $50 \mu\text{m}$ , les forces par appuis et les contraintes maximales sont indiquées dans le Tableau II-3. La Figure II-12 permet de visualiser que les contraintes sont similaires dans les éprouvettes pour les trois configurations. Par rapport à la mise en place des essais, les éprouvettes sont retournées sur la figure afin de visualiser la face en traction.

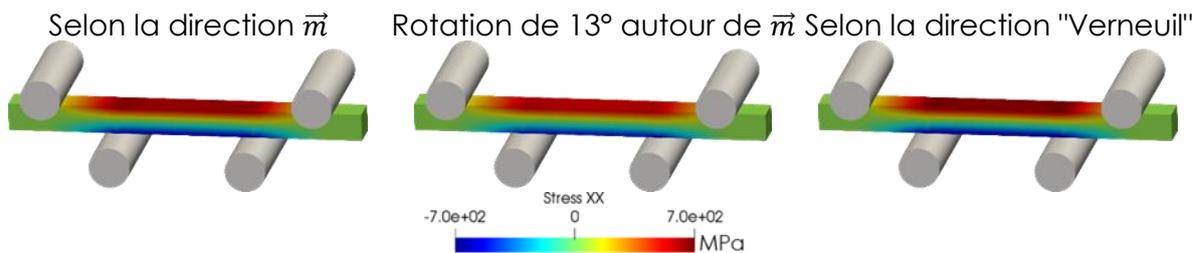


Figure II-12 : Représentations visuelles des contraintes dans les éprouvettes selon les trois orientations cristallines.

Direction de traction	Direction $\vec{m}$	Tournée de $13^\circ$ autour de $\vec{m}$	Direction "Verneuil"
<b>Force estimée par éléments finis</b>	407 N	374 N	431 N
<b>Contrainte maximale sur la face en traction (éléments finis)</b>	641 MPa	588 MPa	675 MPa
<b>Contrainte au centre de la face en traction (éléments finis)</b>	611 MPa	562 MPa	646 MPa
<b>Contrainte maximale théorique</b> $\sigma_{xx_{max}} = 3 aF/bh^2$	610 MPa	562 MPa	646 MPa

Tableau II-3 : Valeurs de forces et contraintes calculées en fonction de l'orientation cristalline pour un déplacement des appuis de  $50 \mu\text{m}$ .

La première observation des résultats de simulation, est que la force nécessaire pour réaliser un même déplacement des appuis dépend de l'orientation cristalline. Ce qui explique les différences de contraintes observées sur les représentations visuelles en Figure II-12. Nous pouvons constater que parmi les orientations étudiées, celle "Verneuil" est la plus difficile à déformer dans le domaine élastique, tandis que la rotation de  $13^\circ$  autour de l'axe  $\vec{m}$  demande le moins d'énergie.

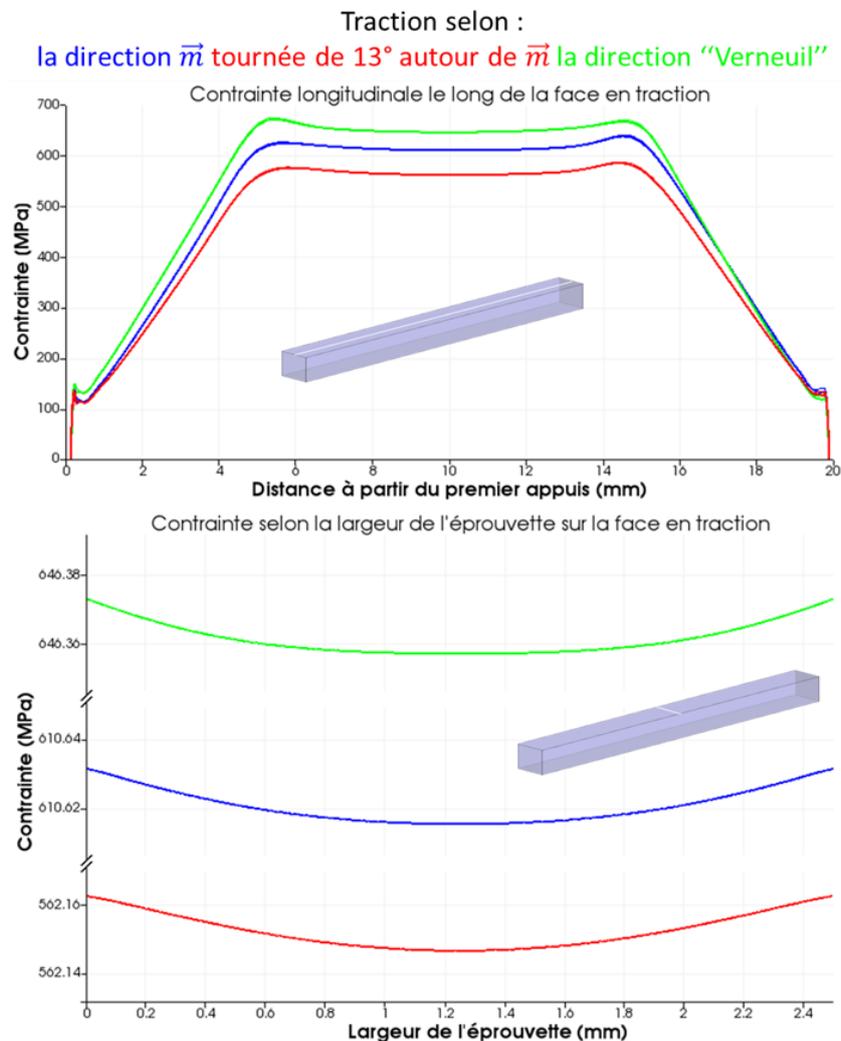


Figure II-13 : Profils de contrainte sur la face en traction des éprouvettes de flexion quatre points en fonction de l'orientation, pour un déplacement des appuis de  $50 \mu\text{m}$ .

Au niveau des contraintes dans les éprouvettes, celle mesurée au centre de la face en traction correspond bien à celle calculée par la théorie de la résistance des matériaux. En revanche, ce n'est pas la contrainte maximale sur la face en traction, une valeur supérieure de 5% est obtenue par le calcul éléments finis. Deux profils de contrainte  $\sigma_{xx}$  sont représentés en Figure II-13, tracés selon un axe transversal et un axe longitudinal, tous deux centrés sur la face en traction. La contrainte maximale dans l'éprouvette est située à l'aplomb des points d'appuis intérieurs. Autrement dit, sur la face en traction, au niveau des points B et C de la Figure II-7. Les éprouvettes auront donc plus de chance de se rompre en ces points. Les profils selon l'axe transversal montrent une très faible variation de la contrainte dans cette direction, qui peut être négligée. Elle est principalement liée à la distance par rapport à la ligne centrale de l'éprouvette.

### II.2.1.3 Conception du banc d'essai

L'essai de flexion 4 points a été mis en place suivant la norme NF EN 843-1 de septembre 2007. Celle-ci spécifie la géométrie de l'essai : les dimensions des éprouvettes, l'espacement des points d'appuis ainsi que leurs formes. Pour nos éprouvettes prélevées dans les monocristaux sélectionnés (voir paragraphe II.3.1), deux géométries ont été retenues : une petite géométrie ( $h = 2,0$  ;  $b = 2,5$  ;  $l > 25,0$ )*mm* appelée A, et une grande ( $h = 3,0$  ;  $b = 4,0$  ;  $l > 45,0$ )*mm* appelée B. Bien entendu l'espacement des points d'appuis dépend de la géométrie de l'éprouvette. C'est pourquoi un montage réversible a été conçu et réalisé, permettant de tester les deux géométries d'éprouvettes en ne changeant que l'orientation des appuis supérieurs et inférieurs. Le dispositif est présenté en Figure II-14.

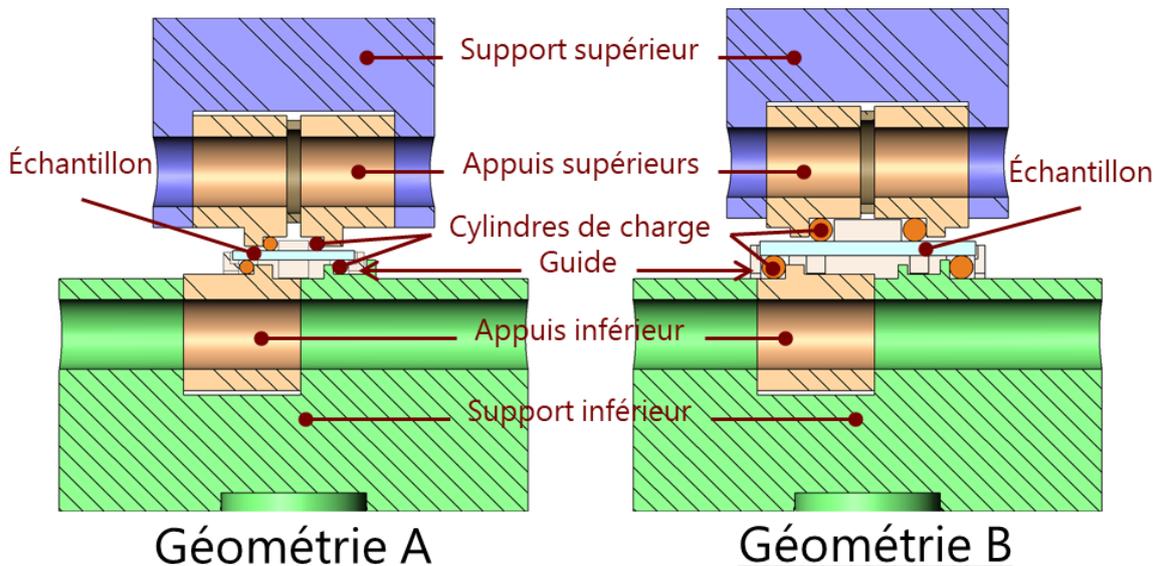


Figure II-14 : Vues en coupe du montage de flexion 4 points.

À gauche la grande géométrie d'éprouvette (B), à droite la petite (A).

Le passage d'une géométrie à l'autre se fait en retournant les appuis représentés en orange.

Quelles que soient les dimensions de l'éprouvette, les cylindres d'appuis ont une position initiale définie, mais restent libre de se déplacer lors de l'essai. Les deux appuis supérieurs doivent pouvoir se déplacer librement vers l'intérieur ; de même pour les deux appuis inférieurs qui peuvent se déplacer vers l'extérieur. Trois des appuis doivent également pouvoir tourner individuellement autour d'un axe parallèle à celui de l'éprouvette, c'est pourquoi ils sont montés sur des axes pivotant. Des guides adaptés aux deux géométries, visibles sur les deux schémas de la Figure II-14 sont utilisés lors de la mise en place de l'essai, permettant de maintenir les cylindres à leurs positions ; ils sont ensuite retirés pour conduire l'essai.

#### II.2.1.4 Usinage du montage

L'université de Grenoble dispose d'un atelier d'usinage commun à différents laboratoires : l'atelier Gemme. Stéphane Massucci a usiné toutes les pièces permanentes du montage dans cet atelier. Les cylindres en céramiques, susceptibles de s'user ont été achetés dans le commerce chez Umicore<sup>1</sup> en grande quantité. Enfin la géométrie particulière du guide utilisé pour centrer l'éprouvette impose de recourir à la fabrication additive. Le FabMSTIC<sup>2</sup> de l'université de Grenoble Alpes nous a permis d'en réaliser plusieurs exemplaires en PLA sur l'une de leurs imprimantes 3D.

Les pièces sont en acier trempés (35NCD61, sauf pour les appuis en 45NCD16) permettant d'atteindre des duretés supérieures à 50HRC après trempe. L'entreprise Bodycote<sup>3</sup> à Voreppe a gracieusement traité thermiquement les différentes pièces, afin qu'elles résistent à de nombreux essais. Les appuis supérieurs ont été repris après trempe, par l'école de production Elag<sup>4</sup>, pour améliorer la symétrie de l'essai. Le montage final est présenté sur la Figure II-15.



Figure II-15 : Photographie d'un essai de flexion quatre points [Bouteille 2019].

### II.2.2 Flexion bille sur trois billes

#### II.2.2.1 Sollicitations mécaniques

Le principe de la flexion bi-axiale est de tester des échantillons souvent circulaires entre un support annulaire et une charge au centre de la face opposée. Le support peut être un anneau, ou au moins trois billes équidistantes du centre de l'échantillon. La charge peut être appliquée par une bille (charge ponctuelle), un anneau (charge linéaire), ou un poinçon plat (charge surfacique). Ces essais présentent plusieurs avantages par rapport aux tests uniaxes [Börger *et al.* 2004]. Tout d'abord, l'essai est plus pertinent par rapport aux cycles de vie des objets, rarement sollicités dans une direction unique. De plus, les contraintes sont localisées à une grande distance des bords de l'échantillon, ce qui permet de s'affranchir des défauts créés lors de l'usinage. Enfin, la technique est plus révélatrice de défauts, car toutes les orientations radiales sont sollicitées.

Des travaux visant à améliorer le comportement mécanique du saphir à haute température, que ce soit en fonction de l'orientation cristalline [Fischer *et al.* 1990], de

<sup>1</sup> <https://www.umicore.fr/>

<sup>2</sup> <http://fabmstic.liglab.fr/>

<sup>3</sup> <https://www.bodycote.com/heat-treatment-plants/bodycote-voreppe/>

<sup>4</sup> <http://ecole-elag.com/>

dopants [Patel *et al.* 2000] ou de revêtements [Johnson & Moran 1999], ont eu recours à la flexion ring on ring. Pour cet essai, les cristaux sont mis en charge entre deux anneaux centrés de diamètres différents. À température ambiante, les valeurs de contraintes en flexion equi-bi-axiale semblent moins dépendantes du fournisseur, ou de l'opérateur que la flexion uni-axiale [Klein & Gentilman 2001 ; Klein *et al.* 2002].

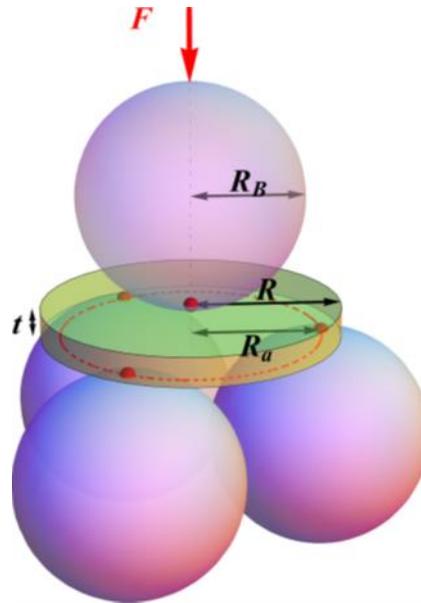


Figure II-16 : Schéma de l'essai B3B [Strobl *et al.* 2014].  
 Les paramètres géométriques de l'essai B3B sont :  $t$  - l'épaisseur du disque ;  
 $R$  - le rayon du disque ;  $R_a$  - le rayon des points de contact et  $R_b$  - le rayon des billes.

La mise en place d'un essai de flexion ring on ring est particulièrement exigeante, car le moindre défaut de parallélisme peut entraîner une rupture sur les points d'appuis et fausser l'essai comme ce fût le cas pour les essais de J. W. Fischer où la moitié des échantillons se sont rompus sur les points d'appuis [Fischer *et al.* 1990]. Au-delà du centrage de l'équipement, les anneaux doivent être parfaitement parallèles, tout comme les surfaces de l'échantillon, afin de ne pas localiser les contraintes lors de la mise en charge. D'autres essais de flexion bi-axiale présentent plus de tolérances lors de la mise en œuvre. Nous avons choisi d'utiliser le plus souple d'entre eux, la flexion ball on three balls, B3B, schématisé en Figure II-16 [Börger *et al.* 2002 ; 2004].

La solution analytique de l'essai n'existe théoriquement pas, car la pression aux points de contacts tend vers l'infini [Glandus 1986]. Un modèle numérique de la flexion bille sur trois billes a été mis au point à l'université de Leoben, et validé par des essais sur des disques d'alumine [Börger *et al.* 2002]. Les formules (7) et (8) ont été obtenues par interpolation des résultats numériques pour estimer la valeur de contrainte en traction maximale, qui se situe au centre du disque, sur la face opposée à la bille de chargement. Cette contrainte est proportionnelle à la charge appliquée  $F$ , et inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur du disque. Le facteur de proportionnalité  $f$  dépend de la géométrie du disque, de la dimension des billes de chargement et du coefficient de Poisson du matériau testé. Il est calculé à l'aide de l'équation suivante. Les paramètres  $c_1$  à  $c_6$  sont obtenus par simulation numérique et présentés dans le Tableau II-4. Ils dépendent du coefficient de poisson :  $\nu = 0,30$  est choisi pour le saphir.

$$\sigma_{max} = f \cdot F/t^2 \quad (7)$$

Avec :

$$f\left(\frac{R_a}{R}, \frac{t}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{t}{R} + c_3 \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{t}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{t}{R}} \times \left(1 + c_6 \frac{R_a}{R}\right) \quad (8)$$

	$\nu = 0,20$	$\nu = 0,25$	$\nu = 0,30$	$\nu = 0,35$
c0	-12,354	-14,671	-17,346	-20,859
c1	15,549	17,988	20,774	24,403
c2	489,2	567,22	622,62	716,41
c3	-78,707	-80,945	-76,879	-76,16
c4	52,216	53,486	50,383	49,615
c5	36,554	36,01	33,736	32,555
c6	0,082	0,0709	0,0613	0,0523

Tableau II-4 : Valeurs calculées des constantes c1 à c6 dans l'équation (8) [Börger et al. 2002].

Pour faciliter l'analyse, les quatre billes sont de même diamètre  $R_b$ , et les trois billes supportant l'échantillon sont en contact. Le rayon des points de contact est donc de :  $R_a = \frac{2\sqrt{3}}{3} R_b$ . Ainsi, le seul mouvement possible des billes est de l'intérieur vers l'extérieur. Les billes sont libres au cours de l'essai, ce qui permet de négliger les contraintes de frottement [Börger et al. 2004].

### II.2.2.2 Influence de l'orientation cristalline sur les valeurs mesurées

Comme pour la flexion quatre points, une simulation de l'essai est réalisée sous Cast3m, afin d'identifier l'impact de l'anisotropie du cristal sur la contrainte calculée. Les constantes d'élasticité anisotrope sont celles du Tableau I-1. Deux orientations sont simulées, avec l'axe  $\vec{a}$  normal à la surface du disque ; puis avec une rotation de  $13^\circ$  autour de l'axe  $\vec{m}$ , représentées en Figure II-17. Cette seconde orientation est celle des glaces obtenues par le procédé Verneuil. Dans les deux cas, une des billes de chargement est positionnée sur la projection de l'axe  $\vec{c}$ , et un déplacement des appuis de  $50\mu\text{m}$  est imposé. Les dimensions des éprouvettes modélisées correspondent aux extrêmes des éprouvettes testées, c'est-à-dire 2,0 mm d'épaisseur et des diamètres de 32,5 mm à 35 mm.

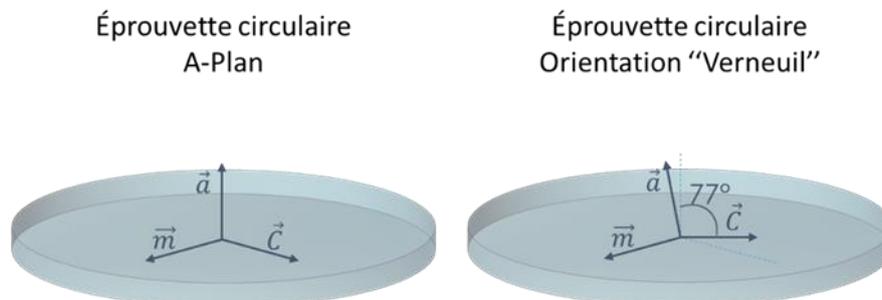


Figure II-17 : Orientations cristallines des deux types d'éprouvettes testées.

Les résultats des modélisations sont présentés dans le Tableau II-5 et graphiquement en Figure II-18. Encore une fois, la force nécessaire pour effectuer le déplacement dépend de l'orientation cristalline. Comme pour les essais de flexion quatre points, l'orientation "Verneuil" est la plus rigide des deux orientations étudiées.

Normale à l'éprouvette	Axe $\vec{a}$		"Verneuil"	
	32,5 mm	35 mm	32,5 mm	35 mm
Diamètre	32,5 mm	35 mm	32,5 mm	35 mm
Force estimée par éléments finis (EF)	907 N	913 N	952 N	959 N
Contrainte calculée $\sigma_{max} = f \cdot F/t^2$	463 MPa	466 MPa	487 MPa	489 MPa
Contrainte EF normale au plan $m$	459 MPa	460 MPa	542 MPa	544 MPa
Contrainte EF normale au plan $c$	473 MPa	474 MPa	507 MPa	508 MPa

Tableau II-5 : Valeurs de force et contraintes pour un déplacement des appuis de  $50 \mu\text{m}$  pour les deux orientations cristallines.

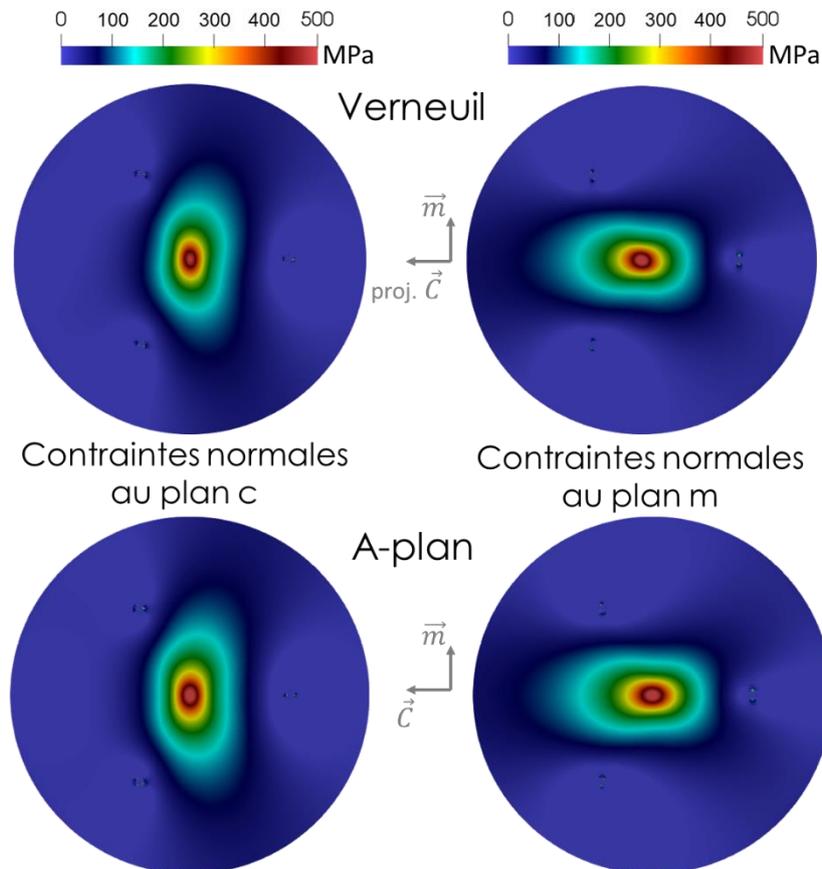


Figure II-18 : Simulations par éléments finis des contraintes normales aux plans  $m$  et  $c$  induites par un déplacement de  $50 \mu\text{m}$  de la bille opposée au plan visualisé.

En flexion bi-axiale, de nombreuses directions sont sollicitées mécaniquement, nous nous sommes intéressés ici à deux d'entre elles : les axes  $\vec{m}$  et  $\vec{c}$ . Les contraintes normales selon ces directions peuvent être comparées à la contrainte calculée selon l'équation (7) développée à l'Université de Leoben [Börger *et al.* 2002, 2004 ; Danzer *et al.* 2006, 2007 ; Harrer *et al.* 2007]. Dans le cas de l'éprouvette a-plan, les trois contraintes sont similaires pour les deux diamètres étudiés. Tandis que pour l'orientation Verneuil, la contrainte calculée est inférieure à celle obtenue par simulation. Les écarts relatifs sont identiques pour les deux diamètres étudiés : 4 % entre la contrainte calculée, et celle normale au plan  $c$  estimée par éléments finis ; et 11% par rapport à celle normale au plan  $m$ . Lors des essais expérimentaux, la contrainte calculée par la formule empirique, qui néglige l'anisotropie, risque donc d'être sous-estimée pour cette orientation. Théoriquement la contrainte la plus probable de conduire à la

rupture est celle normale au plan  $m$ , car son énergie de surface est inférieure à celle du plan  $c$  (Voir Tableau I-2), ce qui nous permet d'estimer que la contrainte réelle sera 11% supérieure à celle calculée avec la formule, pour ces géométries d'échantillons.

### II.2.2.3 Conception du banc d'essai

Bien que l'essai soit nommé bille sur trois billes, il est plus simple lors de sa mise en œuvre de le retourner, comme présenté dans les travaux de R. Danzer [Börger *et al.* 2002, 2004 ; Danzer *et al.* 2006, 2007 ; Harrer *et al.* 2007]. Ainsi, il est possible d'utiliser un guide lors de la mise en place de l'essai, à gauche sur la Figure II-19, qui permet l'alignement du montage. Le guide initialement maintenu par une cale est abaissé pendant l'essai pour libérer le système. Un seul guide peut permettre de tester plusieurs diamètres d'échantillons à l'aide de cales de différentes hauteurs. Ainsi deux guides sont prévus, permettant d'accueillir cinq diamètres d'échantillons correspondant à des dimensions standard de RSA : [30,6 ; 32,7 ; 33,3 ; 34,0 ; 35,0]mm.

Les supports supérieur et inférieur viennent répartir la charge appliquée sur les différentes billes. Une rotule, sous forme de bille est ajoutée, afin de palier un éventuel défaut de parallélisme de l'échantillon.

Pour cet essai, toutes les billes sont en acier 100C6 de diamètre 17 mm. Elles ont été achetées chez un fournisseur de roulements à billes, garantissant la sphéricité des billes et un diamètre constant. Toutes les autres pièces du montage ont été usinées spécialement.

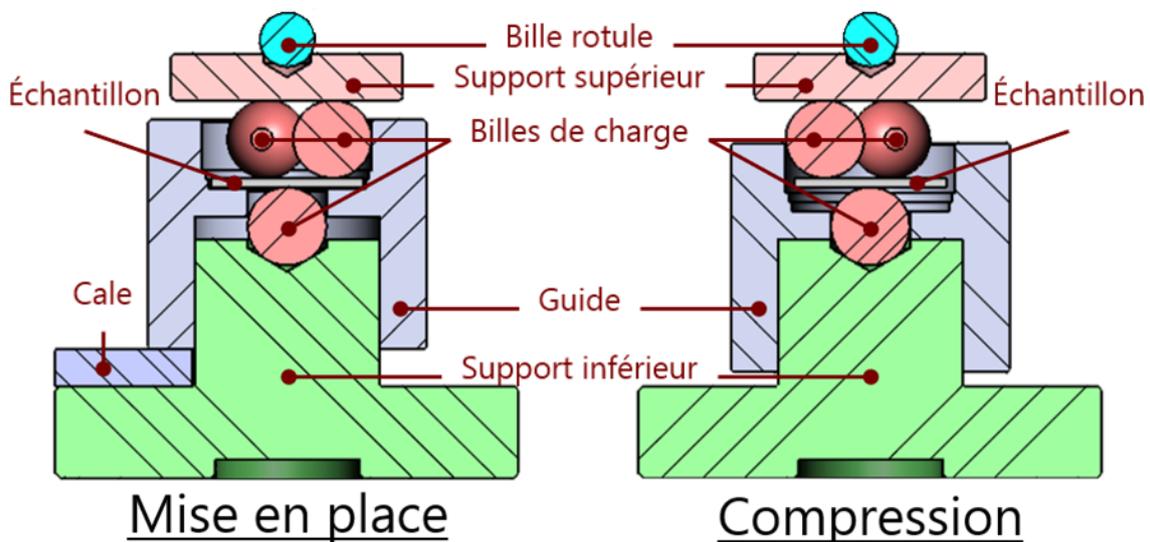


Figure II-19 : Vues en coupe du montage de Flexion Bille sur 3 billes. À gauche lors de la mise en place de l'essai, et à droite lors de l'essai.

### II.2.2.4 Usinage du montage

Comme pour l'essai de flexion quatre points, les support inférieur et supérieur ont été usinés en 35NCD16 par Stéphane Massucci à l'atelier Gemme, puis traité thermiquement par Bodycote. Les guides et les cales, qui ne sont pas sollicités mécaniquement lors de l'essai, ont été réalisés en aluminium par Xavier Bataillon. Cependant, les guides sont rapidement abimés et déformés par les éclats de saphir lors de la rupture des échantillons ; ils ont donc été réalisés en deux exemplaires chacun. Les billes de charges ont été commandées chez un fournisseur de roulement

à billes en grandes quantités, car elles sont susceptibles de s'user. Le dispositif est photographié en Figure II-20.



Figure II-20: Photographie d'un essai de flexion bille sur trois billes.

### II.2.3 Nano indentation

L'indentation classique permet de mesurer la dureté d'un matériau à partir de la taille de l'empreinte résiduelle laissée par une pointe en diamant pressée contre sa surface. En fonction de la charge, on parle de macro-indentation ( $> 10\text{N}$ ), micro-indentation ou nano-indentation ( $< 1\text{ N}$ ) [Maciejak & Aubert 2007]. La dureté est alors définie comme le rapport entre la force appliquée et la surface de l'empreinte résiduelle. La nano-indentation est une caractérisation de surface, particulièrement adaptée aux couches minces ou traitements de surface, car la pointe ne pénètre que de quelques micromètres dans le matériau testé. Contrairement aux larges échelles, elle présente l'avantage d'être systématiquement instrumentée.

Classiquement, la mesure des dimensions de l'empreinte ne permet de caractériser que le comportement plastique du matériau, puisque seule la déformation permanente est prise en compte. L'intérêt de l'indentation instrumentée est que la charge et le déplacement sont enregistrés tout au long de l'essai. L'analyse des courbes de charge et de décharge permet alors à l'aide de modèles de remonter à la dureté et au module d'Young, en estimant la surface de contact entre la pointe et l'échantillon. Le modèle le plus utilisé étant celui développé par Oliver et Pharr [Oliver & Pharr 1992 ; 2004]. Bien entendu, l'indentation instrumentée n'est pas l'exclusivité de la nano-indentation ; des essais de micro-indentation avec une pointe Knoop ont par exemple permis de caractériser le comportement mécanique du saphir après implantation d'ions [Nowak *et al.* 1992].

Les faibles échelles de la nano-indentation imposent un appareillage d'une grande précision, qui peut être sensible à la température et aux ondes sonores [Maciejak & Aubert 2007]. L'équipement utilisé pour cette étude est le UNHT<sup>3</sup> développé par Anton PAAR<sup>5</sup> visible sur la Figure II-21. Le dispositif est équipé d'une sphère de référence en contact permanent avec la surface de l'échantillon. La profondeur d'indentation est alors mesurée en comparant les altitudes de l'indenteur et de la sphère de référence. Ce système a l'avantage d'être infiniment rigide et permet de s'affranchir des effets de dérive thermique de la colonne de mesure. La géométrie de l'indenteur doit être régulièrement vérifiée pour éviter toute erreur de mesure liée à son usure. En pratique, un calibrage de la fonction d'aire est effectué tous les 1 000 essais. Il permet de vérifier l'aire de contact entre la pointe et l'échantillon en fonction de la profondeur d'indentation, à travers un essai sur un matériau étalon, au module d'Young connu. Enfin la préparation de surface des échantillons est primordiale, et demande un polissage miroir. En effet, comme pour tout essai d'indentation, il est important que la rugosité soit négligeable par rapport à la profondeur d'indentation, qui pour la nano-indentation est de quelques centaines de nanomètres.



Figure II-21 : Photographie de l'enceinte de nano-indentation ; de droite à gauche, la platine optique, l'AFM, le dispositif de nano-indentation, et un module de micro-rayure (non utilisé dans le cadre de cette thèse).

---

<sup>5</sup> <https://www.anton-paar.com/fr-fr/produits/details/ultra-nanoindentateur-unht3/>

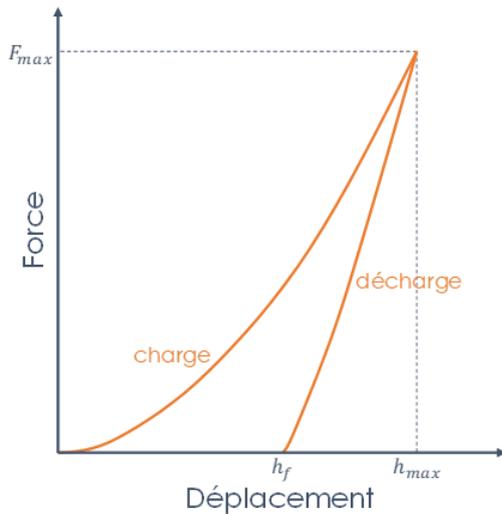


Figure II-22: Schéma d'une courbe d'indentation instrumentée.

La figure ci-contre est un exemple de courbe de charge et décharge en indentation instrumentée. Les points remarquables sont tout d'abord le déplacement maximal  $h_{max}$  enregistré à la charge maximale  $F_{max}$ . La connaissance de l'aire de contact  $A(h_{max})$  donne accès à la dureté :  $H = F_{max} / A(h_{max})$ . Le déplacement résiduel  $h_f$  correspond à la profondeur de l'empreinte après indentation, celle mesurée en indentation standard. La pente en début de décharge, appelée rigidité, est utilisée pour calculer les constantes élastiques de l'échantillon. En pratique, on peut superposer un signal sinusoïdal à la consigne de sorte d'avoir de multiples décharges au cours de l'essai et ainsi d'accéder à l'évolution du module élastique avec la profondeur d'indentation.

L'indentation instrumentée permet d'identifier les mécanismes de déformation, alors que la microscopie électronique post indentation était auparavant nécessaire pour les mettre en évidence [Chan & Lawn 1988]. Ainsi le maclage a été identifié en tant que mécanisme de déformation prépondérant dans le saphir à température ambiante [Nowak & Sakai 1994]. Les mouvements de dislocations peuvent être étudiés par les pop-in qui caractérisent la transition de l'élasticité pure vers un régime plastique [Mao & Shen 2012]. Dans le cas d'un asservissement de l'essai en force imposée, les pop-ins sont visibles sur la courbe de charge comme des plateaux : un déplacement brusque sans modification de la charge. Le premier pop-in d'une courbe est le plus intéressant, puisqu'il marque le début de la plasticité. Dans les cristaux écrouis contenant une forte densité de dislocations il apparaît pour des faibles charges, et correspond à un mouvement des dislocations pré-existantes. En revanche, dans les cristaux de bonne qualité, une charge plus importante est nécessaire avant son apparition, car il correspond à la nucléation de dislocations, ce qui nécessite plus d'énergie [Hainsworth & Page 1994]. Ainsi, l'indentation d'un plan R ( $10\bar{1}2$ ) permet de mettre en évidence le système de glissement pyramidal  $\{10\bar{1}1\} \langle \bar{1}2\bar{1}0 \rangle$  à température ambiante. L'exemple présenté en Figure II-23 montre la répétabilité du phénomène. Quelle que soit la vitesse de charge, les premiers pop-in apparaissent pour une charge comprise entre 0,4 et 0,6 mN ; et représentent un déplacement de 2,5 à 4,0 nm ; pour des essais réalisés avec une pointe de 120 nm de rayon [Mao & Shen 2012]. Bien entendu la force et le déplacement du premier pop-in dépendent des mécanismes de déformation favorisés ; et donc de l'orientation cristalline de l'échantillon [Ma *et al.* 2020].

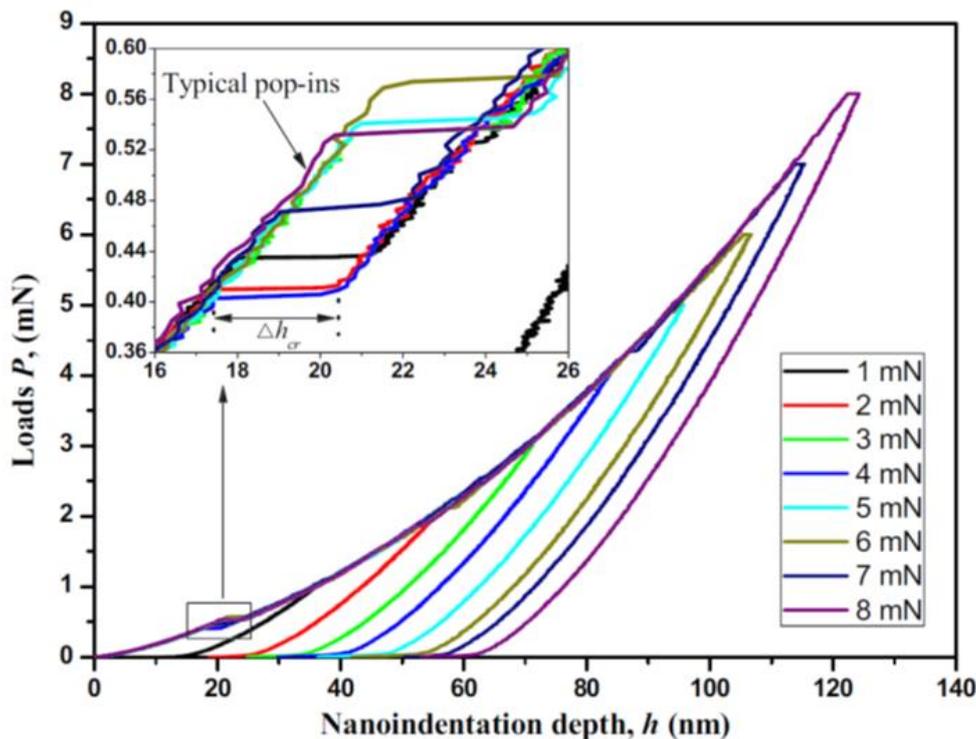


Figure II-23 : Courbes de nano-indentation à température ambiante d'un échantillon de saphir orienté (10 $\bar{1}$ 2). L'agrandissement montre les pop-in, signature du passage du régime élastique au régime plastique [Mao & Shen 2012].

L'indentation peut également être utilisée pour estimer la ténacité, en mesurant les longueurs des fissures émanant de l'empreinte dans les matériaux fragiles [Iost 2013]. L'indentation instrumentée permet de compléter cette mesure par analyse des pop-in, renseignant sur la profondeur des fissures [Scholz *et al.* 2004]. Pour cela il faut dépasser la charge nécessaire à la formation du premier pop-in, correspondant à la transition élastique-plastique. Les pop-in qui apparaissent aux charges plus élevées sont alors attribués à la nucléation des fissures.

## II.3 Élaboration d'éprouvettes

### II.3.1 Dimensions et nombre d'éprouvettes

Afin de pouvoir mener une étude statistique fiable sur les différentes conditions d'élaboration, un minimum de 30 éprouvettes par lot est nécessaire, en adéquation avec la norme NF EN 843-1 : 2007. En flexion quatre points la géométrie des éprouvettes est imposée par la norme NF EN 843-1 : 2007, qui en propose deux : une petite 2 × 2,5 × 25 mm et une grande 3 × 4 × 45 mm. Seule la plus petite des deux est réalisable dans les plaques EFG de 3,3mm d'épaisseur après usinage des surfaces, elle facilite également l'usinage dans les boules Verneuil, dont le diamètre excède rarement 36 mm. Les longueurs d'éprouvettes mentionnées sont celles minimales définies par la norme ; lors de l'usinage une longueur de 26 mm est visée.

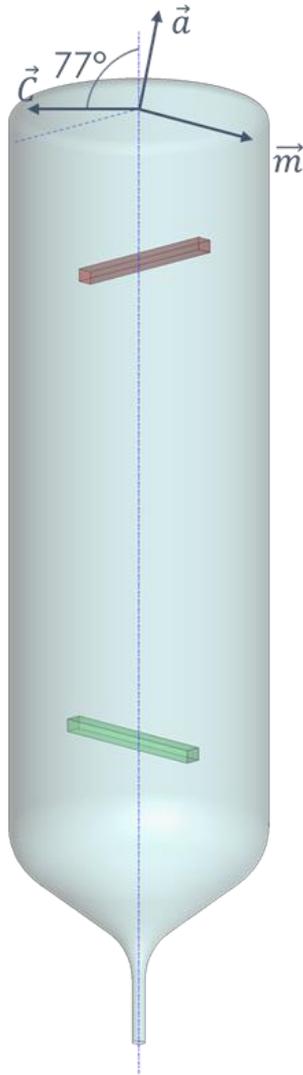


Figure II-24 : Orientations possibles des éprouvettes prismatiques dans une boule Verneuil.

Compte tenu des orientations cristallines des boules Verneuil, et des plaques EFG produites, deux orientations cristallines sont possibles pour les barrettes destinées à la flexion. Nous cherchons à maximiser la plasticité du cristal lors de l'essai de flexion, en comparant les facteurs de Schmid des deux éprouvettes dans les plans de glissement prismatiques, plus facilement activés à température ambiante (cf : Figure I-3).

L'éprouvette représentée en orange sur la Figure II-24, dont l'axe de traction est désorienté de  $13^\circ$  par rapport à l'axe  $\vec{c}$  permet d'activer cinq des six plans prismatiques, ainsi que le plan basal. Les axes représentés sur la figure permettent de visualiser un axe  $\vec{a}$  à  $77^\circ$  de la direction de traction, et un axe  $\vec{m}$  à  $90^\circ$ . Les axes  $\vec{m}$  et  $\vec{a}$  non-représentés se situent respectivement à  $81^\circ$  et  $86^\circ$  de l'axe de l'éprouvette. Les facteurs de Schmid pour les cinq plans prismatiques activés par une traction longitudinale sont de  $\{0,07 ; 0,07 ; 0,15 ; 0,15 ; 0,22\}$ , et de 0,22 pour le plan basal.

Nous réalisons le même exercice pour l'éprouvette dont l'axe de traction correspond à une orientation  $\vec{m}$ , représentée en vert sur la Figure II-24. Les axes représentés correspondent aux plans de glissement non activés, car ils sont parallèles ou orthogonaux à l'axe de l'éprouvette. En revanche, les deux autres axes  $\vec{m}$  forment un angle de  $60^\circ$  avec l'axe de traction, et les axes  $\vec{a}$  un angle de  $30^\circ$ . Les facteurs de Schmid sont alors de 0,43 pour ces quatre plans. Les éprouvettes de cette orientation seront donc plus propices aux mouvements de dislocations.

L'essai de flexion bi-axiale n'est pas normalisé et l'équation (8) ne permet de calculer la contrainte maximale que pour certaines géométries d'éprouvettes [Börger *et al.* 2002, 2004 ; Danzer *et al.* 2006, 2007 ; Harrer *et al.* 2007]. Le rapport du rayon des points de contact sur le rayon du disque doit être :  $0,55 < R_a/R < 0,9$  ; et le rapport de l'épaisseur du disque sur son rayon de :  $0,05 < t/R < 0,6$ . Les dimensions choisies sont des billes de 17mm de diamètre, et des disques de 2 mm d'épaisseur et dont le diamètre va de 32 à 35mm. Ainsi les recommandations sont respectées :  $0,56 \leq R_a/R \leq 0,61$  et  $0,11 \leq t/R \leq 0,13$ .

Les faibles dimensions des éprouvettes de flexion quatre points, présentées en Figure II-25, permettent d'usiner la totalité des échantillons dans un seul cristal par condition de croissance (une boule Verneuil ou une plaque EFG). En revanche, pour les disques de flexion bi-axiale au maximum huit par condition d'élaboration peuvent être prélevé par boule Verneuil, et quatre par plaques EFG, afin de suffisamment

différencier début et fin de cristallisation. Six boules Verneuil par condition sont donc nécessaires, ainsi que 12 plaques EFG fines, ou 6 épaisses qui seront découpées dans l'épaisseur.

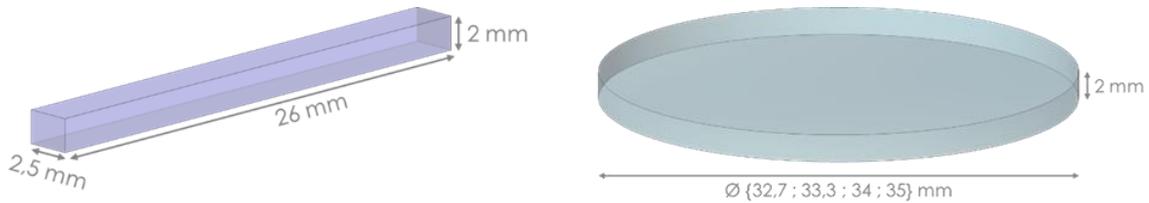


Figure II-25 : Dimensions des éprouvettes de flexion quatre points (à gauche) et de flexion B3B (à droite).

## II.3.2 Échantillonnage des cristaux

### II.3.2.1 Verneuil

Les boules Verneuil sont prélevées en sortie de cristallisation après un premier contrôle qualité permettant de les identifier. En sortie de celui-ci, la boule est nommée par un code comportant son diamètre inscrit, sa régularité géométrique, et la quantité de défauts internes (bulles et voiles). Après un traitement thermique de stabilisation, équivalent pour tous les cristaux du plan d'essai, les huit boules prélevées pour chaque condition de croissance peuvent ensuite être usinées en disques ou barrettes. Quelles que soient les éprouvettes réalisées dans les cristaux, seules deux zones sont utilisées. Elles sont représentées en orange sur la Figure II-26 : les trois premiers centimètres au diamètre nominal ; ainsi que trois centimètres proches de la fin de cristallisation. Les deux derniers centimètres de cristallisation qui concentrent de nombreux défauts ne sont pas utilisés.

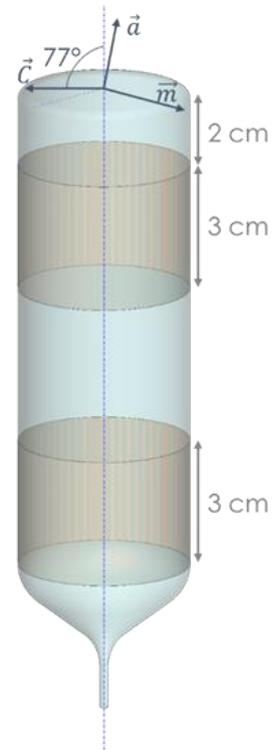


Figure II-26 : Zones de prélèvement d'échantillons dans une boule Verneuil.

### II.3.2.2 EFG

Les plaques EFG sont également prélevées après un premier contrôle qualité vérifiant la géométrie des plaques et l'absence de joints de grains. Les bulles profondes sont marquées afin de les éviter lors de l'usinage, tandis que les bulles de surfaces seront éliminées au polissage. Sur un tirage EFG, seules quatre plaques sont prélevées : les deux plaques externes, et les deux plaques au centre du tirage. Sur chacune, seuls les 15 premiers et derniers centimètres seront usinées, qui correspondent au début et à la fin de la cristallisation, comme illustré par la Figure II-27.

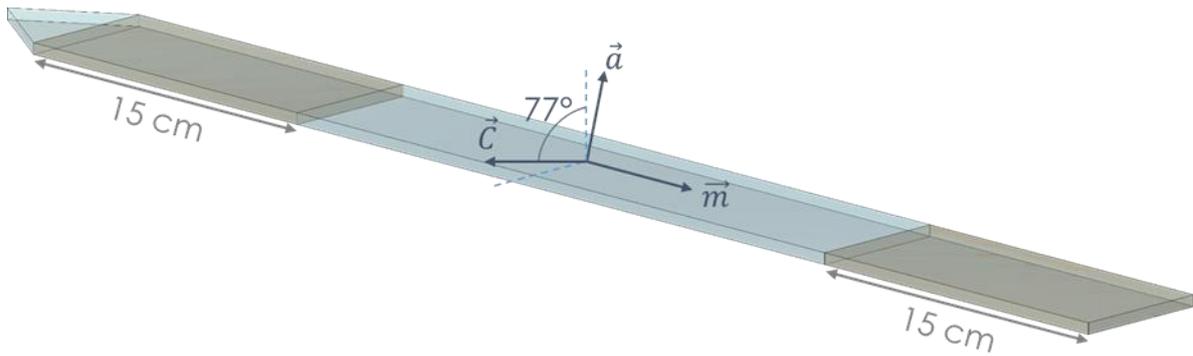


Figure II-27 : Zones de prélèvement d'échantillons dans les plaques EFG.

### II.3.3 Usinage des éprouvettes

L'usinage des éprouvettes a été réalisée en grande partie à RSA, avec l'aide du service dédié. Trois appareils ont été principalement utilisés : la rectifieuse plane pour l'enlèvement de matière et les découpes grossières, la carotteuse pour la découpe de disques dans des plaques, et les scies à fil. Sur ces scies, le fil est enroulé sur des barillets de manière à former une nappe de fils de découpe. Ainsi plusieurs traits de coupe sont réalisés simultanément lors de la descente de la nappe. Les différents barillets disponibles à RSA permettent d'ajuster l'écartement des fils, et donc la largeur des pièces découpées. Dans ce paragraphe, l'espacement des fils est souvent mentionné, auquel il faut retrancher le diamètre du fil de 0,3 mm pour connaître l'épaisseur des pièces taillées.

#### II.3.3.1 Préparation des éprouvettes F4P

##### Dans les boules Verneuil

Une première série d'éprouvettes est réalisée dans une boule Verneuil, en dehors du plan d'essai à proprement parler, dans le but de comparer les deux géométries proposées par la norme NF-EN 843-1 : 2007. Pour cela, grandes et petites éprouvettes ont été taillées longitudinalement dans une même boule Verneuil. Les grandes éprouvettes sont réalisées au milieu de la boule, et les petites aux deux extrémités, comme représenté sur la Figure II-28. Cette découpe a permis de se familiariser avec l'usinage du saphir et avec la complexité apportée par l'orientation cristalline.

Intuitivement, cette découpe est réalisée en coupant un tronçon de boule, de la longueur des éprouvettes, puis en le positionnant verticalement pour réaliser deux découpes perpendiculaires à l'aide de la scie à fil. Si l'une des deux découpes, représentée en vert sur la figure ci-dessous se passe très bien car elle correspond au plan de clivage  $m$  du saphir, la seconde, représentée en rouge est plus délicate.

En effet, cette direction de découpe étant désorientée de seulement  $13^\circ$  par rapport au plan C, les fils suivent ce plan cristallin. Lors de notre essai, lors duquel l'éprouvette photographiée en Figure II-29 a été coupée, la déviation n'a eu lieu que sur une dizaine de millimètre avant de reprendre la direction souhaitée. C'est probablement l'augmentation de la tension dans les fils de coupe engendrée par la déviation qui a permis ce réajustement.



Figure II-29 : Photographie d'une éprouvette pour laquelle le sciage a dévié.

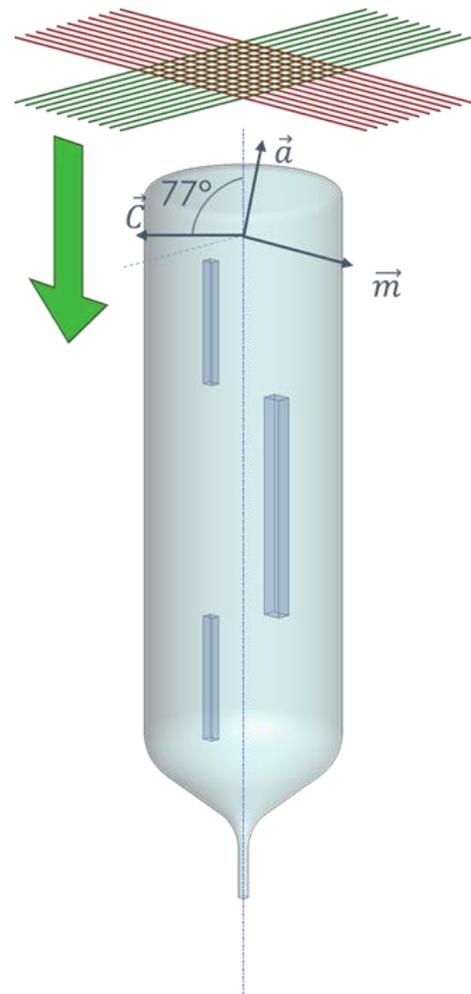


Figure II-28 : Découpe d'éprouvettes prismatiques dans l'axe d'une boule Verneuil.

La découpe est déviée uniquement lorsque la rotation du plan c se fait autour d'un axe parallèle à ceux des fils. Ainsi, pour réaliser les éprouvettes longitudinales, le tronçon de boule est effectivement placé verticalement pour la première découpe correspondant au plan de clivage. Puis les tranches obtenues sont recollées ensemble et positionnées horizontalement pour la seconde découpe, comme indiqué sur la Figure II-30. Pour ces deux découpes, les fils sont positionnés tous les 3,2 mm pour la petite géométrie d'éprouvette ; et tous les 4,8 mm pour la grande, les dimensions finales étant obtenues par polissage.

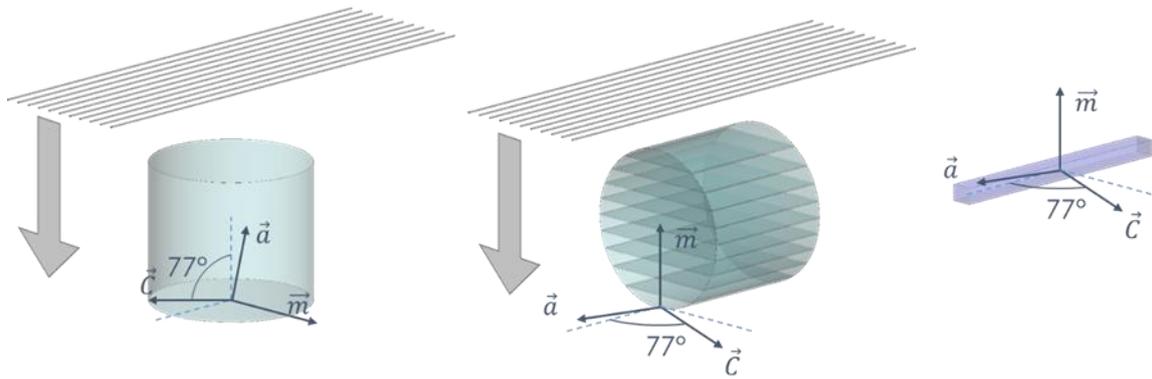


Figure II-30 : Usinage d'éprouvettes prismatiques longitudinales à partir d'un tronçon de boule Verneuil.

Dans le cadre du plan d'essai, les éprouvettes sont usinées dans une direction transversale par rapport à la boule Verneuil, afin que la direction de flexion corresponde à l'axe  $\vec{m}$  pour les deux procédés. Deux tronçons d'environ 35mm ont été prélevés dans chaque boule, correspondant au début et à la fin de cristallisation avant d'être orientés cristallographiquement. La recherche de l'axe  $\vec{m}$  se fait de manière incrémentale : une surface plane est usinée, puis sa désorientation maximale par rapport au plan  $\vec{m}$  est mesurée par diffraction des Rayons X afin de corriger l'usinage de la surface de référence. Ces étapes sont répétées jusqu'à ce que la désorientation maximale soit inférieure au degré. Une seconde surface plane est alors usinée, parallèle à celle de référence, et espacée de 26mm : la longueur des éprouvettes de flexion. Cette étape, débutée à RSA a été achevée par Cera-Tec.

Les cristaux sont ensuite découpés à la scie à fil, en positionnant les surfaces de références horizontalement ; l'orientation cristalline permettant de réaliser les deux découpes sur un même collage, comme l'illustre la Figure II-31. Deux nappes de fils différentes sont utilisées pour obtenir des éprouvettes prismatiques de dimensions  $2,46 \times 2,90 \times 26 \text{ mm}$  avant polissage.

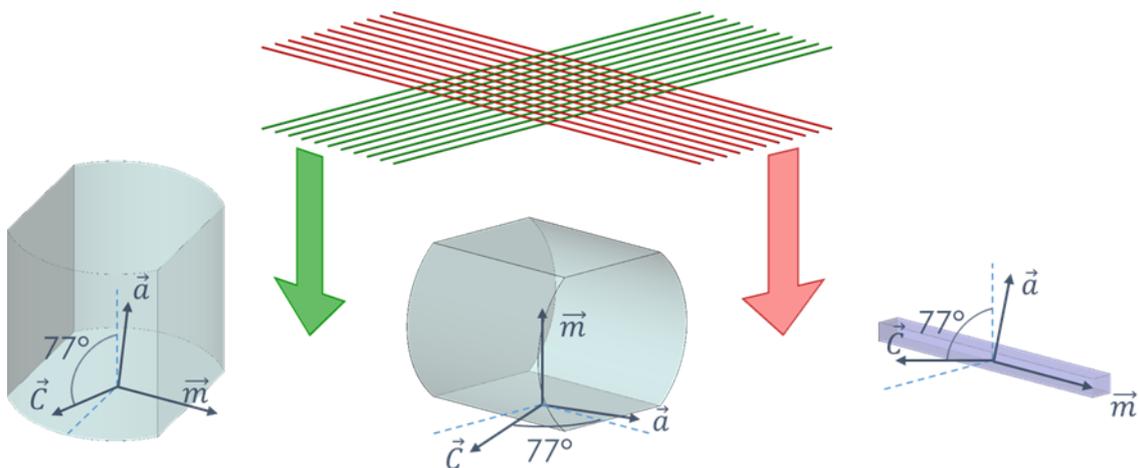


Figure II-31 : Usinage d'éprouvettes prismatiques transversales à partir d'un tronçon de boule Verneuil.

#### Dans les plaques EFG

Dans les plaques EFG, l'usinage débute également par la découpe de tronçons de 26 mm de long. Ceux-ci sont ensuite collés verticalement ensemble de manière que l'axe  $\vec{c}$  soit horizontal pour assurer la qualité de la découpe, comme schématisé

en Figure II-32. Les bâtonnets sont tranchés en espaçant les fils de 3,2 mm. Pour les plaques épaisses, les tronçons ont été préalablement coupés en deux dans l'épaisseur.

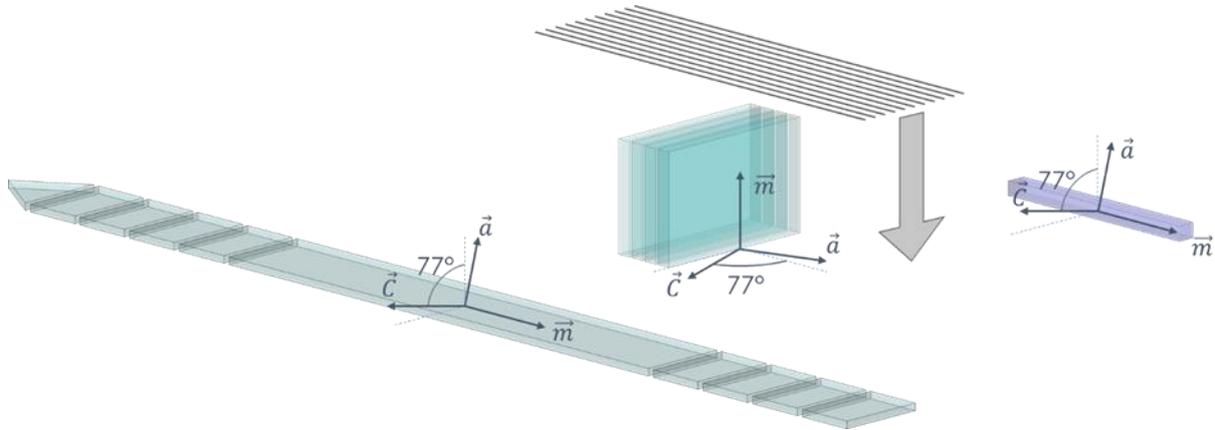


Figure II-32 : Usinage d'éprouvettes prismatiques dans une plaque EFG.

### II.3.3.2 Préparation des éprouvettes B3B

Les éprouvettes B3B sont des disques de 2 mm d'épaisseur, dont le diamètre est compatible avec les guides de l'essai. Une cinquantaine de disques est préparée par condition d'élaboration, afin que trente disques puissent être testés en flexion B3B, les autres permettant de réaliser des essais de nano-indentation ou des attaques chimiques.

#### Dans les boules Verneuil

Les boules Verneuil sont tout d'abord rectifiées cylindriquement, par Cera Tec<sup>6</sup> ou Del Fiore<sup>7</sup>, afin que le diamètre soit constant sur toute la longueur de la boule. La découpe des cylindres en disques est réalisée sur les scies à fil à RSA en espaçant les fils de 2,6 mm. Encore une fois les cristaux ont été positionnés avec l'axe  $\vec{c}$  horizontal pour optimiser la qualité de découpe. Seuls les disques issus des deux zones d'intérêt ont été prélevés et identifiés pour le polissage, comme représenté en Figure II-33.

<sup>6</sup> <https://www.cera-tec.fr/>

<sup>7</sup> <http://delfiore.com/>

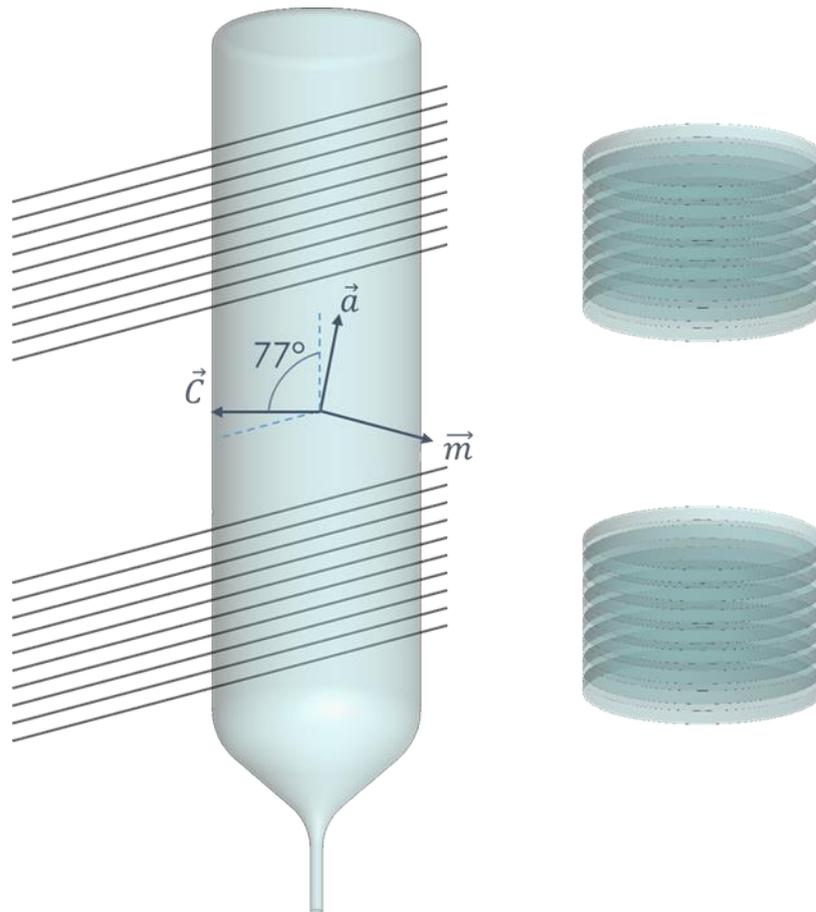


Figure II-33 : Usinage de disques dans une boule Verneuil.

#### Dans les plaques EFG épaisses

Les disques n'ont été préparés que dans les plaques épaisses, pour lesquelles l'impact sur la production est moindre, car deux éprouvettes peuvent être préparées dans l'épaisseur d'une plaque. Les plaques ont été carottées avec un foret de 35 mm de diamètre dans les zones d'intérêts, puis les disques ont été découpés en deux dans l'épaisseur. Ces deux étapes ont été réalisées dans le service d'usinage de RSA, pour lequel le carottage est une étape courante contrairement à la découpe dans l'épaisseur. Pour cette seconde étape, des supports spéciaux, représentés en Figure II-34 ont été réalisés afin de pouvoir maintenir des rangées de disques verticaux, tous les 11,2 mm. Ainsi, une nappe de fil de même pas permet de découper 50 disques épais en même temps. Les disques étant bien entendu positionnés avec l'axe  $\vec{c}$  horizontal, afin que la nappe de fil ne soit pas déviée par un plan cristallin, et que la découpe soit parallèle aux faces.

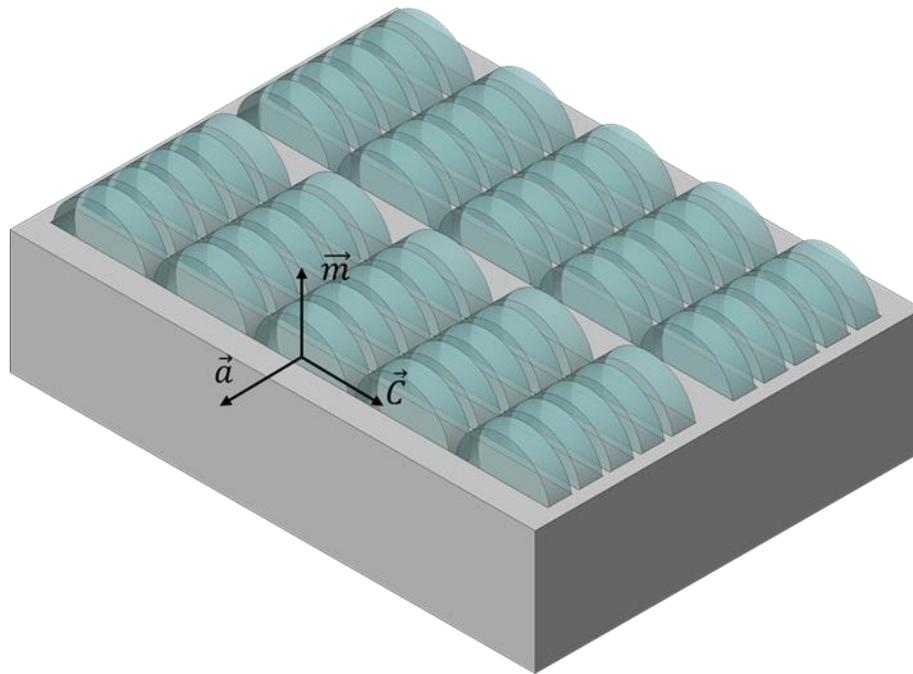


Figure II-34 : Montage permettant la découpe de disques dans l'épaisseur.

### II.3.3.3 Polissage des éprouvettes

L'état de surface des éprouvettes est critique dans les essais de rupture, car toute rayure sur la face en traction peut donner lieu à une amorce de fissure, et engendrer une rupture prématurée du matériau. Ainsi toutes les éprouvettes ont été polies : sur les deux faces pour les disques, et les quatre surfaces longues pour les prismes. La qualité [Klein 2004], et direction [Becher 1976] du polissage ont un impact sur les valeurs des propriétés mesurées, l'homogénéité du polissage est donc essentielle.

Les 640 barrettes ont été préparées chez Surface Technologie<sup>8</sup>, et les 1 100 disques chez Saphir Industrie<sup>9</sup> selon le même protocole que les glaces de montres. Dans les deux cas, la préparation de surface débute par une étape de rodage aux carbures de bore. Cette étape permet d'éliminer les endommagements liés à la découpe des cristaux, et d'homogénéiser les dimensions des éprouvettes au sein d'un lot. Le rodage des éprouvettes se fait entre deux plateaux en fonte, et permet de réduire l'épaisseur du cristal de manière homogène sur les deux faces. Les étapes de polissage se font également en double face, avec des revêtements de plateau de plus en plus doux. Le polissage mécanique au diamant est réalisé sur un plateau en polyuréthane, puis la finition mécano-chimique sur un feutre. Une solution de silice colloïdale basique (pH>12) est utilisée lors de cette étape. La basicité de la solution fragilise les liaisons Al-O de l'alumine, permettant au silicium de se complexer facilement avec l'oxygène. Le polissage est alors complété à l'échelle atomique.

<sup>8</sup> <http://www.surfaces-technologies.com/>

<sup>9</sup> Saphir Industrie – Place Dalloz – 39310 Septmoncel les Molunes – FRANCE

## II.4 Contrôles préliminaires

Les éprouvettes élaborées ne sont pas testées immédiatement, mais sont préalablement contrôlées. L'objectif étant de minimiser la disparité des propriétés mécaniques mesurées au sein d'un même lot. Les causes potentielles facilement éliminables sont les défauts cristallins visibles à l'œil nu, tels que les bulles. Ou encore les différences d'orientation cristalline. Pour les cristaux EFG, l'orientation d'une éprouvette peut être mesurée précisément, contrairement aux cristaux Verneuil qui sont composés de plusieurs domaines cristallins. Dans ce cas ce sont les joints de grains qui sont quantifiés. Lors de ces contrôles, les dimensions des éprouvettes sont également mesurées, car elles interviennent dans le calcul des contraintes.

### II.4.1 Présence de défauts

Chaque défaut sur une éprouvette peut être une potentielle amorce de fissure. Ainsi, avant d'être testée chaque éprouvette est observée au travers d'un faisceau de lumière laser. Les défauts de surfaces, comme les rayures ou piqures sont mis en évidence, tout comme les éclats sur les arêtes des éprouvettes, ainsi que les bulles et voiles (décoration d'un joint de grains par un voile de microbulles) à l'intérieur des échantillons. Les proportions de défauts rencontrés dans les éprouvettes de flexion bi-axiale sont représentées par des diagrammes circulaires en Figure II-35 et Figure II-36. Les défauts de type voile sont des regroupements de bulles fines, aux joints de grains sur les cristaux Verneuil. Dans les cristaux EFG, les centres diffusants regroupés dans le plan c sont de même nature que ceux des cristaux Kyropoulos [Sen 2018], à savoir des lacunes d'oxygènes pouvant précipiter et former des vides nanométriques. Des bulles de surface sont présentes dans certains disques EFG. Ces bulles sont situées dans les 500 µm de peau des cristaux bruts, et sont habituellement éliminées par polissage. La découpe des disques dans l'épaisseur ayant légèrement dévié pour certains lots, elles n'ont pas toutes été éliminées.

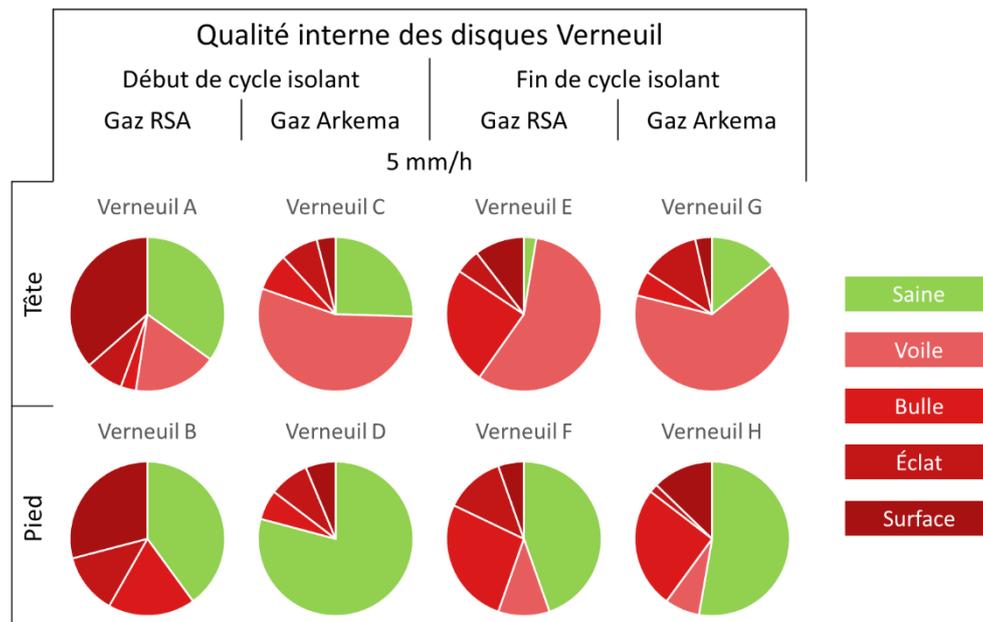


Figure II-35 : Proportion de défauts dans les éprouvettes Verneuil destinées à la flexion bi-axiale.

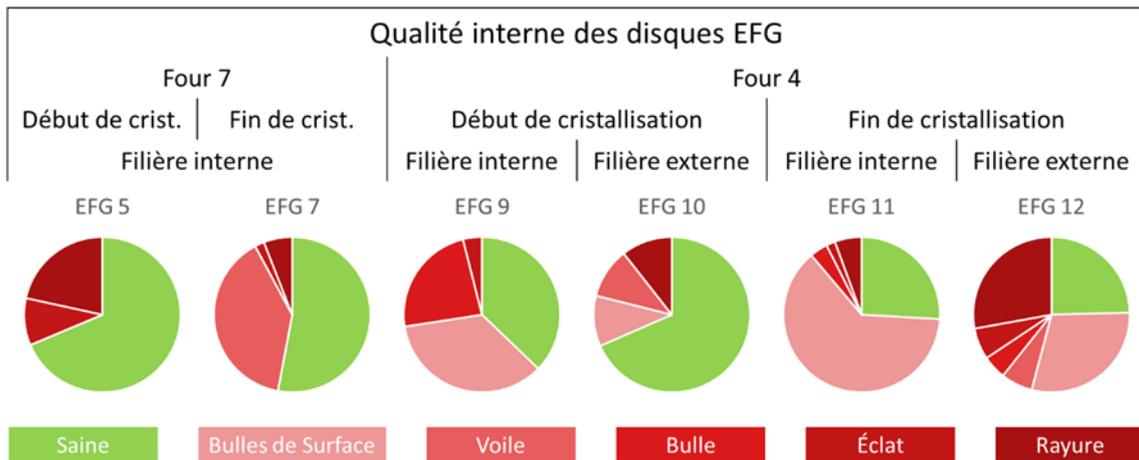


Figure II-36 : Proportion de défauts dans les éprouvettes EFG destinées à la flexion bi-axiale.

Les essais mécaniques sont réalisés en priorité avec les éprouvettes saines, puis avec celles présentant les défauts qui ont le moins de risque d'impacter les essais. Les éprouvettes avec des éclats de moins d'un millimètre dans la direction radiale sont testées, car la périphérie de l'échantillon est soumise à des contraintes bien inférieures à celle au centre de la face en traction. Les échantillons avec des bulles de surface sont également testés, en positionnant les bulles du côté de la face en compression afin qu'elles ne représentent pas des amorce de rupture. Enfin, les éprouvettes avec des voiles, dont nous ne connaissons pas l'impact sur les propriétés mécaniques sont également utilisées pour les essais de rupture.

Les proportions de défauts des éprouvettes prismatiques pour les essais de flexion quatre points sont représentées par condition de croissance sur la Figure II-37 pour les cristaux Verneuil, et en Figure II-38 pour les cristaux EFG. La proportion d'éprouvettes dans lesquelles aucun défaut n'a été identifiée est plus importante que pour les disques. Cette observation peut être expliquée par le volume douze fois moins important des éprouvettes prismatiques par rapport aux disques, réduisant considérablement la probabilité de présence d'un défaut. Les essais de flexion quatre points peuvent être réalisés en intégralité avec des éprouvettes saines ; il est même possible d'écarter les éprouvettes dont les dimensions s'éloignent de la moyenne du lot, identifiés sur les graphiques comme des défauts géométriques.

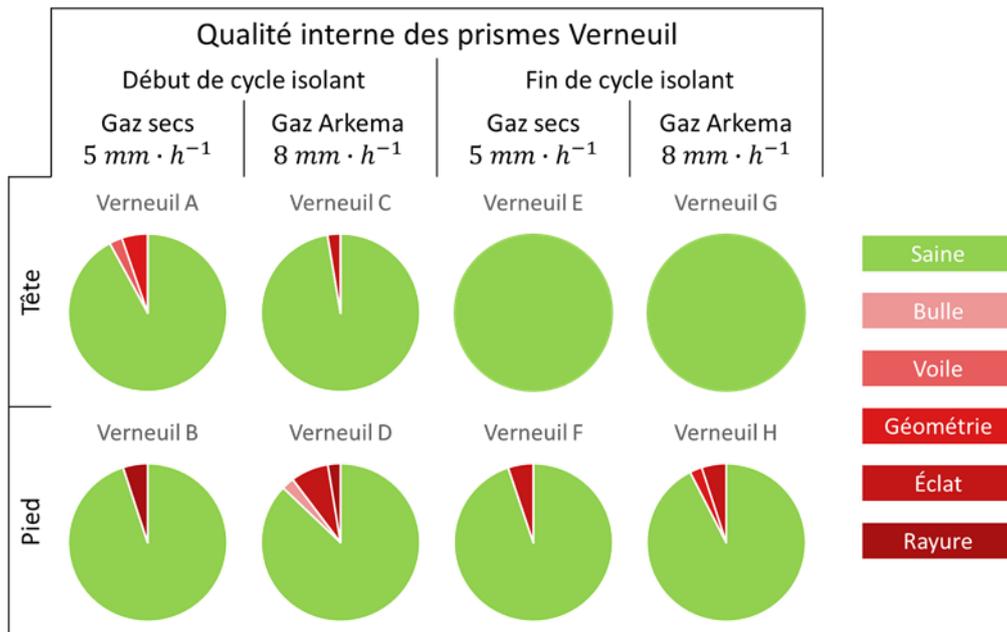


Figure II-37 : Proportion de défauts dans les éprouvettes Verneuil destinées à la flexion 4 points.

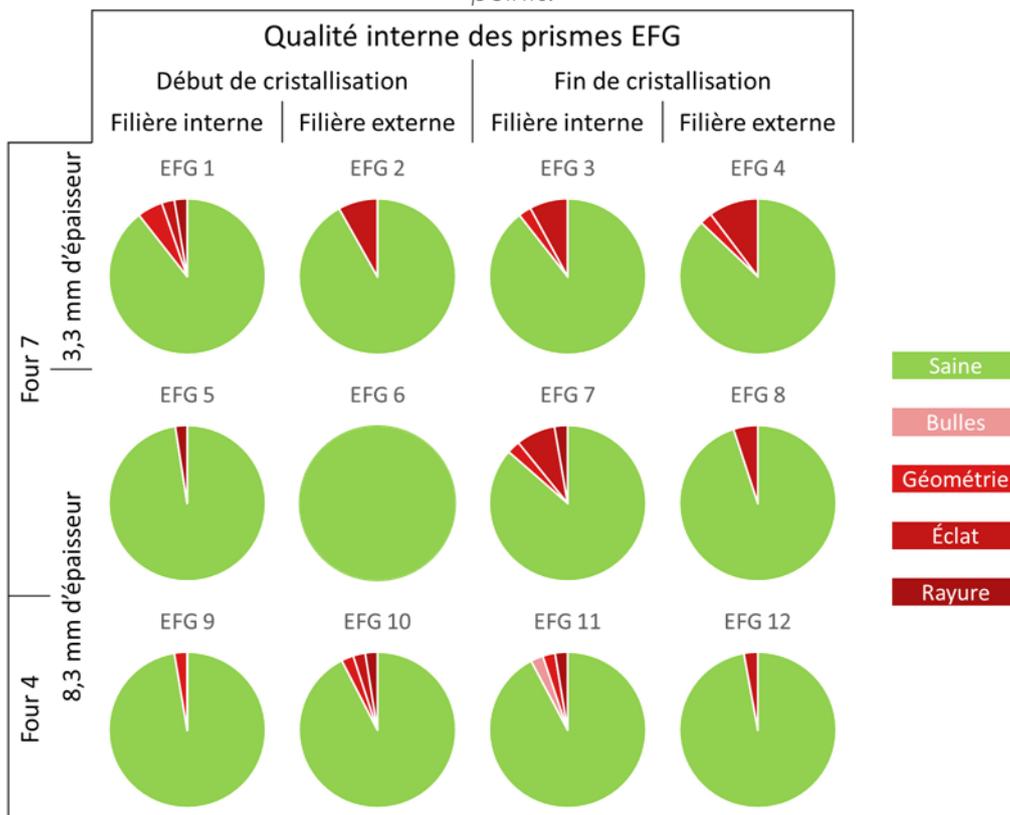


Figure II-38 : Proportion de défauts dans les éprouvettes EFG destinées à la flexion 4 points.

#### II.4.2 Mesure de l'orientation cristalline

L'orientation cristalline des éprouvettes usinées peut dévier de quelques degrés par rapport à l'orientation théorique. Afin d'estimer l'impact de ces désorientations sur la contrainte à la rupture, les orientations cristallines réelles sont mesurées au goniomètre sur les éprouvettes de flexion quatre points EFG. Ces mesures ne sont pas réalisées sur les cristaux Verneuil, dont les désorientations internes peuvent être de l'ordre du degré.

### II.4.3 Clichés de polarisation croisée

Les cristaux Verneuil présentent une mosaïcité visible en polarisation croisée. Des photographies de l'organisation des joints de grains sont donc prises avant les essais de flexion bi-axiale. Les joints de grains qui se forment au cours de la cristallisation se propagent le long de la boule. Ainsi, les grains visibles sur des tranches prélevées à quelques centimètre d'écart sur une même boule sont semblables. Seules deux tranches ont donc été imagées par boule : l'une en pied et la seconde en tête. La Figure II-39 présente deux exemples de tranches prélevées aux deux extrémités du même cristal.



Figure II-39 : Exemple de photographies en polarisation croisée de tranches en pied (à gauche), et tête (à droite) d'une même boule.

### II.4.4 Contrôle dimensionnel

Quel que soit l'essai de flexion, les dimensions de l'éprouvettes interviennent dans le calcul de la contrainte à la rupture par les équations (2) et (7). Elles sont donc mesurées le plus précisément possible, afin de limiter l'impact sur les calculs de contraintes. La hauteur et l'épaisseur des barrettes de flexion quatre points, sont mesurées au millièème de millimètre à l'aide d'un micromètre. Au sein d'un même lot, la dispersion est de l'ordre du centième de millimètre, ce qui équivaut à une erreur relative pouvant être de 2% au maximum sur la contrainte calculée. Celle-ci reste inférieure à l'erreur liée au parallélisme du montage, car un écart de deux dixièmes de millimètre (valeur maximale mesurée optiquement) sur le positionnement des cylindres de charges entraîne une erreur relative de 5% sur la contrainte.

La géométrie de l'éprouvette est également prise en compte dans le calcul de la contrainte en flexion bi-axiale. La dispersion des mesures d'épaisseurs n'est que de 5 centièmes de millimètre, ce qui peut entraîner une erreur relative de 1% sur le calcul de la contrainte [Börger *et al.* 2004]. La mesure du diamètre des éprouvettes est d'autant plus souple qu'une erreur de 1 mm n'aurait un impact que de 0,5 % sur la valeur de contrainte [Börger *et al.* 2004].

## II.5 Conclusion

L'influence du procédé Verneuil sur le comportement mécanique du saphir est étudié à travers quatre paramètres de croissance : le vieillissement des isolants, la position dans le cristal, et la qualité des gaz bien souvent liée à la vitesse de croissance. De même, quatre paramètres sont également étudiés pour le procédé EFG : la position dans le cristal, la dimension des plaques, la filière et le four de croissance. L'étude de ces huit paramètres, à travers deux essais de flexion suivis d'une étude statistique, implique l'élaboration de deux milles éprouvettes à la traçabilité complète conservée lors des usinages externes.

Parmi ces éprouvettes mille trois cents sont effectivement rompues. Une marge est prise par rapport à ce chiffre, car des défauts visuels sont présents dans les cristaux (comme des bulles et voiles) ou peuvent apparaître lors de la préparation des éprouvettes (rayures). Ces éprouvettes ne seront pas testées dans un premier temps, afin de n'étudier que l'impact du procédé de croissance. En revanche, elles pourront servir aux essais de nano-indentations, ou à d'éventuelles caractérisations structurales, à condition de se positionner suffisamment loin du défaut identifié.

Ces défauts sont bien évidemment également présents dans les cristaux destinés à l'horlogerie, bien qu'ils soient écartés lors des contrôles qualité. Leurs présences dans les éprouvettes testées permettront de quantifier leurs impacts sur les propriétés mécaniques des cristaux. Ainsi, nous ne nous limiterons pas à l'étude de l'influence des procédés sur le comportement mécanique du saphir, mais aussi à l'influence des défauts visuels.

## Chapitre III Mesures de résistance à la rupture

Les propriétés mécaniques des cristaux sont mesurées à travers trois essais mécaniques. L'essai de flexion quatre point, qui présente l'avantage de solliciter l'éprouvette en flexion pure. C'est-à-dire que la rupture est amorcée théoriquement en tout point de la zone de l'éprouvette sollicitée en traction pure, ce qui n'est pas le cas par exemple de l'essai de flexion trois points. L'essai de flexion bille sur trois billes est également utilisé. Il est plus représentatif du cycle de vie des cristaux, puisqu'en pratique les glaces sont sollicitées dans de multiples directions. La technique est également plus révélatrice des endommagements des cristaux, car les sollicitations sont multidirectionnelles. Enfin, cet essai présente l'avantage de concentrer les contraintes au centre de l'éprouvette, s'affranchissant ainsi des défauts d'usinage qui peuvent être présents sur les arêtes des échantillons. Les protocoles de mesure de ces deux essais sont disponibles en Annexe 2 et 3. Finalement, de l'indentation instrumentée est employée pour étudier la transition entre domaines élastique et plastique des cristaux.

Ces différents essais sont menés sur des cristaux dont les paramètres de croissance sont clairement identifiés. Les endommagements liés à la mise en forme des éprouvettes ont été réduits au maximum, et contrôlés en fin d'élaboration. Les usinages ont également été réalisés avec la meilleure reproductibilité possible, afin que les différences de comportement identifiées ne puissent dépendre que des conditions de croissance, et non de l'élaboration des éprouvettes.

### III.1 Traitement statistique des données

Le comportement mécanique d'un matériau fragile comme le saphir, est fortement dépendant des défauts cristallins présents dans le cristal. Ainsi, plusieurs mesures sont nécessaires pour garantir la fiabilité des résultats. Les données recueillies demandent donc un travail statistique afin de pouvoir être interprétées. Dans cette étude, d'éventuelles valeurs aberrantes ont d'abord été recherchées, avant de faire correspondre une loi statistique de Weibull aux distributions de valeurs. Enfin, le test de Kolmogorov-Smirnov est utilisé pour rechercher les différences de comportement entre lots. L'analyse de variance est également envisagée pour faire apparaître ces différences.

#### III.1.1 Recherche de valeurs aberrantes

L'analyse statistique débute systématiquement par la recherche d'éventuelles valeurs aberrantes. Malgré l'attention portée à l'élaboration des éprouvettes, et les contrôles préliminaires, des défauts pourraient venir impacter significativement les propriétés mécaniques, sans faire partie des paramètres étudiés. Lors des essais mécaniques, le test de Dixon [Dixon 1951] est utilisé pour vérifier l'homogénéité des valeurs de contraintes à la rupture. Il consiste à quantifier l'écart entre les valeurs extrêmes et le centre de la population. Le test est défini pour des populations de trente valeurs au maximum. Au risque  $\alpha = 10\%$  de rejeter à tort une valeur, les valeurs extrêmes sont considérées comme aberrantes si les coefficients  $r_{22}$  sont supérieurs à la valeur lue dans la table : 0,332.

$$r_{22 \min} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1} < 0,332$$

$$r_{22 \max} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3} < 0,332$$

Expérimentalement, les coefficients  $r_{22}$  pour les valeurs inférieure et supérieure sont calculés après trente essais. Si l'un des deux est supérieur à 0,332, la valeur extrême est écartée et un nouvel essai est réalisé. L'opération est réitérée jusqu'à ce que les deux coefficients soient inférieurs à la valeur seuil.

Lorsque des populations de plus de trente valeurs sont comparées entre elles, en regroupant plusieurs lots par exemple, le test de Dixon ne peut plus être appliqué. La règle de Tukey [Hoaglin 2003] est alors utilisée. Souvent appliquée aux diagrammes en boîte, elle écarte les valeurs éloignées des quartiles de plus d'une fois et demi l'écart inter-quartile.

$$x_{\min} > Q_1 - 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$$

$$x_{\max} < Q_3 + 1,5 \times (Q_3 - Q_1)$$

Quel que soit le test permettant d'identifier les valeurs aberrantes, celles-ci sont écartées de l'étude statistique, mais continuent à apparaître graphiquement, associées à des valeurs de probabilités de 0 ou 1.

### III.1.2 Loi de Weibull

La loi de Weibull retranscrit statistiquement l'analyse de défaillance. Elle est souvent utilisée dans les études liées à la rupture, car c'est la loi approchant le mieux les données expérimentales [Lamon 2016]. Le modèle est basé sur la présence d'un "maillon faible" qui cause la rupture. Dans le cas du saphir, et des matériaux fragiles en général, la rupture est souvent initiée par la présence d'un défaut ; d'où l'importance de prendre en compte leur probabilité de présence. Nous utilisons la loi à deux paramètres,  $\sigma_0$  et  $m$ , qui définit la probabilité de rupture sous une contrainte donnée par la formule suivante.

$$P(\sigma) = 1 - \exp\left(\left(-\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right)$$

La contrainte de Weibull  $\sigma_0$  est celle correspondant à une probabilité de rupture de 63,2 %. Le module  $m$  reflète la dispersion des valeurs. Une probabilité de rupture constante en fonction de la contrainte correspond à un module de Weibull  $m = 1$ . Plus sa valeur augmente, plus les ruptures sont regroupées autour de la contrainte de Weibull.

### III.1.3 Test de Kolmogorov-Smirnov

Le test de Kolmogorov-Smirnov permet de comparer deux échantillons, ils sont confrontés pour estimer si leurs distributions peuvent appartenir à une même population. Il permet également d'estimer si la distribution d'un échantillon peut être approximée par une loi de probabilité connue. Il consiste à mesurer l'écart maximum entre les fonctions de répartition ; puis à le comparer à la table de Kolmogorov-Smirnov pour le seuil de risque accepté [Baudot 2008]. Nous considérerons deux lots comme différents lorsque nous avons moins de 10 % de chance de nous tromper en l'affirmant, c'est-à-dire un risque alpha de 0,10. Dans l'analyse des résultats présentés ici, ce test est réalisé par le logiciel XLSTAT développé par Addinsoft.

### III.1.4 Analyse de variance

Le test de Kolmogorov-Smirnov se limite à la comparaison des distributions de deux échantillons. Pour comparer plus de distributions lors d'un même test, une analyse de variance (ANOVA) est nécessaire. Deux conditions doivent être remplies pour l'utilisation d'une ANOVA : les échantillons suivent une loi normale et présentent des variances identiques [Baudot 2008]. Un test d'adéquation à la loi normale est donc réalisé sur les différents échantillons avant d'envisager l'ANOVA. L'analyse est basée sur le mécanisme du test de Fisher-Snedecor (test F), qui compare les composantes d'une même variance. Cette analyse permet de comprendre comment une variable continue est expliquée par une ou plusieurs variables explicatives. Dans notre cas, comment les paramètres de croissance (variables explicatives) impactent la contrainte à la rupture.

### III.2 Flexion quatre points

Pour chaque condition étudiée, une trentaine de mesures de contrainte à la rupture valides sont obtenues, après l'élimination des valeurs aberrantes. Cette quantité de valeurs est nécessaire pour la validité de l'étude statistique. Les paramètres de Weibull associés à chaque distribution des valeurs de contraintes sont calculés pour pouvoir réaliser des représentations graphiques, et les différences entre les distributions sont recherchées par le test de Kolmogorov-Smirnov.

Avant d'analyser les résultats en fonction des conditions de croissance, l'impact de l'orientation cristalline sur la valeur de contrainte à la rupture a été étudiée sur 250 éprouvettes. Ces éprouvettes ont été préparées de manière à être toutes orientées dans la direction  $\vec{m}$ , et la face en traction est orthogonale à  $\vec{a}$ . Des désorientations de quelques degrés ont toutefois été mesurées entre les faces des éprouvettes et les axes cristallins. Ces désorientations sont identifiées sur la projection stéréographique en Figure III-1. L'échelle de couleur représente les valeurs de contrainte à la rupture mesurées pour chaque éprouvette. Aucune tendance ne peut être tirée de cette représentation, l'orientation cristalline n'est donc pas le paramètre le plus influant sur les contraintes à la rupture lors de cet essai. Ainsi, les faibles désorientations cristallines entre les éprouvettes peuvent être négligées lors de l'analyse des résultats.

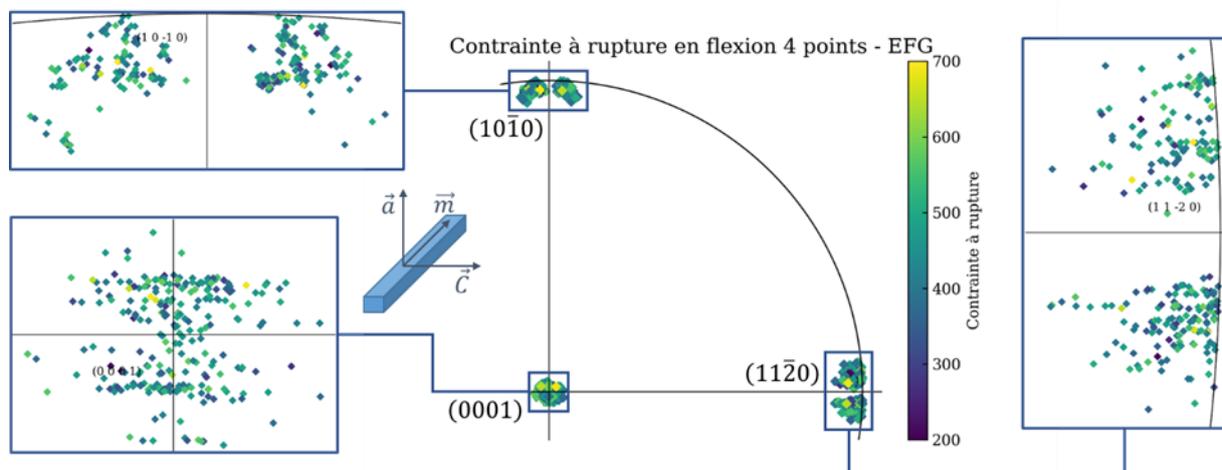


Figure III-1 : Projection stéréographique des orientations des éprouvettes de flexion quatre points avec indication des valeurs de contrainte à la rupture.

### III.2.1 Verneuil

#### III.2.1.1 Influence de la géométrie des éprouvettes

La mise en place de cet essai de flexion a soulevé des interrogations par rapport aux deux géométries d'éprouvette imposées par la norme NF EN 843-1 : 2007. Dans la littérature, la plus grande des deux géométries est beaucoup plus souvent mentionnée. Étant donné que la petite géométrie est plus facilement réalisable dans les cristaux, une comparaison préliminaire des deux géométries s'est donc imposée.

Les deux géométries d'éprouvettes ont été usinées dans une même boule Verneuil, en quantités suffisantes pour obtenir une trentaine de mesures de contrainte à la rupture. Les éprouvettes ont été prélevées dans la longueur du cristal, comme schématisé sur la Figure II-28 du chapitre précédent. Les grandes éprouvettes proviennent du milieu de la boule, et deux lots de petites éprouvettes ont été usinés en tête et pied de boule.

Les valeurs de contrainte à la rupture, mesurées par Valentine Bouteille lors de son stage de DUT [Bouteille 2019] sont présentées en Figure III-2. Ces résultats mettent en avant une différence de comportement mécanique entre le pied et la tête d'une même boule Verneuil. La moyenne des contraintes à la rupture est de  $(387 \pm 81)$  MPa en début de cristallisation (pied), et de  $(487 \pm 99)$  MPa en fin de cristallisation (tête). Les distributions sont significativement différentes d'après le test de Kolmogorov-Smirnov, le comportement mécanique évolue donc bel et bien au cours de la cristallisation. Les valeurs de ces deux lots sont ensuite rassemblées pour pouvoir être comparées à la grande géométrie d'éprouvette.

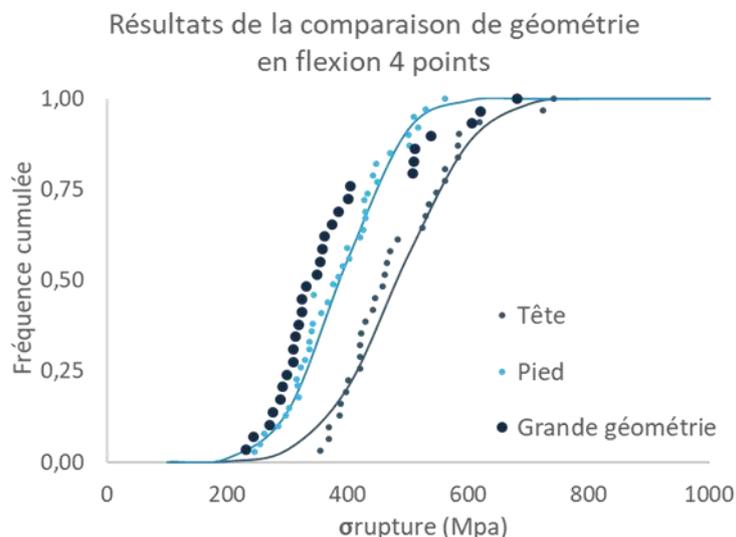


Figure III-2 : Courbes de densité de probabilité pour la comparaison de géométrie d'éprouvettes de flexion quatre points.

Les valeurs de contrainte à la rupture de la petite géométrie sont en moyenne de  $(440 \pm 110)$  MPa, elles sont globalement plus élevées que celles des grandes éprouvettes qui sont en moyenne de  $(380 \pm 120)$  MPa. Encore une fois, le test de Kolmogorov-Smirnov indique une différence significative entre les distributions. Celle-ci peut s'expliquer par la probabilité de présence de défauts critiques qui augmente avec la taille de l'éprouvette. En effet, dans le saphir, la rupture en flexion résulte de la propagation brutale d'une fissure, initiée sur un défaut cristallin [Denape 1996]. Ainsi, la contrainte à la rupture dépend de la taille du défaut cristallin le plus large. Statistiquement, plus le volume testé est grand, plus la probabilité qu'il contienne un grand défaut est importante. Ainsi, il est naturel que les contraintes à la rupture mesurées dans un volume plus large soient inférieures.

Les valeurs présentées dans ces travaux ont toutes été obtenues sur des éprouvettes de petite géométrie. Les contraintes à la rupture mesurées pourront donc être supérieures à celles de la littérature, obtenues sur des éprouvettes de grande géométrie. En pratique, les valeurs s'étalent de 350 MPa [Gurjiyants et al. 1999] à 784 MPa [Schmid & Harris 1998] pour une orientation  $\vec{a}$  de grandes éprouvettes, dont nous dévions de  $13^\circ$  pour les résultats présentés ci-dessus. Toute comparaison avec la littérature est donc rendue impossible par cette forte dispersion.

#### *III.2.1.2 Mesure du module d'Young avec caméra*

La flexion quatre points peut permettre de mesurer le module d'Young, à condition de connaître précisément la déformation de l'éprouvette. La presse utilisée fonctionne en déplacement imposé, et mesure principalement la déformation du montage de flexion. Celle de l'éprouvette peut en revanche être mesurée par un suivi optique. Pour cela une camera Gom Aramis Adjustable<sup>10</sup> est utilisée, permettant de reconstruire la face avant de l'éprouvette à l'aide de deux caméras. Le dispositif étant plus lourd à mettre en œuvre qu'un simple essai, il n'a été appliqué que sur trois éprouvettes.

Des repères visuels, nécessaires pour un suivi optique sont imprimés sur les éprouvettes polies et transparentes. Pour cela les éprouvettes sont recouvertes de peinture blanche, puis d'un mouchetis à l'encre de chine. Le champ de vue de la caméra nous permet de suivre les déplacements de trois des points d'appuis. Les points de contact entre les cylindres en céramique et l'éprouvette sont représentés par les triangles rouges sur la Figure III-3. Les distances entre les points d'appuis sont relevées tout au long de l'essai. Pour faciliter le suivi optique, les essais sont réalisés avec une vitesse de déplacement de la traverse de  $10 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ . La caméra est réglée sur une fréquence d'acquisition de 25 Hz pour tenter de capturer la rupture de l'éprouvette. Pour éviter de surcharger le logiciel, seules les 200 dernières images sont conservées en mémoire, le début de l'essai étant enregistré à une fréquence de 0,2 Hz.

---

<sup>10</sup> <https://www.gom.com/fr/systemes-de-mesure/aramis/aramis-adjustable.html>

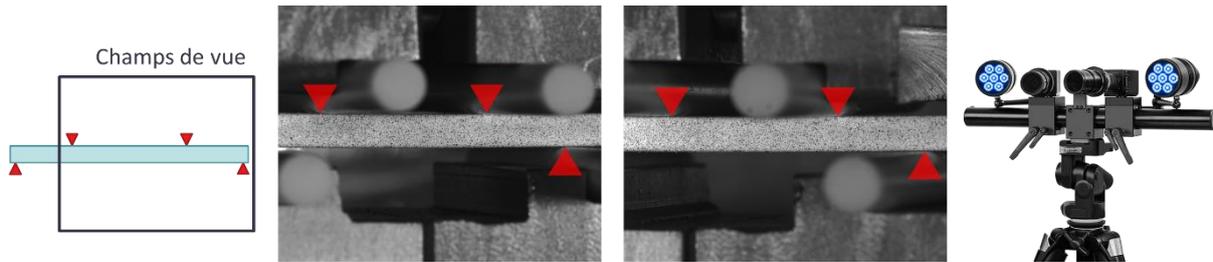


Figure III-3 : Exemples d'images obtenues par suivi optique d'un essai de flexion ; et caméra utilisée.

D'après la théorie de la résistance des matériaux présentée dans le chapitre précédent, la flèche au niveau des points d'appuis varie linéairement avec la force appliquée et s'exprime comme :  $y(a) = \frac{Fa^2}{EBh^3}(4a - 3L)$ . Lors des essais, le déplacement des points d'appuis est bien proportionnel à la force enregistrée, comme le montre le graphique de la Figure III-4.

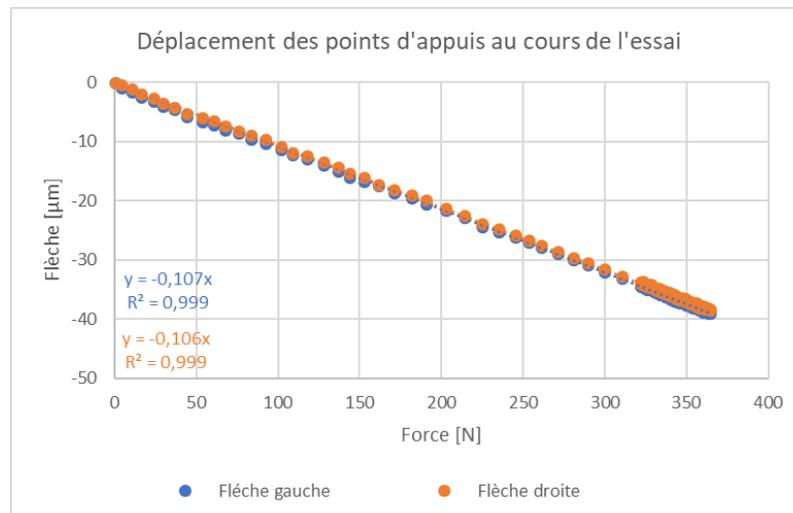


Figure III-4 : Représentation graphique du déplacement des points d'appuis en fonction de la force appliquée au cours de l'essai de flexion quatre points.

Les régressions linéaires effectuées sur cet essai renvoient à des valeurs de module d'Young de 442 et 478 GPa. L'écart des valeurs calculées de module d'Young provient de la légère dissymétrie des points de contact supérieurs, respectivement positionnés à 4,96 mm et 5,19 mm de l'appuis inférieur le plus proche. Les trois essais réalisés permettent de mesurer un module d'Young de  $(470 \pm 31) \text{ GPa}$ .

Cette valeur est supérieure à toutes celles répertoriées dans le Tableau I-2, relevées dans la littérature. En effet, les valeurs de module d'Young pour les éprouvettes orientées dans la direction  $\vec{a}$ , dont nous dévions de  $13^\circ$  dans ce cas, vont de 422 GPa [Graça et al. 2014] à 431 GPa [Vodenitcharova et al. 2007], quel que soit le procédé d'élaboration. L'orientation des éprouvettes en dehors des axes cristallins principaux, semble induire une augmentation du module d'Young. Cette observation reste bien entendu à confirmer par d'autres essais.

### III.2.1.3 Résultats du plan d'essai

Deux cent cinquante éprouvettes de flexion quatre points ont été rompues pour obtenir la trentaine de valeurs de contrainte à la rupture pour chacune des huit conditions d'élaboration étudiées. Une première étude des résultats est réalisée en divisant ces résultats en deux groupes, en fonction des paramètres de croissance. Ainsi, les courbes présentées en Figure III-5 montrent les impacts du vieillissement de l'isolant, de la vitesse de cristallisation combinée à la qualité des gaz, et de la position de l'éprouvette sur la contrainte à la rupture. Sur tous les graphiques, la courbe de probabilité cumulée de l'ensemble des valeurs de rupture des cristaux Verneuil apparaît en noir. Les valeurs aberrantes, identifiées par le test de Tukey, sont également représentées sur ces graphiques. Elles sont associées à des probabilités de 0 % ou de 100%, afin de ne pas impacter la représentation de la distribution. Une valeur est toutefois hors échelle, elle est de 938 MPa obtenue avec une éprouvette prélevée en tête de boule, en début de cycle de vie de l'isolant, pour une vitesse de cristallisation lente.

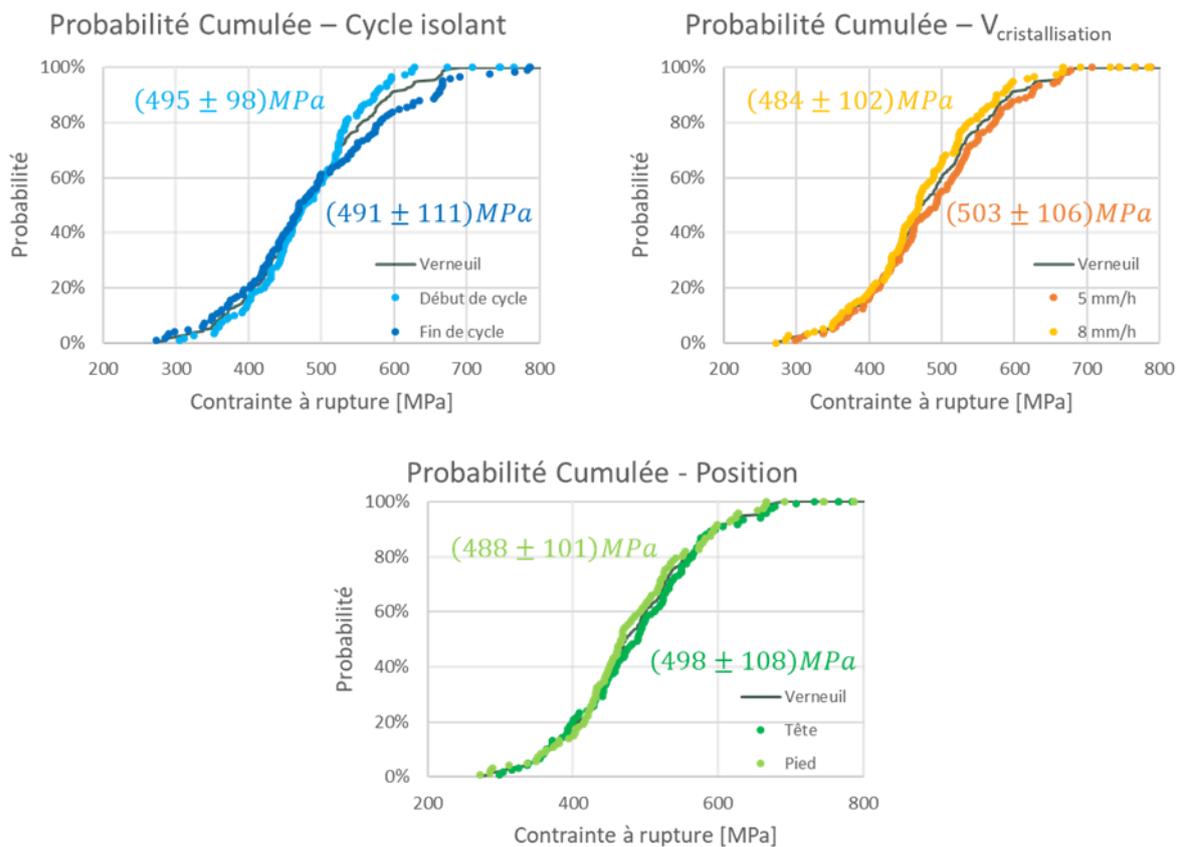


Figure III-5 : Courbes de probabilité cumulée, des contraintes à la ruptures en flexion quatre points des cristaux Verneuil, triées par paramètres de croissance.

La différence de comportement mécanique que nous avons identifié entre les deux extrémités d'un même cristal lors de la comparaison de géométrie (voir Figure III-2), n'est pas retrouvée ici. Les courbes relatives à la position dans la boule (courbes vertes) sont confondues, et la différence de 10 MPa entre les valeurs moyennes n'est pas suffisante pour être significative. Notons toutefois que la direction sollicitée en traction correspond ici à un axe  $\vec{m}$ , orthogonal à celle des éprouvettes utilisées pour

la comparaison de géométrie, ce qui pourrait expliquer la divergence des conclusions de ces deux campagnes d'essais.

Des différences de comportement apparaissent par rapport au vieillissement de l'isolant et la vitesse de cristallisation. Celles-ci ne sont pas significatives, les probabilités de se tromper en affirmant une différence sont respectivement de 15 % et 20 %, supérieures au seuil utilisé de 10 %.

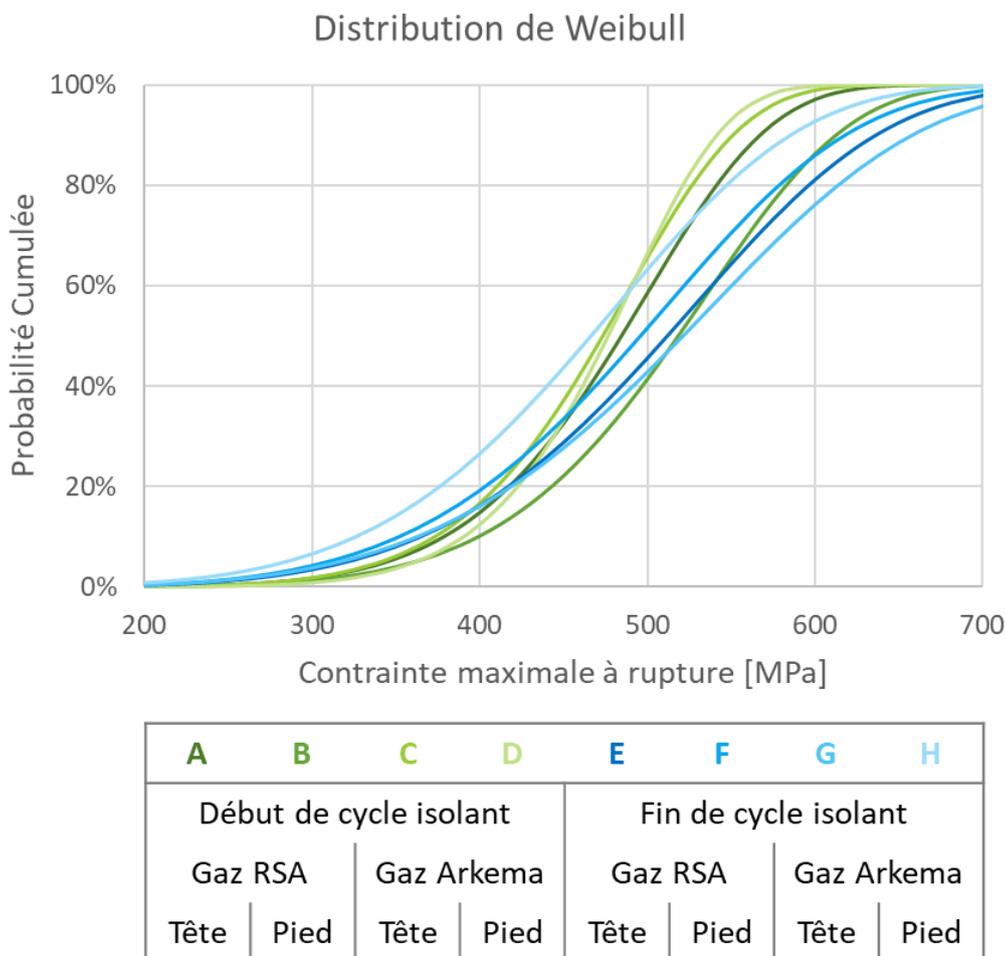


Figure III-6 : Distributions de Weibull des contraintes à la rupture des éprouvettes Verneuil en flexion quatre points.

Les distributions globales des lots ne permettant pas de mettre en évidence des différences de comportement mécaniques, les lots sont maintenant observés individuellement. Les lois de Weibull associées à chaque lot sont représentées en Figure III-6. Graphiquement, une différence de comportement apparaît entre les cristaux prélevés en début et fin de cycle de vie de l'isolant. Celle-ci peut également être observée à travers les écarts types et module de Weibull indiqués dans le Tableau III-1. Les distributions sont plus larges en fin de cycle de vie de l'isolant, ce qui se traduit par un écart type plus élevé (supérieur à 100 MPa en fin de cycle, tandis qu'il est inférieur à 85 MPa en début), ou un module de Weibull plus faible (autour de 5 en fin de cycle, alors qu'il est supérieur à 7 en début).

Lot	Paramètres de cristallisation				Loi Normale		Loi de Weibull	
	Cycle isolant	Gaz	Vitesse	Position	$\mu$	$\sigma$	$\sigma_0$	m
<b>A</b>	Début	RSA	5 mm/h	Tête	478	75	508	7,6
<b>B</b>				Pied	511	83	545	7,2
<b>C</b>		Arkema	8 mm/h	Tête	467	70	496	7,9
<b>D</b>				Pied	470	60	495	9,4
<b>E</b>	Fin	RSA	5 mm/h	Tête	505	110	547	5,5
<b>F</b>				Pied	489	110	530	5,5
<b>G</b>		Arkema	8 mm/h	Tête	514	120	559	5,2
<b>H</b>				Pied	460	102	500	5,3

Tableau III-1 : Paramètres des lois Normale et de Weibull associés aux valeurs de contraintes à la rupture relevées en flexion quatre points pour chaque lot Verneuil.

Afin de déterminer si cette différence est significative, les lots sont comparés deux à deux à l'aide du test de Kolmogorov-Smirnov. Seuls cinq couples sont significativement différents avec moins de 10 % de chance de se tromper en l'affirmant. Ils sont répertoriés dans le Tableau III-2, indiquant également les différences de prélèvement des cristaux, ainsi que le risque alpha associé à chaque couple. D'après ces résultats, le paramètre de croissance avec le plus d'influence sur la contrainte à la rupture est le vieillissement de l'isolation des fours, puisque toutes les paires apparaissant comme significativement différentes mettent en avant ce paramètre.

Couple	Différences entre lots			Risque $\alpha$
	Cycle isolant	Gaz et Vitesse	Position	
C – G	x			2 %
D – G	x		x	4 %
B – H	x	x		5 %
A – E	x			6 %
D – E	x	x	x	7 %
<b>Somme</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>2</b>	

Tableau III-2 : Couples de distributions significativement différentes, paramètres de cristallisation pouvant en être l'origine, et risque alpha associés, pour les essais Verneuil de flexion quatre points.

L'analyse de variance n'est pas réalisée sur ces résultats, car les variances fluctuent énormément entre les lots (de 3 500 MPa<sup>2</sup> à 14 000 MPa<sup>2</sup>) et la distribution des valeurs du lot F ne suit pas une loi normale.

### III.2.2 EFG

Les douze conditions de croissance étudiées en EFG ont demandé trois cent quatre-vingts essais de flexion quatre points. Les contraintes mesurées sont en moyenne inférieures à celles des éprouvettes Verneuil. En EFG la moyenne des contraintes à la rupture est de  $(445 \pm 78)$  MPa, alors que celle des éprouvettes Verneuil est de  $(482 \pm 88)$  MPa. Ces deux populations, représentées graphiquement en Figure III-7 sont significativement différentes. Les cristaux Verneuil présentent une meilleure résistance à la contrainte.

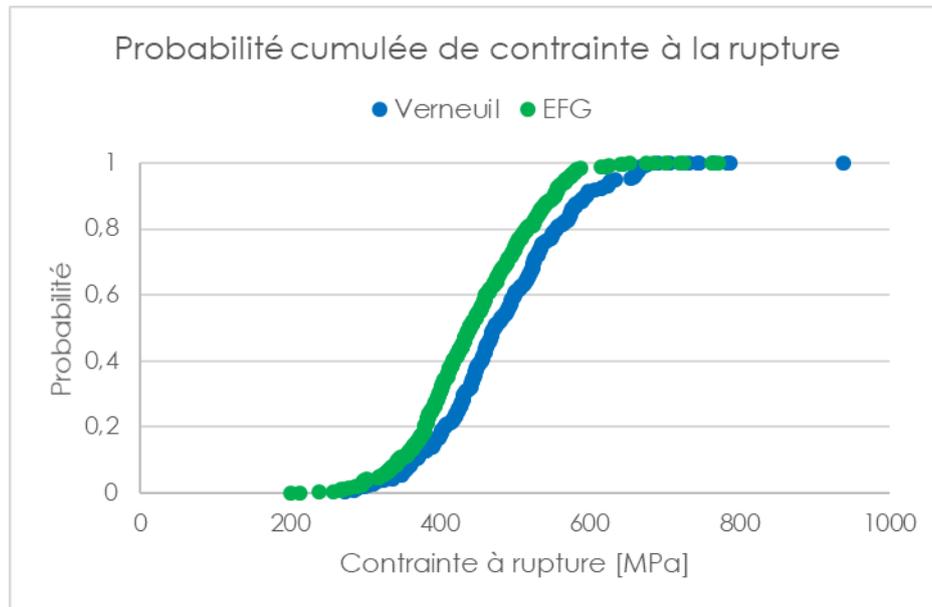


Figure III-7 : Distributions des contraintes à la rupture en flexion quatre points des cristaux Verneuil et EFG.

Comme pour la Figure III-5, les valeurs aberrantes sont représentées sur le graphique avec des probabilités de 0 % ou 100 % ; mais ne sont pas prises en compte dans le traitement statistique des valeurs.

Quatre paramètres de croissance sont étudiés en EFG : la dimension du four, l'épaisseur des plaques, la position de la filière et l'évolution du cristal au cours de la croissance. Cependant, toutes les combinaisons de paramètres n'ont pas été cristallisées. En effet, le four de croissance n° 4 est dédié à la production de plaques épaisses, les plaques fines ne sont donc associées qu'au four n° 7. Ce qui permet de former douze lots différents.

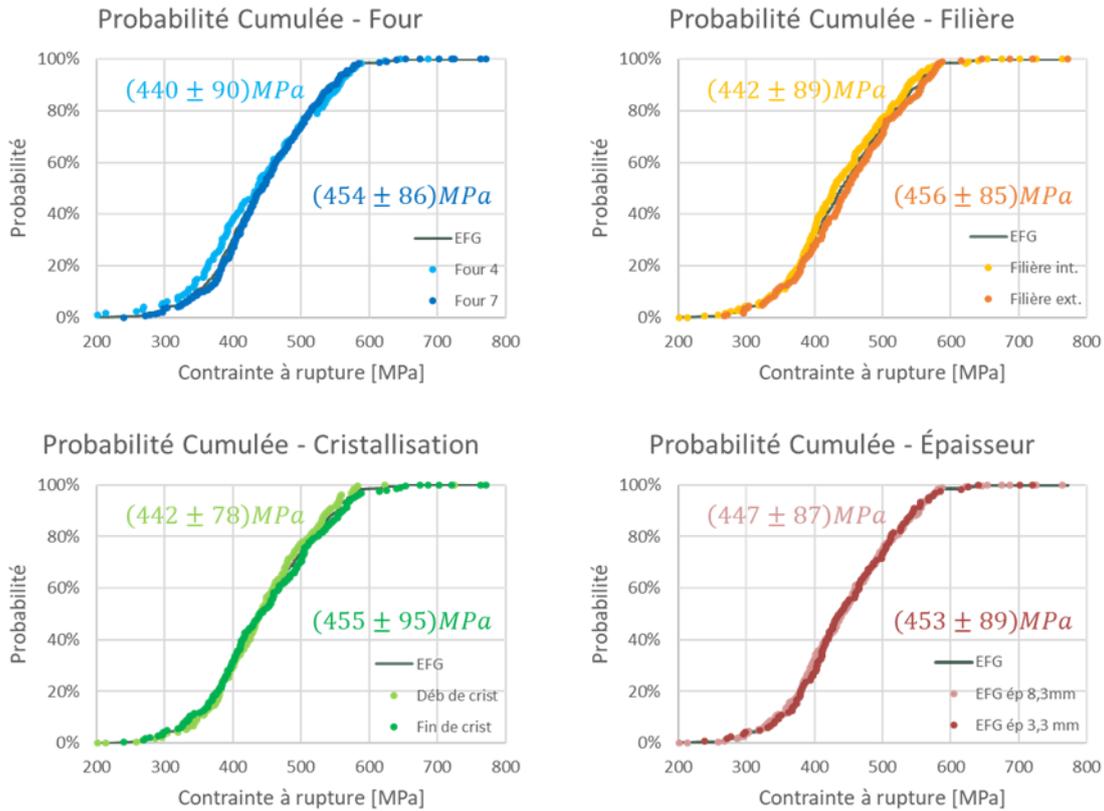


Figure III-8 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion quatre points des cristaux EFG, triées par paramètres de croissance.

Dans un premier temps les valeurs de contraintes à la rupture sont étudiées en fonction des paramètres de croissance étudiés sur les graphiques de la Figure III-8. Aucune différence de comportement n'est alors mise en évidence. Les résultats des essais sur les plaques fines sont ensuite étudiés séparément des plaques épaisses dans les deux paragraphes suivants. Cette séparation des résultats en deux catégories est liée à l'orientation cristalline légèrement différente pour les deux épaisseurs de plaque EFG, comme illustré par la Figure III-9.

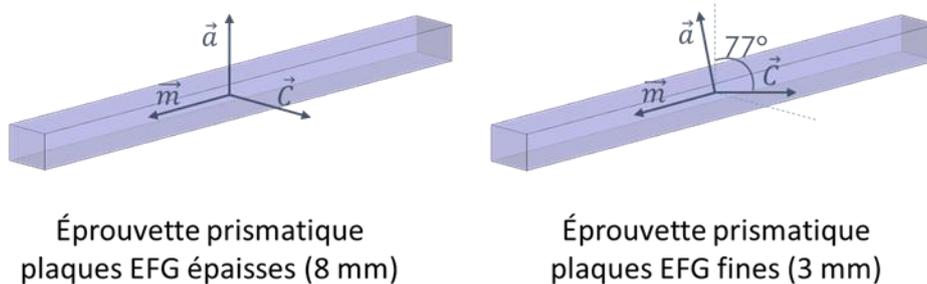


Figure III-9 : Orientations cristallines des éprouvettes de flexion quatre points EFG en fonction de l'épaisseur de la plaque.

### III.2.2.1 Plaques fines

Les distributions de contrainte à la rupture en fonction des paramètres de croissance pour les plaques EFG fines sont présentées en Figure III-10. La courbe sombre présente sur les deux graphiques reprend l'ensemble des valeurs. L'étude de ces distributions ne met en évidence aucune différence de comportement d'après le test de Kolmogorov-Smirnov.

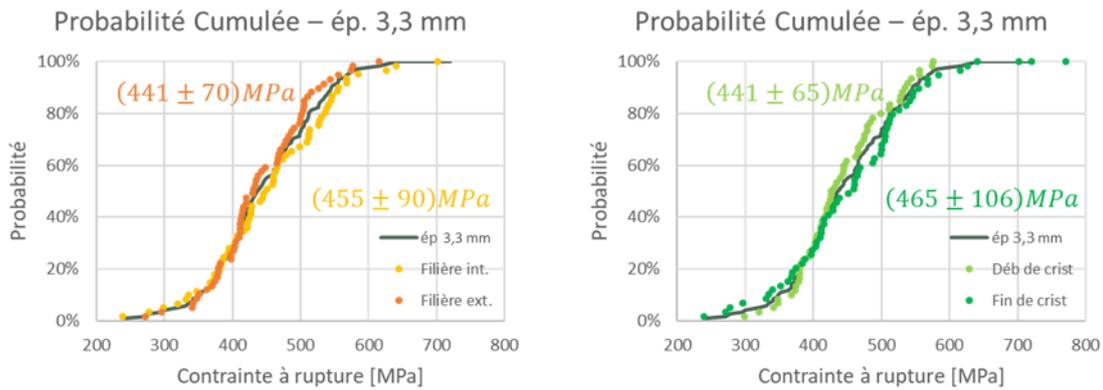


Figure III-10 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion quatre points des cristaux EFG de 3 mm d'épaisseur, triées par paramètres de croissance.

En revanche, la comparaison des lots deux à deux met en évidence un comportement mécanique différent pour les cristaux prélevés en fin de tirage de la filière interne. La Figure III-11 le montre à travers les paramètres des lois statistiques associées aux distributions, et la représentation graphique des lois de Weibull.

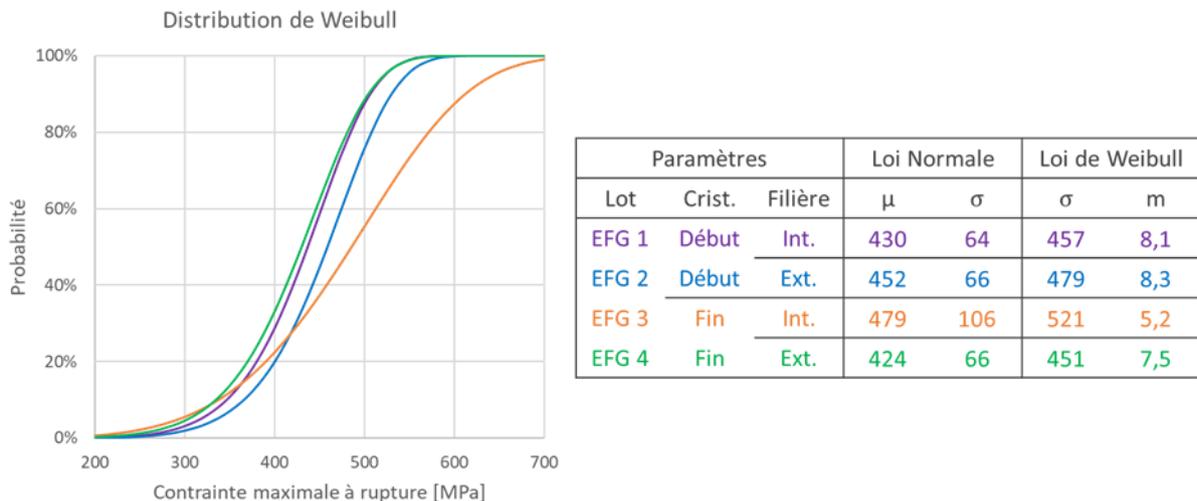


Figure III-11 : Distribution de Weibull des contraintes à la ruptures en flexion quatre points des fines plaques EFG.

Le test de Kolmogorov-Smirnov confirme des différences significatives entre les lots 1 – 3 et 3 – 4, avec des risques associés respectivement de 5 % et 1 %. Les cristaux prélevés en fin de tirage sur la filière intérieure ont donc une contrainte à la rupture moyenne plus élevée que les autres cristaux du tirage, ainsi qu'une dispersion des valeurs également plus importante.

### III.2.2.2 Plaques épaisses

Pour les plaques de 8 mm d'épaisseur, les représentations graphiques par paramètres de croissance, représentées en Figure III-12, mettent déjà en évidence des différences. Les comportements des filières intérieure et extérieure sont significativement différents, avec un risque associé de 2%. En revanche, la différence de comportement entre les deux fours de croissance n'est pas suffisante pour être significative.

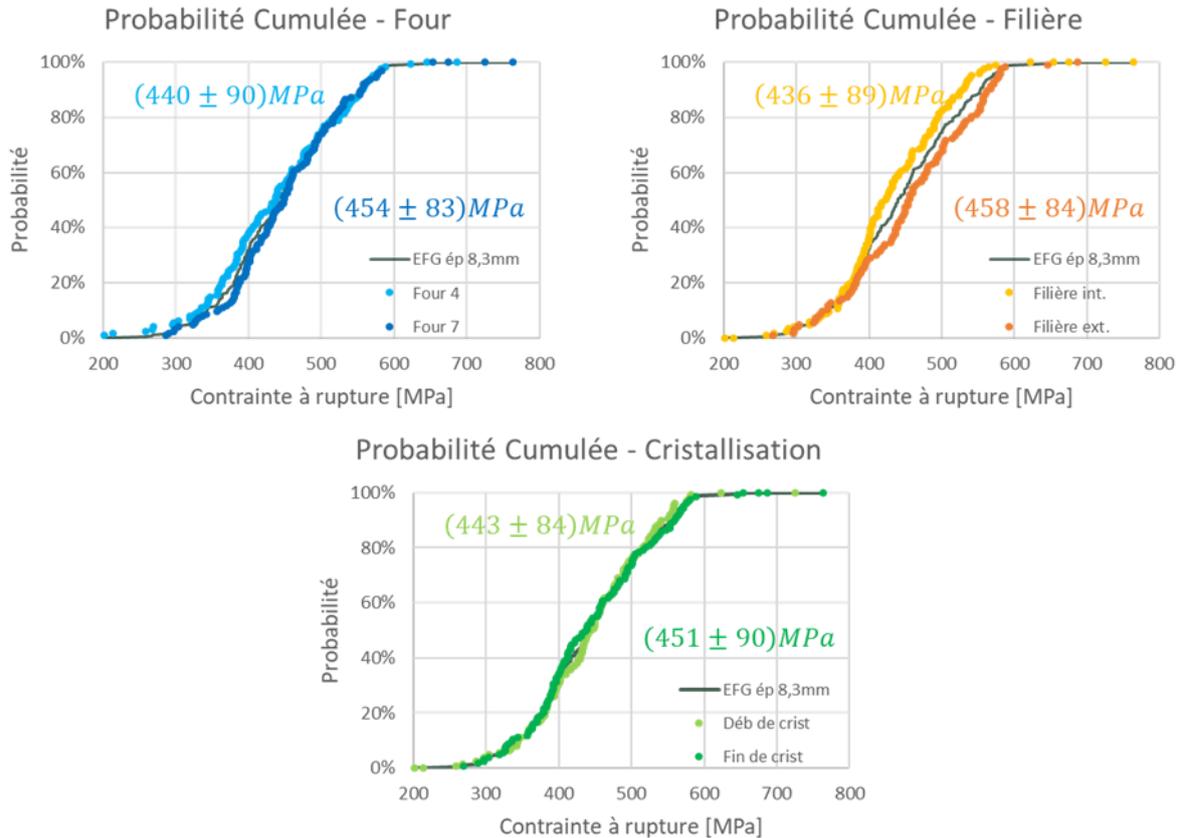


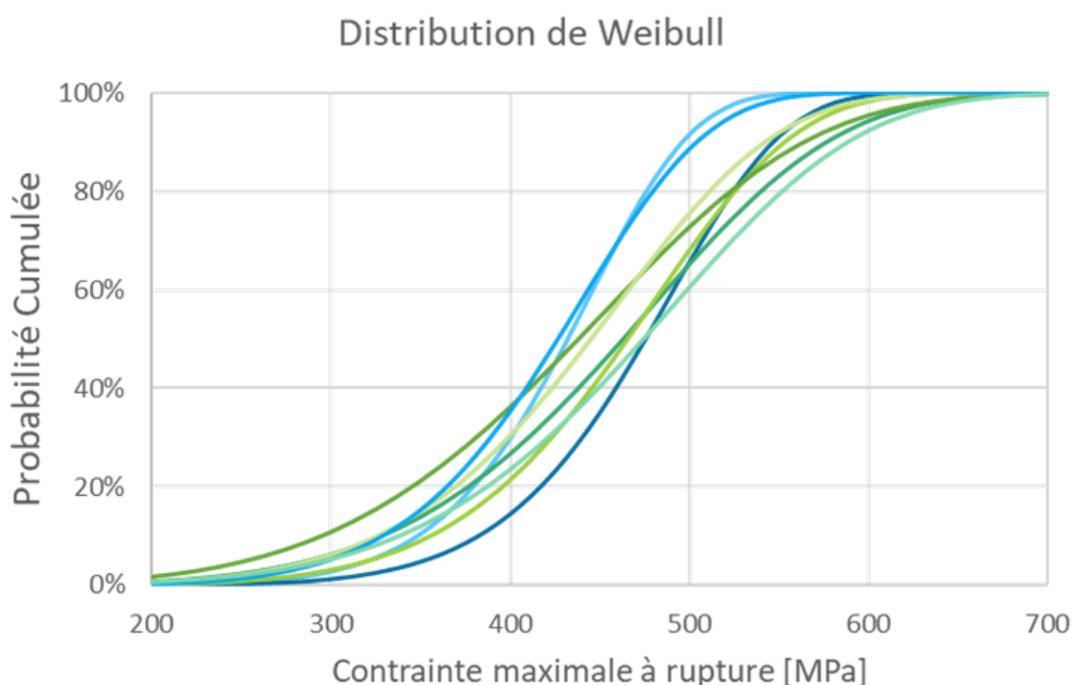
Figure III-12 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion quatre points des cristaux EFG de 8 mm d'épaisseur, triées par paramètres de croissance.

La différence de comportement entre les filières semble apparaître au premier tiers de la courbe. Or, lors de l'usinage des éprouvettes, décrit au paragraphe II.3.3.1, nous avons vu que deux éprouvettes sont prélevées dans l'épaisseur de la plaque. Il est donc possible que seules les éprouvettes prélevées sur la face externe de la filière extérieure présentent un comportement différent du reste du tirage. Ce qui expliquera le pied de courbe commun entre les deux distributions.

Les distributions de valeurs sont ensuite étudiées lot par lot. Les paramètres statistiques associés aux conditions de croissance sont présentés dans le Tableau III-3, et les représentations graphiques des courbes de Weibull en Figure III-13.

Lot	Loi Normale			Loi de Weibull			
	Four	Crist.	Filière	$\mu$	$\sigma$	$\sigma_0$	m
5	7 : large	Début	Intérieure	426	59	451	8,7
6			Extérieure	469	65	496	8,6
7		Fin	Intérieure	457	104	495	5,5
8			Extérieure	459	78	491	6,9
9	4 : moyen	Début	Intérieure	433	98	473	4,8
10			Extérieure	439	86	473	6,1
11		Fin	Intérieure	421	71	449	7,2
12			Extérieure	468	100	507	5,6

Tableau III-3 : Paramètres des lois Normale et de Weibull associés aux valeurs de contraintes à la rupture relevées en flexion quatre points pour chaque lot EFG de plaques épaisses.



5	6	7	8	9	10	11	12
Four 7				Four 4			
Début de crist		Fin de crist		Début de crist		Fin de crist	
int	ext	int	ext	int	ext	int	ext

Figure III-13 : Distributions de Weibull des contraintes à la rupture des éprouvettes EFG en flexion quatre points.

Comme pour les cristaux Verneuil, le test de Kolmogorov-Smirnov est employé pour rechercher les différences entre les conditions de croissance. Six couples de lots apparaissent comme significativement différents, avec moins de 10 % de chances de se tromper en l'affirmant. Ils sont répertoriés dans le Tableau III-4.

Couple	Différences entre lots			Risque $\alpha$
	Filière	Four	Position	
6 – 11	x	x	x	1 %
5 – 6	x			2 %
6 – 10		x		4 %
6 – 7	x		x	5 %
5 – 12	x	x	x	8 %
8 – 11	x	x		9 %
<b>Somme</b>	<b>5</b>	<b>4</b>	<b>3</b>	

Tableau III-4 : Couples de distributions significativement différentes, paramètres de cristallisation pouvant en être à l'origine, et risque alpha associé pour les essais EFG de flexion quatre points.

Les lots 6 et 11 sont ceux dont les comportements diffèrent le plus, ils n'ont aucun paramètre de croissance en commun. Les couples suivants diffèrent principalement par la filière ou le four de croissance. Quant à la position de l'échantillon dans la plaque, ce critère apparaît moins souvent, et il est systématiquement couplé à l'un des deux autres.

Aucun des paramètres étudiés ne peut donc expliquer les différences de comportement observées. Il est en revanche possible qu'une combinaison de paramètres explique ces différences. Une analyse de variance permettrait de vérifier cette hypothèse, cependant les variances sont trop dispersées pour pouvoir réaliser l'analyse (de 3 400 à 10 800 MPa<sup>2</sup>), et la distribution du lot n° 7 ne suit pas une loi normale.

### III.2.3 Étude des faciès de rupture

Les essais de flexion ont été complétés par une analyse des faciès de rupture ayant pour but de vérifier que l'amorce de fissure se situe bien sur la face en traction, entre les deux appuis supérieurs. La face en traction était donc identifiée avant l'essai, et les éprouvettes reconstruites après rupture. L'amorce de rupture se repère facilement sur le faciès, comme en témoignent les photographies de deux éprouvettes en Figure III-14.

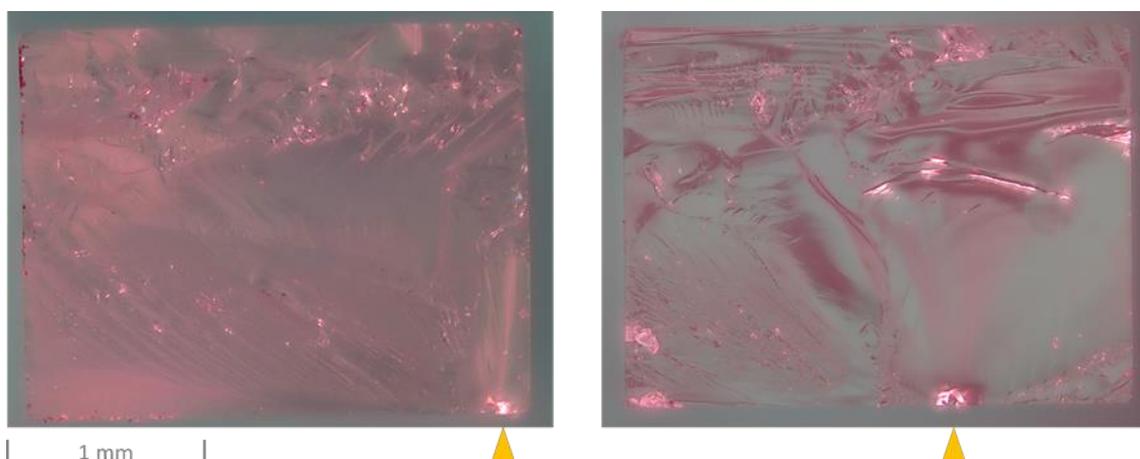


Figure III-14 : Faciès de rupture en flexion quatre points, la rupture est initiée de l'arête à gauche, et de la face en traction à droite [Bouteille 2019].

Cette analyse permet de catégoriser les valeurs de contrainte à la rupture en fonction de la localisation de l'amorce : sur une arête (80 %), ou sur la surface en traction (20 %). Ainsi que sa position dans la longueur de l'éprouvette : au centre (55 %) ou à l'aplomb d'un appui supérieur (45 %). Théoriquement, la rupture est initiée au point de contrainte la plus élevée dans l'éprouvette, c'est-à-dire quelque part sur la face en traction entre les deux appuis supérieurs. Le profil longitudinal présenté dans le chapitre précédent (cf. Figure II-13) indique une contrainte légèrement plus importante au niveau des points d'appuis, ce qui explique que la moitié des ruptures s'y situe. Transversalement, les variations de contrainte sont si faibles qu'elles peuvent être négligées. Toutefois, en théorie la contrainte est légèrement plus importante sur les arêtes, plus éloignées de la ligne centrale de l'éprouvette.

Les courbes de probabilité cumulées associées à la position de l'amorce de rupture sont présentées en Figure III-15. Les résultats des éprouvettes Verneuil et EFG sont regroupés sur ces graphiques, car leurs analyses séparées mènent aux mêmes conclusions. Les quatre courbes montrent bien que la position de l'amorce de rupture n'a pas d'impact sur la valeur de contrainte mesurée. Rechercher la position de l'amorce permet donc uniquement de s'assurer de la validité de l'essai.

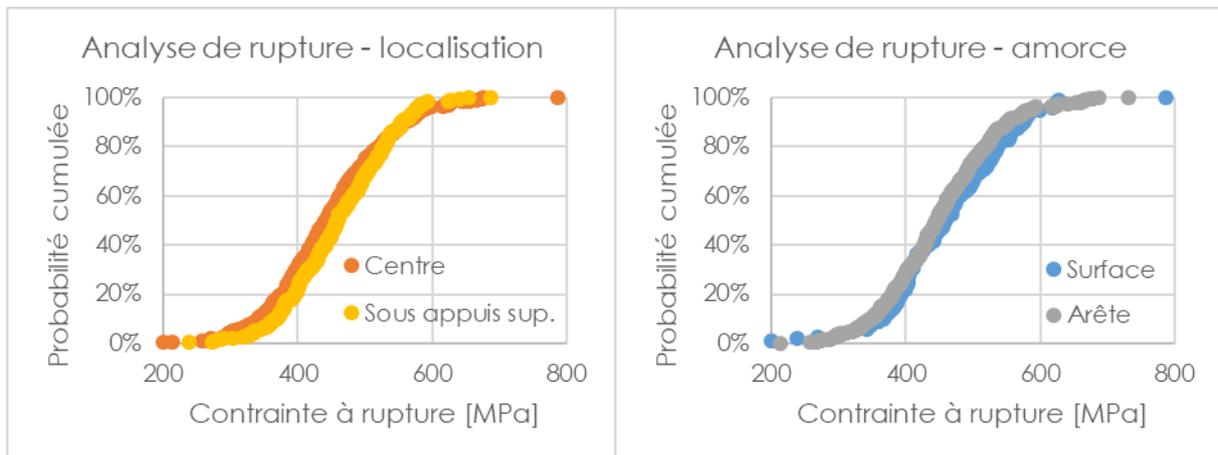


Figure III-15 : Densités de probabilité des contraintes à la rupture en fonction de la position de l'amorce.

La rupture de chaque éprouvette est également étudiée à travers le nombre de fragments, et le type de rupture. Deux types de ruptures ont été observées, correspondant aux photographies de la Figure III-16. Un tiers des éprouvettes présente un unique faciès de rupture, pour les deux tiers restant, un éclat triangulaire se forme au niveau de l'amorce de rupture. Sur ces éprouvettes, l'amorce de rupture est bien visible sur les deux fragments externes, tandis que le fragment central n'a pas une section rectangulaire. Ce qui signifie qu'une fois la rupture amorcée, la propagation de fissure se fait dans deux plans. L'éclat triangulaire est créé entre ces deux plans, ce qui explique que sa section soit incomplète par rapport à celle de l'éprouvette, et que l'amorce de fissure ne soit visible que sur les morceaux externes. Les deux éprouvettes photographiées ci-dessous ne possèdent qu'une seule amorce de rupture, ce qui n'est pas le cas de toutes. De nombreuses éprouvettes présentent des faciès de rupture "secondaires", sur lesquels l'amorce de rupture ne se situe pas forcément sur la face en traction. Nous supposons alors que ces ruptures ont lieu dans un second temps, potentiellement liées à la chute des morceaux après rupture. C'est pourquoi le

nombre de fragment d'éprouvette après rupture est également répertorié : 22 % des éprouvettes se rompent en deux morceaux, 43 % en trois, 24 % en quatre, et 12 % en cinq fragments ou plus.

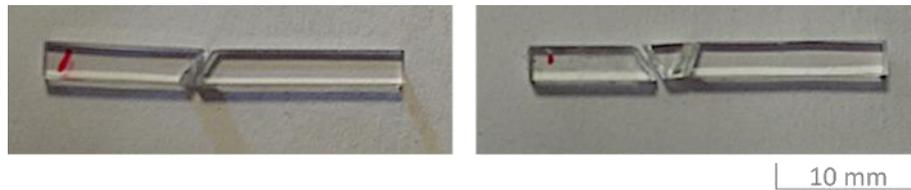


Figure III-16 : Photographies d'éprouvettes cassées avec (à droite) et sans (à gauche) éclat triangulaire.

Les contraintes à la rupture classées en fonction du type de rupture initiale et du nombre de fragments sont présentées en Figure III-17. Nous observons ici des différences significatives de valeurs de contrainte. Sur les deux graphiques, le nombre de fragments augmente avec la contrainte à la rupture. En effet, la rupture permet de libérer l'énergie emmagasinée par l'éprouvette lors de l'essai. Plusieurs ruptures permettent donc de libérer plus d'énergie. C'est pourquoi les éprouvettes avec des contraintes à la rupture plus élevées se rompent en de plus nombreux morceaux. Ce constat est valable à la fois pour le nombre de fragments d'éprouvette, mais aussi pour le type de rupture. Plus une éprouvette a de l'énergie à libérer, plus l'amorce de fissure aura de chance de se propager dans une seconde direction.

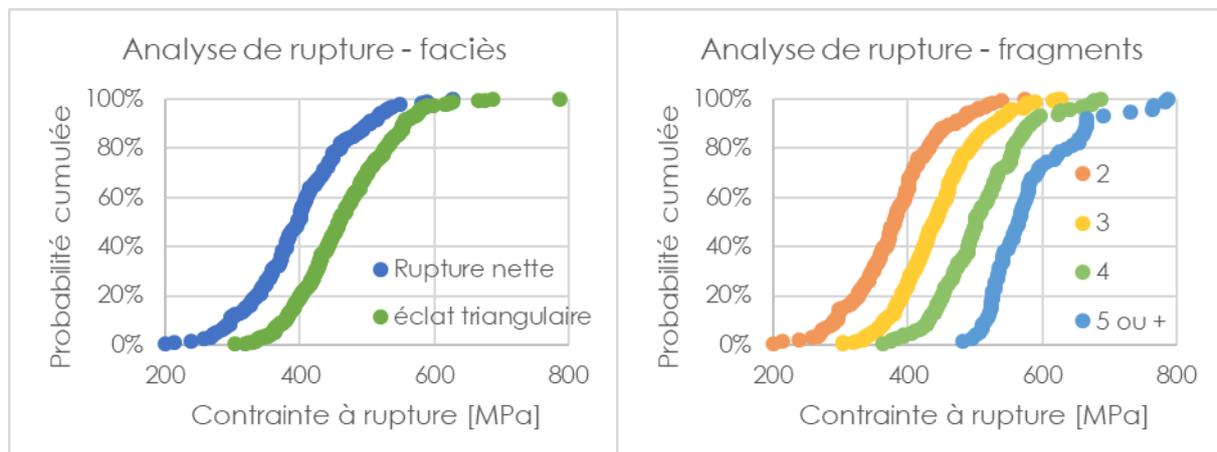
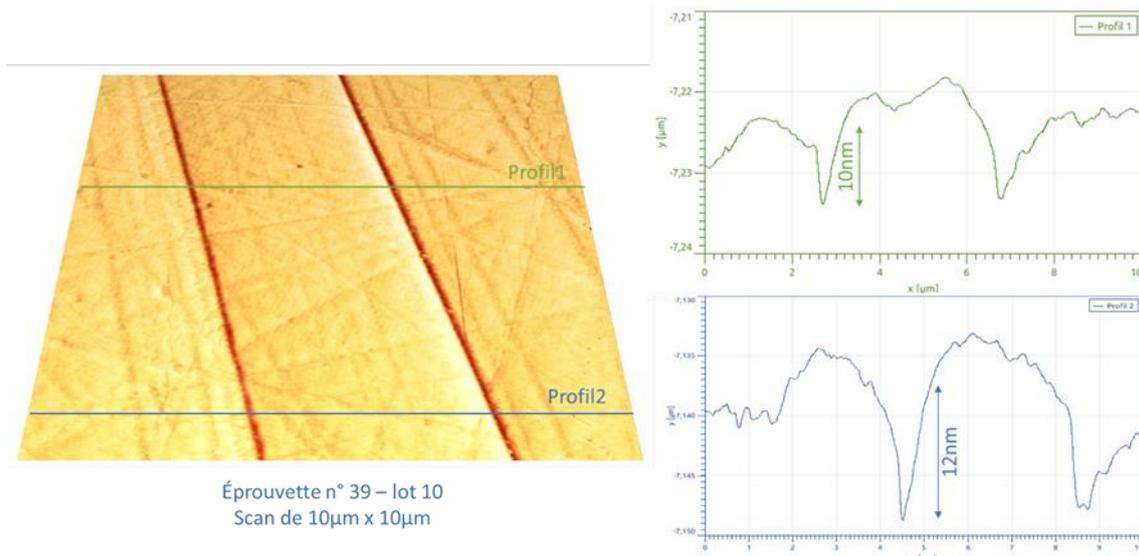


Figure III-17 : Densités de probabilité des contraintes à la rupture en fonction du nombre de fractures.

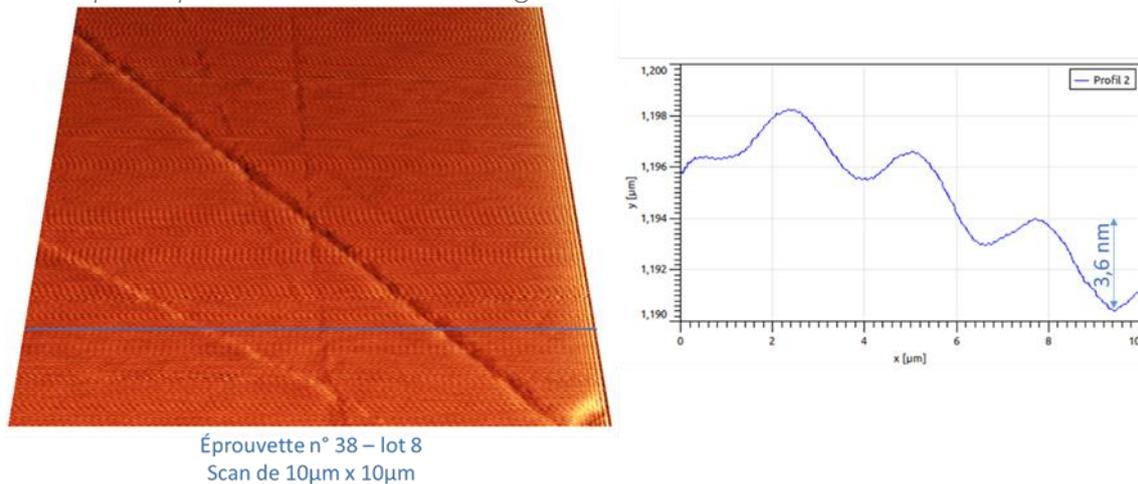
### III.2.4 État de surface des éprouvettes

Pour compléter l'analyse de rupture, les états de surface de deux éprouvettes de flexion quatre points non rompues ont été étudiés. Ces éprouvettes ont été prélevées au hasard, dans deux lots de polissage différents. Des zones de  $100 \mu\text{m}^2$  ont été observées par AFM, dont les images sont disponibles sur les deux figures suivantes. Le premier échantillon observé a une rugosité de  $R_a = 2 \text{ nm}$  (Figure III-18), et le second de  $R_a = 1 \text{ nm}$  (Figure III-19). Ces valeurs sont plus élevées que celles de substrats en saphir, pour lesquels la rugosité est généralement inférieure au nanomètre [Shi *et al.* 2015]. Ces images rendent également compte de la présence de rayures de polissage dont la profondeur peut atteindre 12 nm.



Éprouvette n° 39 – lot 10  
Scan de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m

Figure III-18 : Image AFM (déflexion) et profils de rugosité d'une éprouvette de flexion quatre points prélevée en début de tirage de la filière extérieure dans le four n° 4.



Éprouvette n° 38 – lot 8  
Scan de 10 $\mu$ m x 10 $\mu$ m

Figure III-19 : Image AFM (déflexion) et profil de rugosité d'une éprouvette de flexion quatre points prélevée en fin de tirage de la filière extérieure dans le four n° 7.

L'arête d'une éprouvette est également observée, à la recherche de potentielles amorces de fissures. Des éclats de quelques microns de profondeur ont été mis en évidence dont deux sont présentés en Figure III-20. Les rayures visibles sur les faces des éprouvettes sont probablement creusées par des éclats de saphirs arrachés aux arêtes. En effet, l'angle droit que représente l'arête en fait un point de fragilité duquel des éclats peuvent facilement être arrachés.

Les rayures, comme les éclats sur les arêtes, représentent des amorces de fissures, et peuvent impacter la valeur de la contrainte à la rupture. Ces défauts sont répartis entre les faces et les arêtes, ce qui permet d'obtenir des valeurs de contrainte à la rupture comparables où que se situe l'amorce de rupture ; comme nous l'avons vu au paragraphe précédent. Les ruptures initiées sur une arête sont en moyenne de  $(451 \pm 83)$  MPa, et de  $(464 \pm 90)$  MPa pour celles initiées sur une face, ce qui ne représente pas une différence significative.

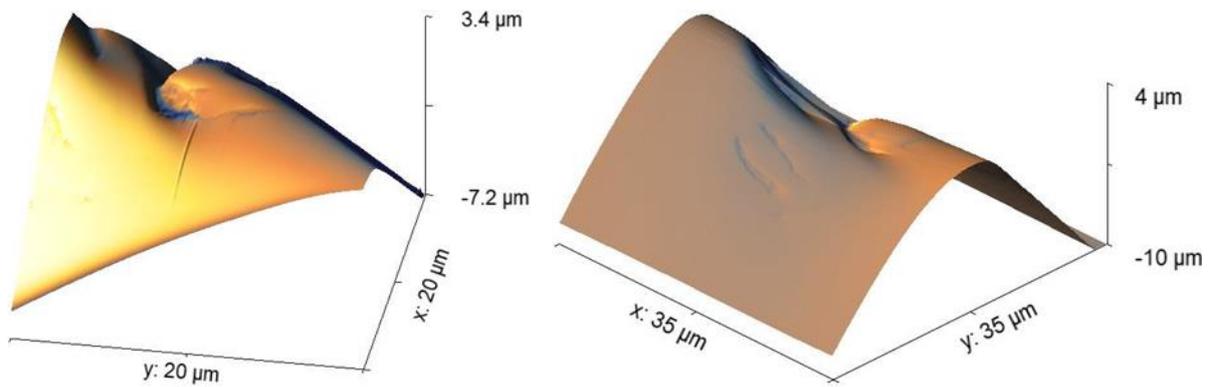


Figure III-20 : Images AFM de défauts sur les arêtes d'une éprouvette de flexion quatre points.

Les huit cents éprouvettes ont été réparties en cinq lots de polissage. La validité des résultats passe par la vérification de l'homogénéité du polissage entre les différents lots. Plutôt que de réaliser des AFM sur des éprouvettes issues des différents lots, les courbes de probabilités cumulées par lot de polissage sont tracées en Figure III-21. Seules les distributions des éprouvettes EFG sont utilisées ici, pour lesquelles les trois lots de polissage ont été formés indépendamment des conditions de croissance. En effet, pour les éprouvettes Verneuil, les deux lots de polissage correspondent au vieillissement de l'isolant. La comparaison des valeurs de contrainte à la rupture dépend donc des deux facteurs.

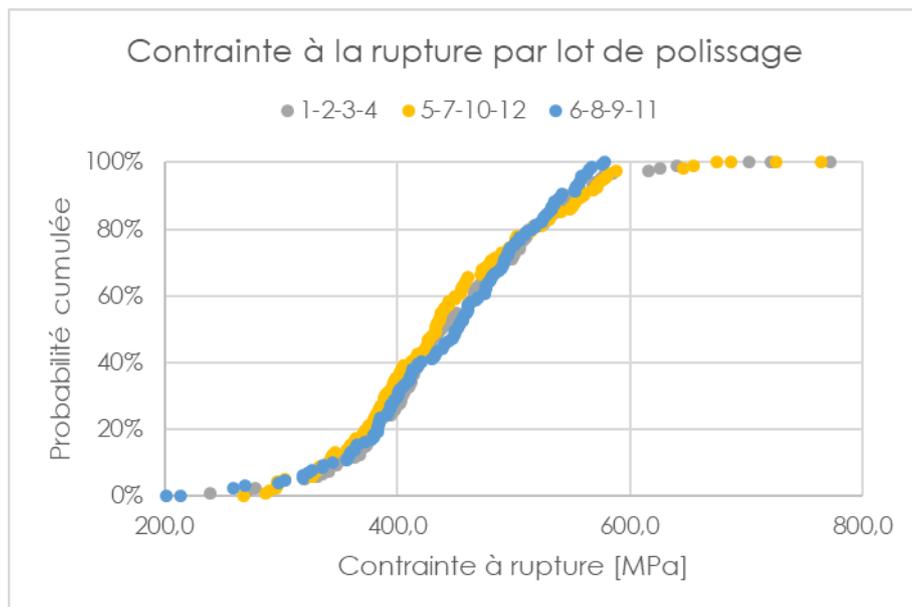


Figure III-21 : Valeurs de contrainte à la rupture réparties en fonction des lots de polissage.

Pour les éprouvettes EFG, le polissage apparaît comme homogène entre les trois lots formés, les résultats de flexion quatre points restent donc valide. Bien que les valeurs de contrainte à la rupture puissent être amoindries par la présence des défauts de surface, l'analyse des différences de résistance à la rupture a un sens.

### III.3 Flexion bi-axiale

#### III.3.1 Positionnement des billes

L'anisotropie du cristal a soulevé des interrogations par rapport au positionnement des billes sur le disque testé. Des essais préliminaires, et des modélisations par éléments finis ont été menés afin de déterminer l'influence de la position des billes sur la contrainte à la rupture. Lors de son stage, Valentine Bouteille [Bouteille 2019] a ainsi testé une quarantaine de glaces de montres finies, en comparant deux orientations. Pour la moitié des essais, l'une des billes de charge est positionnée sur la projection de l'axe  $\vec{c}$ , pour le reste des échantillons, les billes sont tournées de  $30^\circ$ , une bille est alors située sur l'axe  $\vec{m}$ .

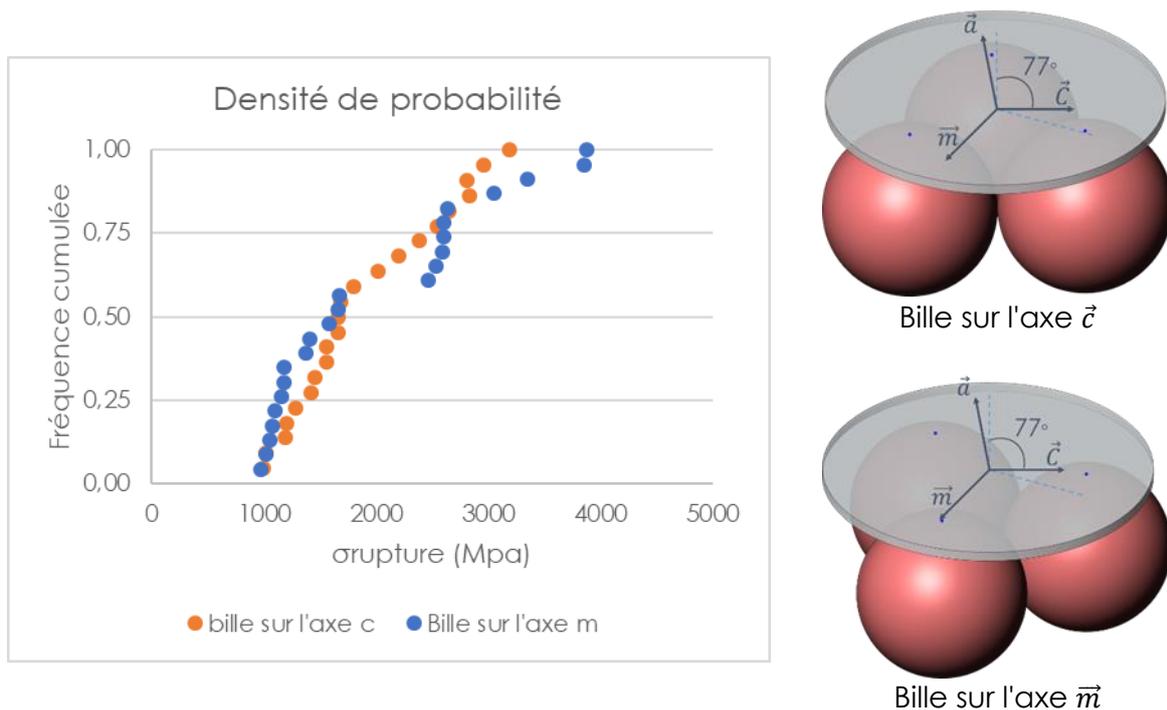


Figure III-22 : Effet du positionnement des billes lors de la flexion bille sur trois billes.

Les valeurs de contrainte à la rupture mesurées, présentée en Figure III-22 ne montrent aucune différence significative entre les deux distributions. Tout comme les modélisations par éléments finis, dont les résultats sont présentés en Figure III-23. Les contraintes normales au plan c sont représentées sur les cartographies pour les deux positions de billes possibles. Les contraintes normales au plan m sont représentées graphiquement. La variation de contrainte liée au positionnement des billes est inférieure à 1 %. Par mesure de précaution, les essais conduits dans cette thèse sont tout de même réalisés systématiquement avec une bille sur la projection de l'axe  $\vec{c}$ .

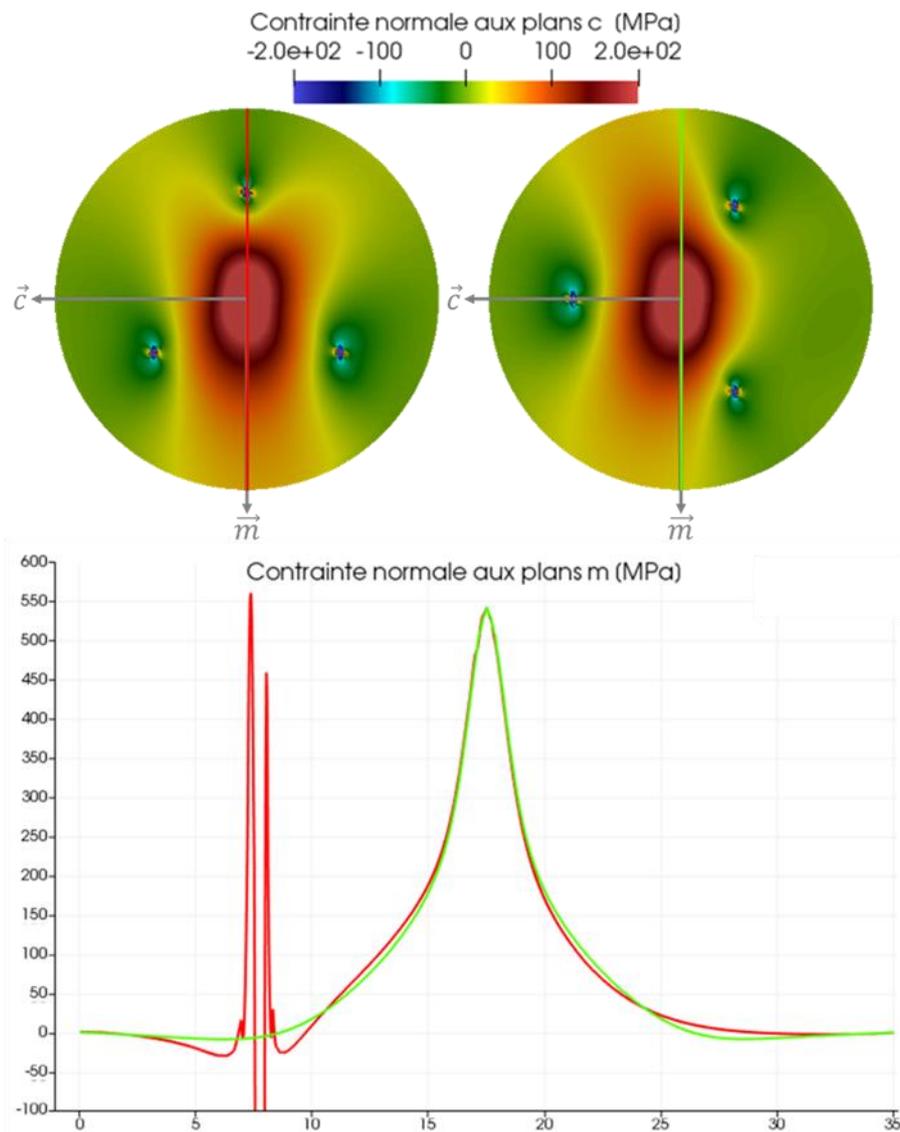


Figure III-23 : Résultats des simulations par éléments finis sur l'impact de la position des billes. En haut : profils de la contrainte normale au plan c avec une bille sous l'axe m (gauche) ou une bille sous la projection de l'axe c (droite). En bas : superposition des profils de la contrainte normale au plan m tracée le long de l'axe m représenté sur la figure du haut (en rouge cas de la bille sur l'axe m et en vert cas de la bille sous la projection de l'axe c).

### III.3.2 État de surface

Ces premières valeurs de contraintes mesurées par l'essai bille sur trois billes sont plus importantes que celles mesurées en flexion quatre points. Sur l'ensemble des résultats, les contraintes mesurées en flexion bi-axiale sont quatre fois plus importantes que celles de flexion quatre points. L'état de surface des disques est alors contrôlé, afin d'estimer s'il peut expliquer cet écart, les résultats sont présentés dans la Figure III-24. Sur cet échantillon, aucune rayure n'est visible, et la rugosité est équivalente à celle des substrats en saphir :  $R_a < 1 \text{ nm}$ . Les variations de relief sur la surface sont inférieures au nanomètre, soit dix fois moins importantes que celles des éprouvettes prismatiques.

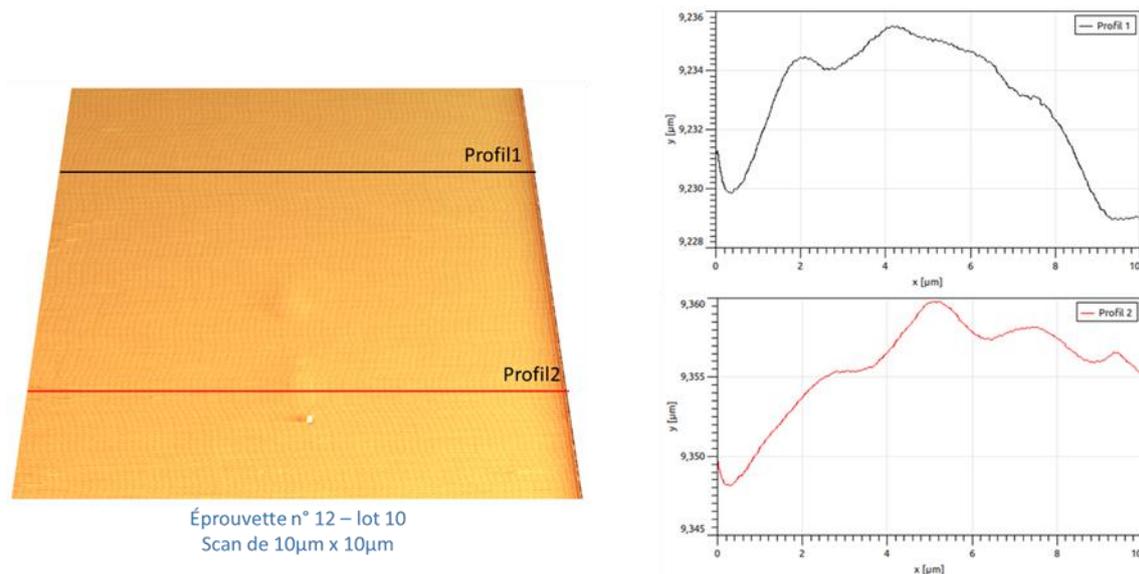


Figure III-24 : Image AFM (déflexion) et profils de rugosité d'une éprouvette de flexion bille sur trois billes prélevée en début de tirage de la filière extérieure dans le four n° 4.

En considérant que les essais de rupture mesurent la ténacité,  $K_{Ic} = \sigma\sqrt{a}$ , où  $a$  est la profondeur des fissures existantes, la contrainte critique à rupture mesurée est inversement proportionnelle à la racine carré de la profondeur du défaut initial. Ainsi, pour expliquer le facteur quatre entre les contraintes mesurées par les deux essais, la profondeur de défaut doit être seize fois plus importante en flexion quatre points.

Seuls 200  $\mu\text{m}^2$  ont été observés par AFM sur les éprouvettes prismatiques, et 100  $\mu\text{m}^2$  sur les disques. Les résultats ne sont donc pas représentatifs des centaines d'éprouvettes testées. Pour autant, un facteur dix entre les profondeurs de défauts est déjà mis en évidence, permettant d'expliquer l'écart entre les valeurs de contrainte à la rupture mesurées lors des deux essais.

Les résultats de flexion quatre points ne sont pas pour autant invalidés par la qualité du polissage. Comme nous l'avons vu sur la Figure III-21, le polissage est équivalent pour toutes les éprouvettes. Les valeurs de contraintes mesurées sont donc amoindries de manière systématique par la présence de rayures, mais les différences identifiées restent valables. Toutefois, la dispersion supplémentaire ajoutée par le polissage sur les valeurs mesurées peut masquer certaines différences de comportement. D'où l'intérêt de cette seconde campagne de flexion.

### III.3.3 Description des campagnes de mesure

Pour les cristaux EFG, toutes les conditions de croissance n'ont pas pu être étudiées. Les échantillons ont été prélevés de sorte à impacter le moins possible la production. Pour les plaques fines, il n'était pas possible de prélever 200 disques pour former les quatre lots d'étude, seules les plaques épaisses sont donc étudiées. Pour la même raison, l'étude du four 7 se limite à la filière interne.

En Verneuil, la capacité de production étant bien plus importante, et la forme des cristaux plus adaptée à l'usinage de disques, toutes les conditions de croissance sont étudiées. Une première campagne de mesure s'est faite sur des cristaux équivalents à ceux étudiés en flexion quatre points. Les résultats sont présentés dans le rapport de stage de Valentine Bouteille [Bouteille 2019], mais ne sont pas abordés

ici, car les faces des disques ont malencontreusement été gravées ce qui a affecté les résultats. D'autres éprouvettes ont donc été réalisées, afin d'obtenir des résultats non biaisés par la gravure. Les paramètres de croissance de cette seconde campagne sont identiques à l'exception de la vitesse de croissance de  $8 \text{ mm} \cdot \text{h}^{-1}$  pour tous les lots.

Les courbes de probabilité cumulée associées à chacune des campagnes de mesure sont présentées sur la Figure III-25. Les contraintes mesurées sur les disques Verneuil gravés (en gris), et non gravés (en bleu clair) sont significativement différentes. C'est pourquoi seuls les résultats de la seconde campagne sont abordés ici.

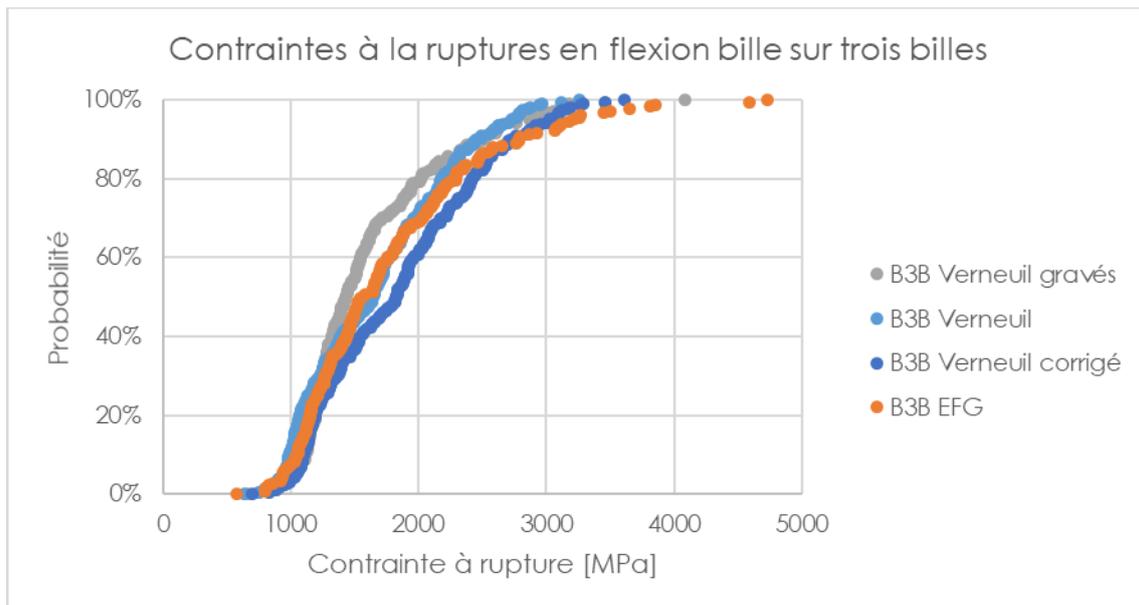


Figure III-25 : Distributions des contraintes à la rupture en flexion.

Contrairement à l'essai de flexion quatre points, l'essai de flexion bille sur trois billes ne révèle pas une différence de comportement significative entre les procédés d'élaboration Verneuil et EFG. Cependant, nous avons vu au paragraphe II.2.2.2 du chapitre précédent que la contrainte à la rupture calculée pour les échantillons Verneuil est sous-estimée d'environ 11 % par rapport à la contrainte normale au plan  $m$  menant probablement à la rupture. En prenant en compte cette correction (courbe bleu foncé), la différence entre les deux populations devient significative, avec une valeur moyenne de contrainte à la rupture plus élevée pour les cristaux Verneuil (1 845 MPa) que pour les cristaux EFG (1 763 MPa).

### III.3.4 Étude de rupture

L'hypothèse selon laquelle les disques testés se rompent sur un plan  $m$  est vérifiée par une analyse de rupture. Très peu d'éprouvettes de flexion bille sur trois billes ont été conservées après les essais, car elle se rompent en de très nombreux fragments, et que la reconstitution de l'éprouvette initiale n'est pas toujours possible. L'étude est donc menée sur une quinzaine d'éprouvettes, sur lesquelles les angles entre la projection de l'axe  $\vec{z}$  et les directions de rupture ont été mesurés. Pour l'exemple présenté en Figure III-26, trois axes principaux de rupture sont identifiés, l'un est parallèle à l'axe  $\vec{z}$  en rouge sur la glace, les deux autres sont situés à  $65^\circ$  et  $45^\circ$ . Ces trois axes apparaissent respectivement sur 85 %, 85 % et 92 % des disques étudiés, ils

correspondent donc aux plans cristallins menant à la rupture. Deux des plans de rupture sont orthogonaux à la face du disque, alors que celui situé à  $65^\circ$  de l'axe  $\vec{c}$  est systématiquement incliné. Une autre fissure est visible, non rectiligne et dont l'angle par rapport à l'axe  $\vec{c}$  n'est pas récurant.

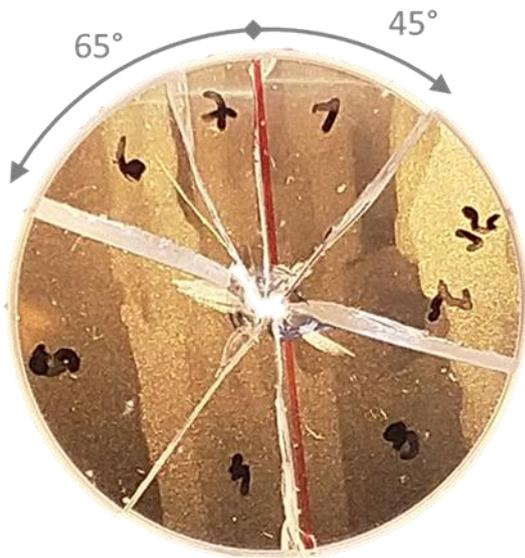


Figure III-26 : Photographie d'un disque testé en flexion bille sur trois billes, sur lequel la projection de l'axe  $\vec{c}$  est repérée en rouge.

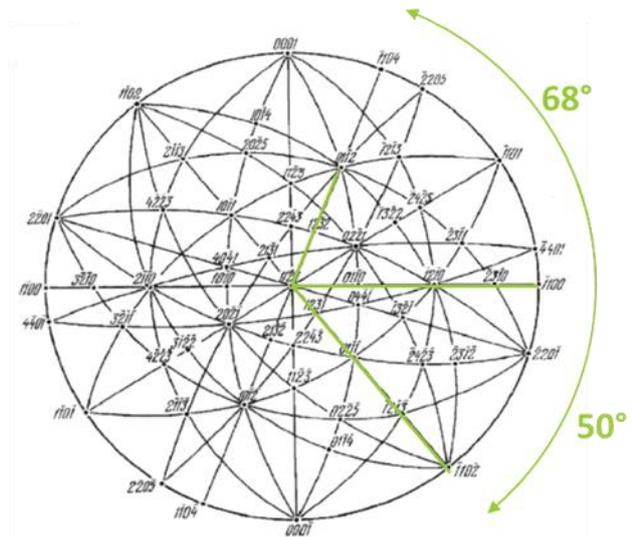


Figure III-27 : projection stéréographique d'une éprouvette de flexion bille sur trois billes.

Une projection stéréographique, de l'orientation cristalline de l'éprouvette, présentée en Figure III-27 est utilisée pour retrouver les plans cristallins correspondant aux ruptures. Sur celle-ci, l'axe  $\vec{c}$  est à la verticale, comme pour l'éprouvette de l'exemple en Figure III-26. Les axes cristallins correspondant aux plans de ruptures sont donc orthogonaux aux fissures visibles sur la photographie.

La rupture verticale sur l'image correspond à un plan  $m$  orthogonal au plan  $\vec{c}$ , dont l'axe apparaît horizontalement sur la projection stéréographique. Les deux autres plans de rupture peuvent correspondre à des plans  $R \{1\bar{1}02\}$ . En effet, la projection permet d'identifier un plan  $R$  situé à  $50^\circ$  du plan  $m$ , orthogonal à la surface du disque. Un second plan  $R$  existe, dont la projection dans le plan de l'éprouvette est désorientée de  $68^\circ$  par rapport au plan  $m$ . Ce qui est cohérent avec les fractures systématiquement inclinées.

Le plan  $m$  fait donc partie des deux plans de rupture préférentiel, La correction appliquée aux valeurs de contrainte à la rupture sur la Figure III-25 est donc judicieuse.

### III.3.5 Verneuil

La Figure III-28 montre les courbes de probabilité cumulée des valeurs de contrainte à la rupture en fonction des paramètres procédés étudiés pour les cristaux Verneuil.

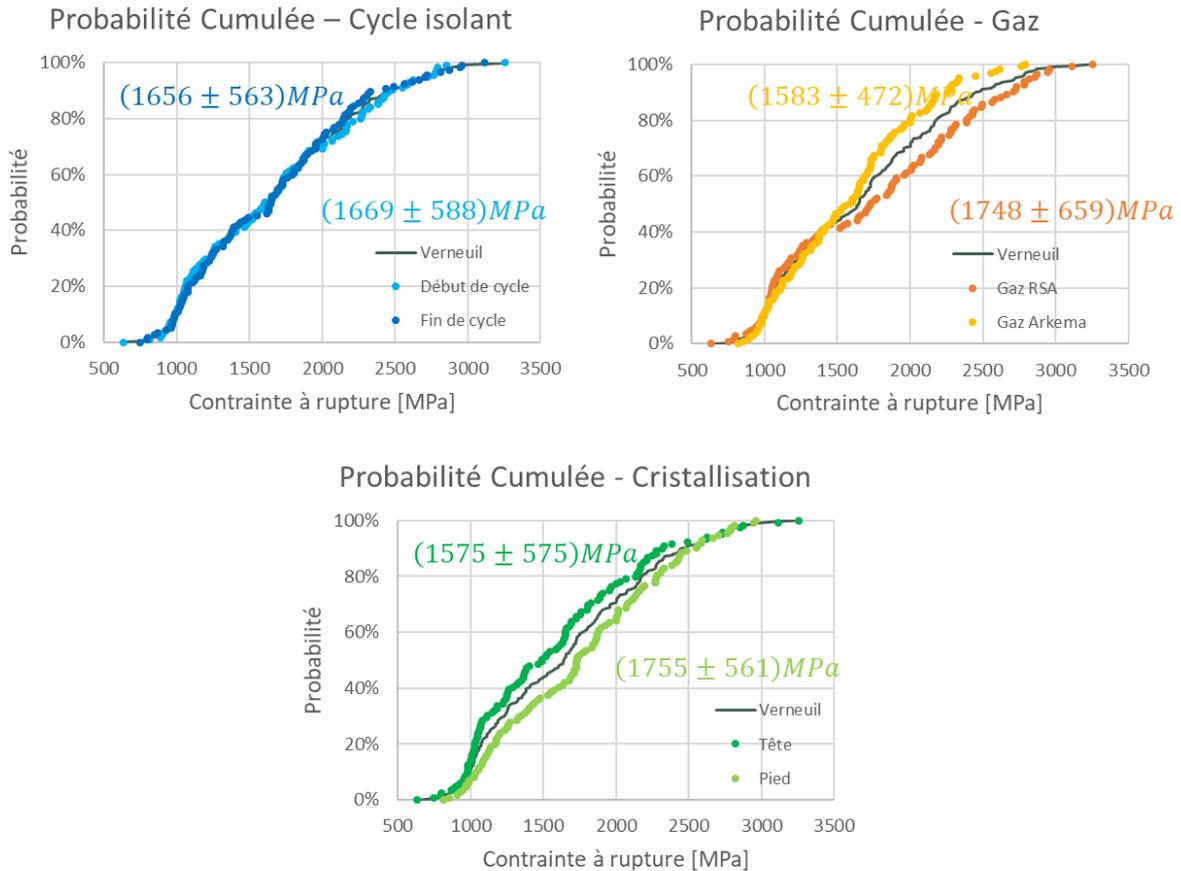


Figure III-28 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion bille sur trois billes des cristaux Verneuil, triées par paramètres de croissance.

Aucune différence significative n'est révélée sur ces courbes entre le début et la fin du cycle de vie des isolants. En revanche, la position dans le cristal, tout comme la qualité des gaz impactent significativement la valeur de contrainte à la rupture (risque  $\alpha < 2\%$ ). L'utilisation de gaz RSA permet donc d'améliorer la résistance à la rupture des cristaux. Pour ce qui est de l'évolution au sein d'un même cristal, la différence de comportement peut être liée à la présence de défauts dans les éprouvettes testées. En effet, en tête de boule chaque lot présentait au moins deux tiers d'éprouvette avec défaut, comme le montre la Figure II-35 du chapitre précédent. Une grande partie des éprouvettes testées comportent donc des défauts voiles. La Figure III-29 permet de visualiser les valeurs de contraintes à la rupture des éprouvettes prélevées en tête de boule, en fonction de la présence ou non de défaut. En retirant les valeurs obtenues avec les éprouvettes présentant des défauts la différence des contraintes mesurées entre début et fin de cristallisation n'est plus significative.

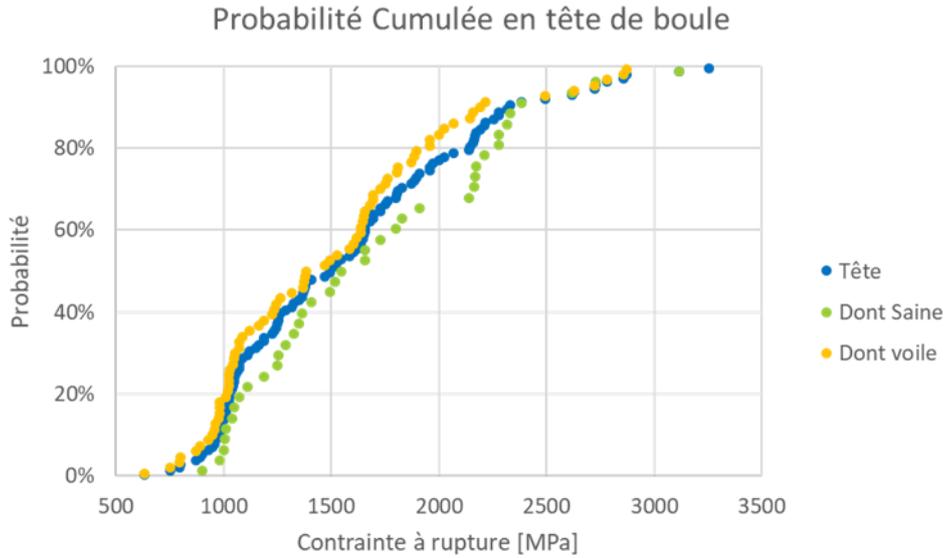
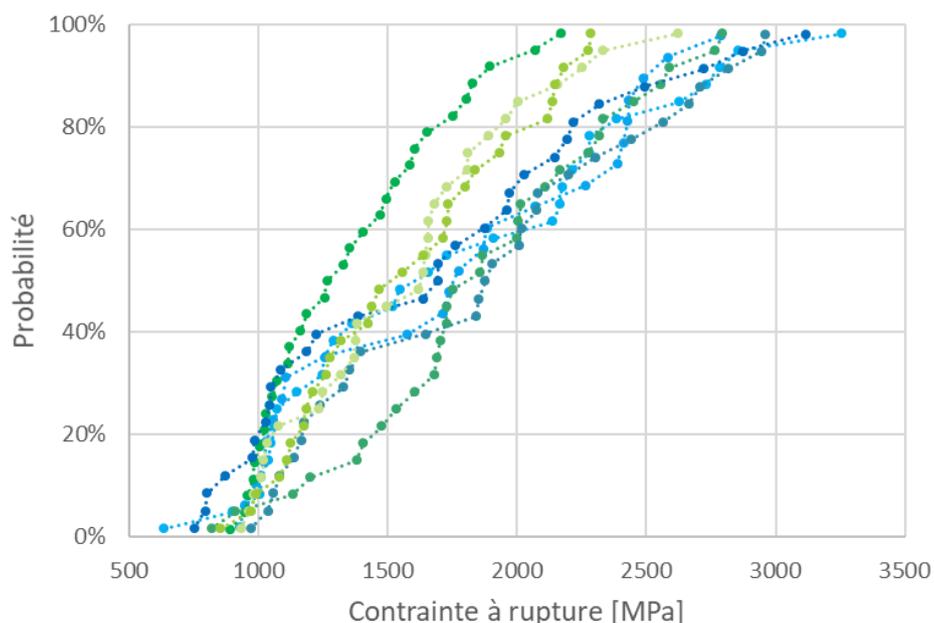


Figure III-29 : Distributions des valeurs de contraintes à la rupture bille sur trois billes en tête de boule des éprouvettes avec et sans défaut.

L'étude des valeurs de contrainte à la rupture lot par lot, dont les distributions sont présentées en Figure III-30, met également en évidence la différence de comportement entre la cristallisation par gaz RSA (courbes bleues), et avec ceux en provenance d'Arkema (courbes vertes). Cette différence s'identifie également à partir des valeurs d'écart-type et de module de Weibull de chaque lot présentées dans le Tableau III-5. Par exemple, les coefficients de Weibull pour les boules cristallisées par gaz RSA sont de l'ordre de 3, tandis qu'avec les gaz Arkema ils sont supérieurs à 4. La qualité des gaz a donc une influence sur la dispersion des valeurs de contrainte à la rupture. Le test de Kolmogorov-Smirnov est utilisé pour recenser les différences significatives entre lots. Huit couples de lot sont ainsi identifiés et présentés dans le Tableau III-6.

Lot	Loi Normale			Loi de Weibull			
	Cycle isolant	Gaz	Position	$\mu$	$\sigma^2$	$\sigma_0$	m
<b>A</b>	Début	RSA	Tête	1743	703	1956	2,9
<b>B</b>			Pied	1742	627	1963	3,0
<b>C</b>		Arkema	Tête	1340	356	1471	4,5
<b>D</b>	Pied		1860	516	2051	4,1	
<b>E</b>	Fin	RSA	Tête	1650	679	1856	2,8
<b>F</b>			Pied	1856	637	2074	3,3
<b>G</b>		Arkema	Tête	1562	447	1721	4,1
<b>H</b>			Pied	1563	432	1718	4,3

Tableau III-5 : Paramètres des lois Normale et de Weibull associés aux valeurs de contraintes à la rupture relevées en flexion bille sur trois billes pour chaque lot Verneuil.



A		B		C		D		E		F		G		H	
Début de cycle isolant								Fin de cycle isolant							
Gaz RSA				Gaz Arkema				Gaz RSA				Gaz Arkema			
Tête		Pied		Tête		Pied		Tête		Pied		Tête		Pied	

Figure III-30 : Distributions des contraintes à la rupture des éprouvettes Verneuil en flexion bille sur trois billes.

Parmi les paramètres étudiés, la qualité des gaz, et la position de l'éprouvette dans le cristal semblent être les deux les plus influant sur la contrainte à la rupture puisqu'ils apparaissent respectivement six et cinq fois sur les huit paires étudiées. Le vieillissement de l'isolation semble avoir moins d'impact, car il est toujours combiné au moins à l'un des deux autres critères. Il est encore une fois possible que des interactions croisées soient à l'origine des différences de comportement, cependant seules les distributions de trois des huit lots étudiés suivent une loi Normale, ne permettant pas de réaliser une analyse de variance fiable.

Couple	Différences entre lots			Risque $\alpha$
	Gaz	Position	Cycle isolant	
C – D		x		1 %
C – F	x	x	x	1 %
A – C	x			4 %
B – C	x	x		4 %
F – G	x	x		6 %
D – G		x	x	8 %
C – E	x		x	9 %
F – H	x			10 %
<b>Somme</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>3</b>	

Tableau III-6 : Couples de distributions significativement différentes, paramètres de cristallisation pouvant en être l'origine, et risque alpha associés, pour les essais Verneuil de flexion bille sur trois billes.

### III.3.6 EFG

Les cent quatre-vingt valeurs de contrainte à la rupture mesurées pour les cristaux EFG ont été regroupées par paramètre de croissance dans les graphiques de la Figure III-31. Ceux-ci mettent en évidence une différence significative de comportement entre les cristaux issus du four n° 4 par rapport à ceux du four n° 7, avec un risque associé de 7 %. Les cristaux prélevés dans le four n° 4 ont donc une meilleure résistance à la rupture par rapport à ceux étudiés dans le four n° 7.

L'écart entre les courbes de distribution des filières interne et externe n'est pas suffisant pour que la différence soit significative ; tandis qu'aucune différence n'apparaît entre le début et la fin de cristallisation.

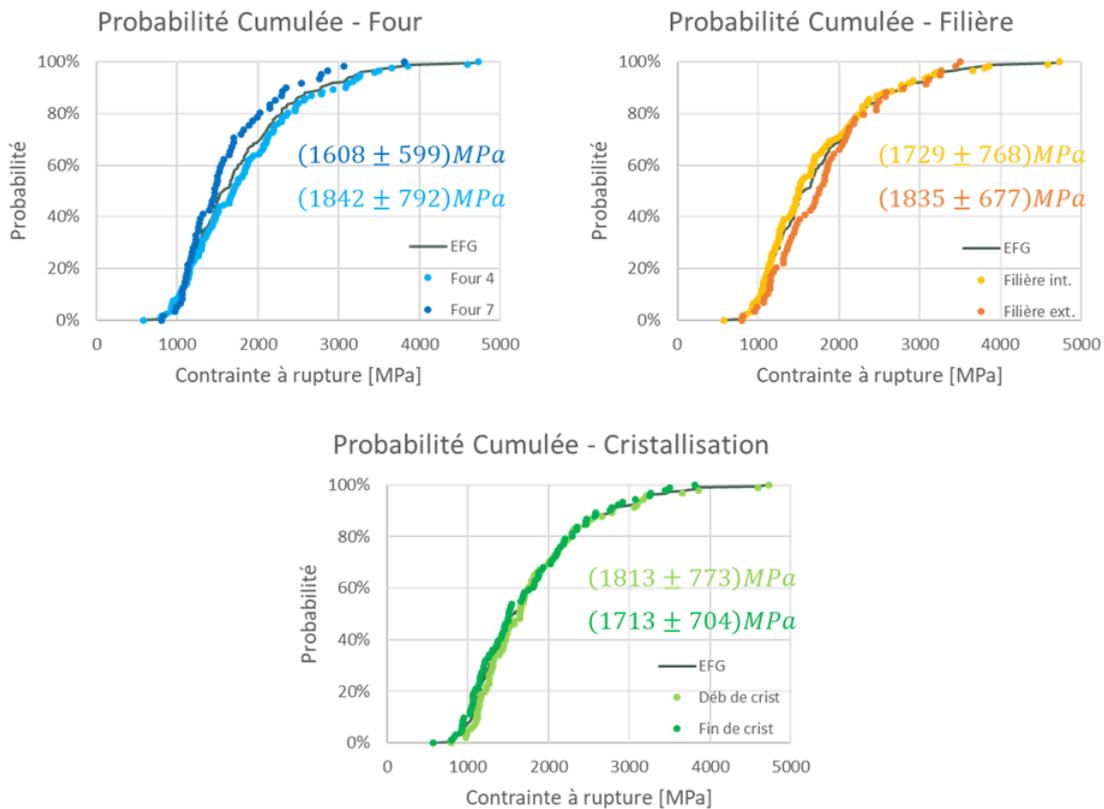
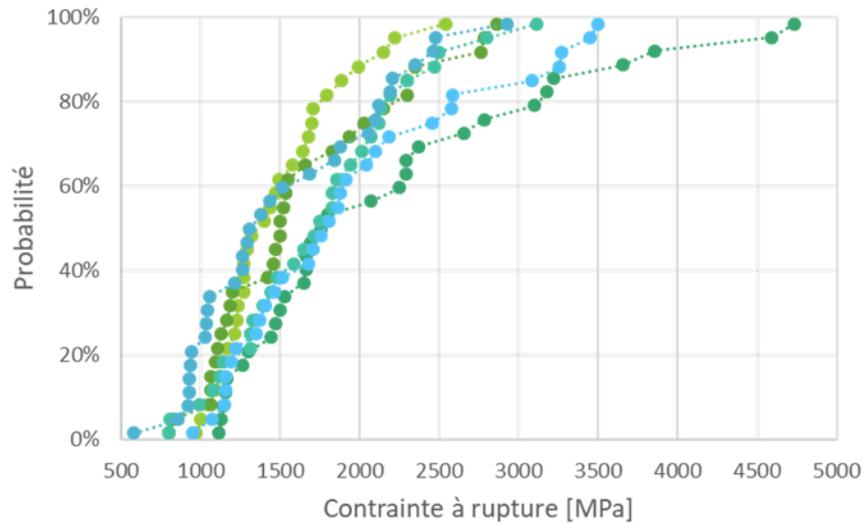


Figure III-31 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion bille sur trois billes des cristaux EFG, triées par paramètres de croissance.

La Figure III-32 représente les courbes de probabilité cumulée associées à chacun des lots, les valeurs statistiques correspondantes sont répertoriées dans le Tableau III-7. Il est difficile d'identifier une tendance liée aux paramètres de croissance étudiés pour ces résultats. Même les six couples de lots, indiqués dans le Tableau III-8, identifiés par le test de Kolmogorov-Smirnov comme étant significativement différents, ne permettent pas de mettre en évidence l'influence majoritaire d'un paramètre de cristallisation sur le comportement mécanique des cristaux. Les différences identifiées entre les lots sont équitablement réparties entre les trois paramètres étudiés. Encore une fois, l'analyse de variance pourrait mettre en évidence une action croisée des paramètres de croissance sur la résistance à la rupture des cristaux. Cependant, seule la distribution des valeurs de contrainte mesurées pour le lot 10 peut s'apparenter à une loi Normale, empêchant de réaliser l'analyse de variance avec fiabilité.



5	7	9	10	11	12
Four 7		Four 4			
Début de crist.	Fin de crist.	Début de crist.		Fin de crist.	
int	int	int	ext	int	ext

Figure III-32 : Distributions des contraintes à la rupture des éprouvettes EFG en flexion bille sur trois billes.

Lot	Loi Normale			Loi de Weibull			
	Four	Crist.	Filière	$\mu$	$\sigma^2$	$\sigma_0$	m
5	7 : large	Début	Intérieure	1476	389	1615	4,7
7		Fin	Intérieure	1619	587	1803	3,4
9	4 : moyen	Début	Intérieure	2176	1020	2452	2,6
10			Extérieure	1734	573	1924	3,6
11		Fin	Intérieure	1522	604	1705	3,0
12			Extérieure	1935	764	2165	3,1

Tableau III-7 : Paramètres des lois Normale et de Weibull associés aux valeurs de contraintes à la rupture relevées en flexion bille sur trois billes pour chaque lot EFG.

Couple	Différences entre lots			Risque $\alpha$
	Four	Filière	Position	
5 – 9	x			3 %
5 – 12	x	x	x	4 %
9 – 11			x	4 %
5 – 10	x		x	8 %
11 – 12		x		9 %
10 – 11		x	x	10 %
<b>Somme</b>	<b>3</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	

Tableau III-8 : Couples de distributions significativement différentes, paramètres de cristallisation pouvant en être l'origine, et risque alpha associés, pour les essais EFG de flexion bille sur trois billes.

### III.4 Nano indentation : étude des pop-in

Des essais de nano-indentations sont menés afin d'étudier la transition élastique-plastique de différents cristaux. Cette transition se caractérise par un saut sur la courbe de force en fonction du déplacement appelé pop-in. Elle est facilement visualisable lorsque l'indenteur est émoussé ou s'il possède une géométrie sphérique. Pour nos essais nous utiliserons une pointe sphéro-conique en diamant. La Figure III-33 représente les différentes courbes de nano-indentation obtenues pour l'une des conditions Verneuil étudiée. Ces courbes se superposent parfaitement avant l'apparition du premier pop-in, tant que la déformation de l'échantillon est élastique. Après ce premier pop-in, les courbes se rejoignent également sur une seconde courbe théorique, celle de la déformation plastique.

L'étude des pop-ins se fait de manière statistique. Dans notre cas, nous avons réalisé entre 30 et 60 essais de nano-indentation par condition de croissance. Tous les essais se sont faits à une vitesse de chargement de 20 mN·min<sup>-1</sup>, avec un temps d'attente de 10 s à la charge maximale de 20mN.

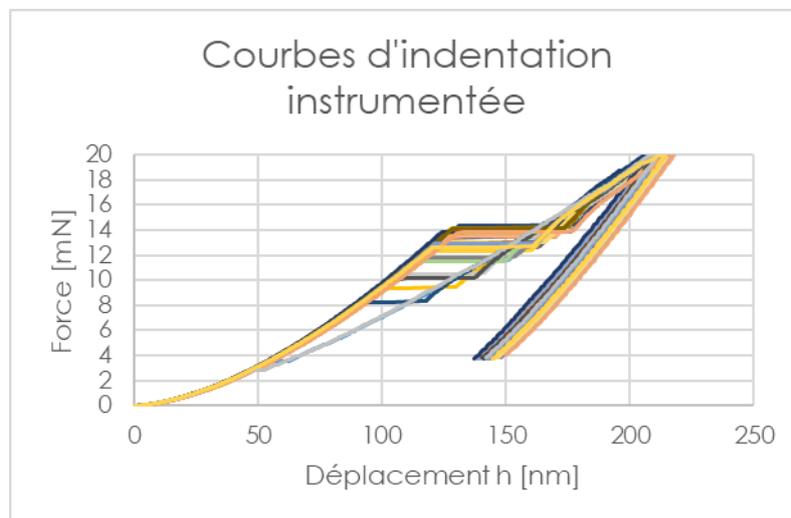


Figure III-33 : Courbes de nano-indentation du lot D.

Seuls neuf lots ont été étudiés par nano-indentation sur les vingt combinaisons de paramètres possibles. Pour chaque procédé de croissance un lot est défini comme témoin, puis des échantillons pour lesquels un seul des paramètres de croissance varie sont choisis. Le détail des conditions de croissance pour chaque lot étudié est présenté dans le Tableau III-9.

Échantillon	Conditions de croissance			
EFG témoin (lot 5)	<b>Four n° 7</b>	<b>ép. 8 mm</b>	<b>Début de crist.</b>	<b>Filière interne</b>
EFG ép. 3 mm (lot 1)	Four n° 7	<b>ép. 3 mm</b>	Début de crist.	Filière interne
EFG filière ext. (lot 6)	Four n° 7	ép. 8 mm	Début de crist.	<b>Filière externe</b>
EFG fin crist. (lot 7)	Four n° 7	ép. 8 mm	<b>Fin de crist.</b>	Filière interne
EFG four n°4 (lot 9)	<b>Four n° 4</b>	ép. 8 mm	Début de crist.	Filière interne
Verneuil témoin (lot B)	<b>Début de cycle isolant</b>	<b>Gaz RSA</b>	<b>Pied de boule</b>	
Verneuil tête (lot A)	Début de cycle isolant	Gaz RSA	<b>Tête de boule</b>	
Verneuil Arkema (lot D)	Début de cycle isolant	<b>Gaz Arkema</b>	Pied de boule	
Verneuil fin cycle (lot F)	<b>Fin de cycle isolant</b>	Gaz RSA	Pied de boule	

Tableau III-9 : Paramètres de croissance des cristaux étudiés en nano-indentation.

### III.4.1 Recherche des pop-in

La recherche des pop-in sur les courbes a été automatisée par un script Python. Celui-ci calcule la dérivée du déplacement enregistré par rapport au temps, afin de pouvoir en repérer les maximums locaux. Les essais sont pilotés par la vitesse de chargement constante, cette dérivée est donc équivalent à celle par rapport à la force. Sur la plupart des dérivées, dont un exemple est présenté en Figure III-34, un seul pic est visible. La valeur de contrainte associée, ainsi que la longueur du plateau sont relevées pour le traitement des données.

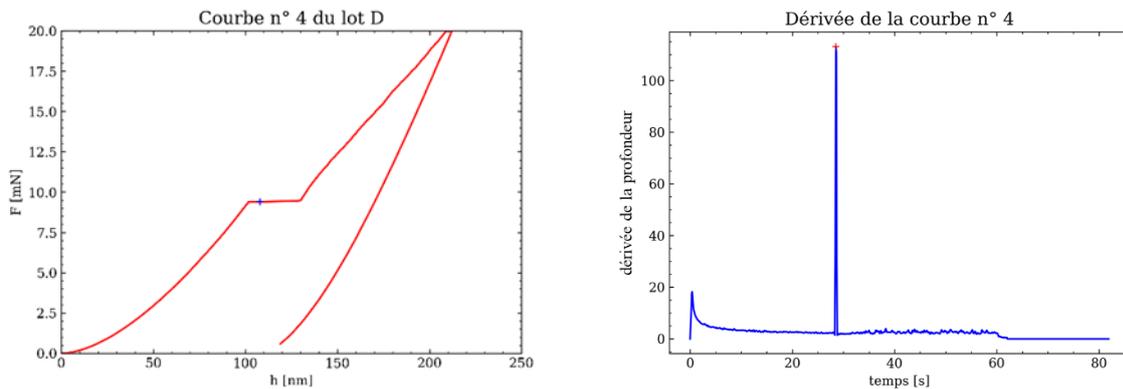


Figure III-34 : Pop-in identifié sur une courbe de nano-indentation (à gauche), grâce à l'identification du maximum de la dérivée de la courbe (à droite).

### III.4.2 Rayon de courbure de l'indenteur

Les valeurs de force et déplacement associées aux pop-ins dépendent de la courbure de l'indenteur, qui peut changer avec le nombre d'essais réalisés. Deux mesures de rayon de pointe ont donc été réalisées : avant et après la campagne de mesure sur le saphir. Pour cela, un essai est réalisé dans un matériaux étalon, dont le module d'Young et le coefficient de poisson sont parfaitement connu. Nous utilisons ici de la silice amorphe  $E_{Si} = 73,4$  GPa et  $\nu_{Si} = 0,16$ . Le rayon de la pointe est déterminé en faisant correspondre une loi de Hertz à la courbe d'indentation dans son régime élastique. Pour l'essai représenté en rouge sur la Figure III-35, la courbe rouge correspond à la loi de Hertz pour un rayon de pointe de 370 nm. Les deux essais réalisés avant et après la campagne de mesure sur le saphir donnent un rayon de pointe de 370 nm, ce qui indique que le diamètre de la pointe n'a pas évolué au cours des mesures. Ce rayon est valable sur la première centaine de nanomètres de profondeur, au-delà de cette valeur la partie conique de la pointe entre en contact avec le matériau. Les valeurs des forces au moment du pop-in pourront donc être comparées entre elles sans appliquer de correction car elles sont la signature de la limite d'élasticité du matériau sollicité avec un même mode de chargement.

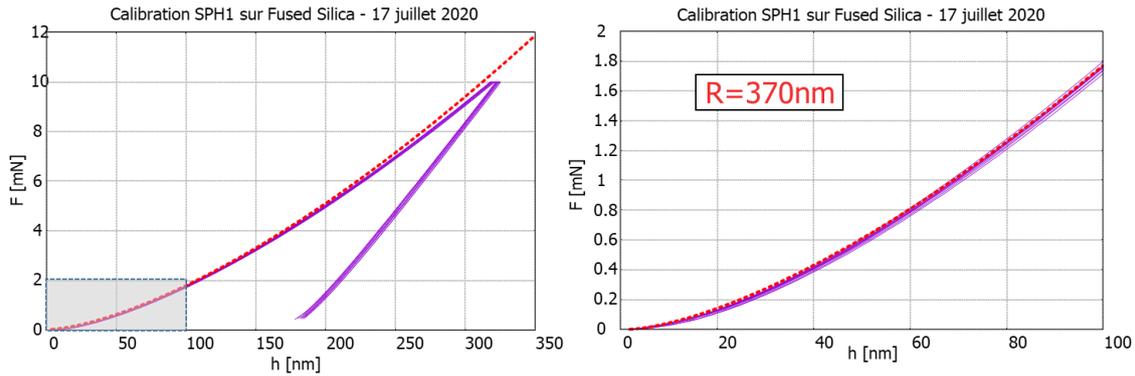


Figure III-35 : Courbe de nano-indentation dans la silice amorphe (violet) et courbe de Hertz (rouge) permettant de déterminer le rayon de courbure de la pointe de 370 nm.

Une fois le rayon de courbure de l'indenteur connu, nous pouvons l'utiliser pour estimer le module d'Young des cristaux. Neuf courbes de charge, correspondant aux neuf lots étudiés en nano-indentation sont représentées sur la Figure III-36. Leurs domaines élastiques se superpose parfaitement avec une loi de Hertz, en bleue, associée à un module d'Young de 470 GPa. Cette valeur correspond parfaitement à celle mesurée par suivi optique en flexion quatre points au paragraphe III.2.1.2. Deux orientations d'éprouvettes sont étudiées ici en proportions équivalentes : l'axe  $\vec{a}$ , et l'axe de croissance Verneuil désorienté de  $13^\circ$  par rapport à l'axe  $\vec{a}$ . L'hypothèse émise plus tôt sur l'augmentation du module d'Young liée à la désorientation de cristalline de  $13^\circ$  est donc infirmée. Les cristaux étudiés possèdent donc un module d'Young supérieur à celui de la littérature, sans que l'origine soit pour l'instant identifiée.

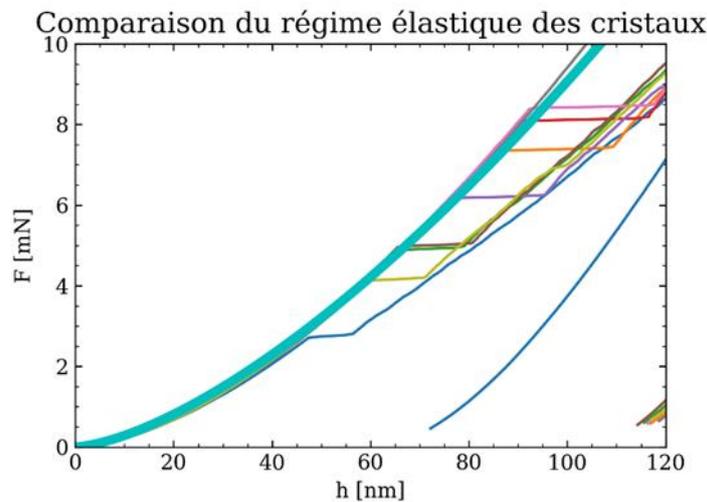


Figure III-36 : Courbe de Hertz (bleue) superposée aux essais de nano-indentation des neuf lots testés.

### III.4.3 Analyse des résultats

L'ensemble des valeurs de force et de déplacement associées aux premiers pop-in sont répertoriés sur le graphique en Figure III-37. Comme nous l'avons vu dans les exemples précédents, en Figure III-33 ou Figure III-36, plus le premier pop-in se produit pour une force élevée, plus la longueur du pop-in est importante pour rejoindre la courbe de comportement plastique. C'est pourquoi l'ensemble des valeurs de pop-in représentées sur un tel graphique sont alignées sur une même droite. Afin de pouvoir plus facilement interpréter ces résultats, les valeurs de force sont reprises sous forme de diagramme en boîte sur la Figure III-38. Les valeurs identifiées comme aberrantes par le test de Tukey apparaissent en tant que points isolés. La comparaison de chaque lot par rapport au témoin révèle que toutes les conditions de croissance sont significativement différentes, avec un risque  $\alpha$  associé de 1 %. De même, les valeurs relevées pour les échantillons Verneuil sont significativement différentes de celles des cristaux EFG.

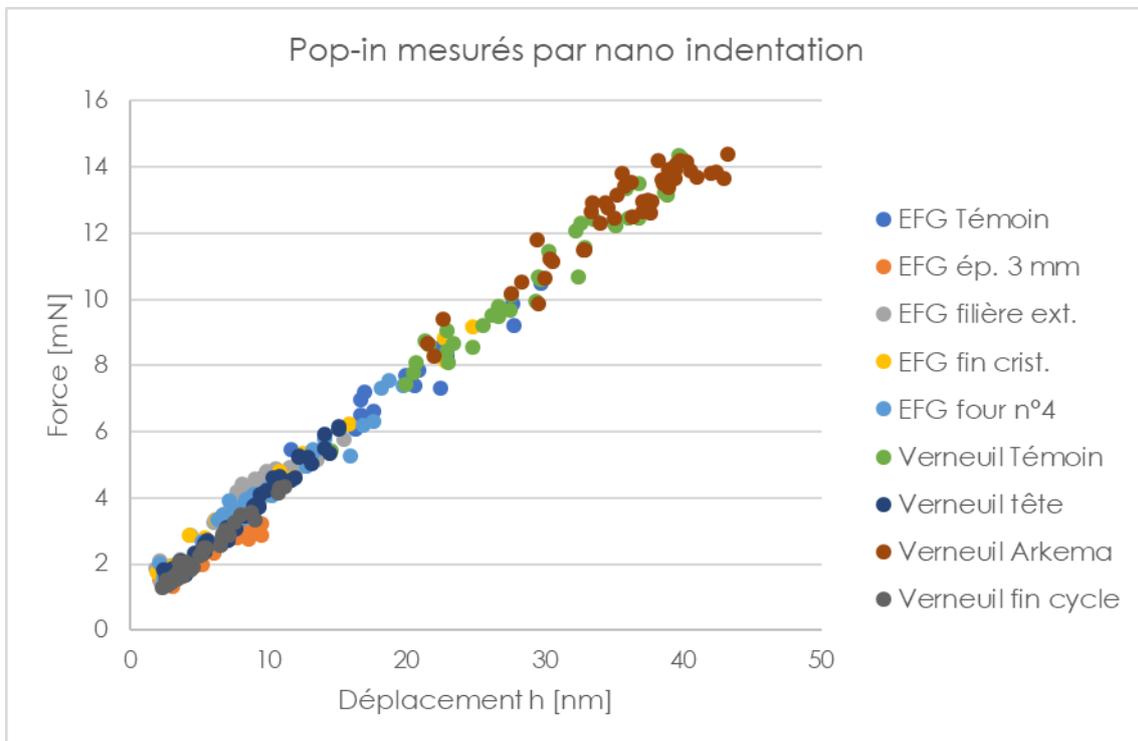


Figure III-37 : Représentation graphique de la force du premier pop-in en fonction de sa longueur.

Pour les cristaux EFG, l'échantillon témoin (prélevé en début de cristallisation, de la filière interne, d'un tirage de 8 mm d'épaisseur, dans le four n° 7) est celui pour lequel la plasticité débute à la plus grande valeur de force : 6,6 mN en moyenne. La transition élastique-plastique a lieu le plus tôt pour le tirage de 3 mm d'épaisseur, à 2,4 mN en moyenne. Les trois autres lots EFG ont des transitions assez équivalentes, qui se situent en moyenne entre 3,8 mN et 4,3 mN, avec une mesure très élevée pour le cristal de la filière extérieure à 11,7 mN.

Pour les cristaux Verneuil, la transition de régime à lieu à une force plus élevée, en moyenne de 6,9 mN, que celle des cristaux EFG à 4,2 mN. De fortes dispersions de valeurs sont également observées, avec des valeurs aberrantes plus nombreuses. C'est pour l'échantillon prélevé en fin de cycle de vie de l'isolant que la transition élastique-plastique à lieu le plus tôt, à 2,2 mN en moyenne ; puis pour le cristal prélevé en tête de boule, à 3,4 mN. Cette transition à lieu en moyenne à 10,5 mN pour l'échantillon témoin prélevé en pied de boule cristallisée avec des gaz RSA, en début de cycle de vie des isolant. Enfin, c'est pour l'échantillon cristallisé avec le gaz Arkema que la transition a lieu pour la plus haute valeur de force, à 12,6 mN en moyenne.

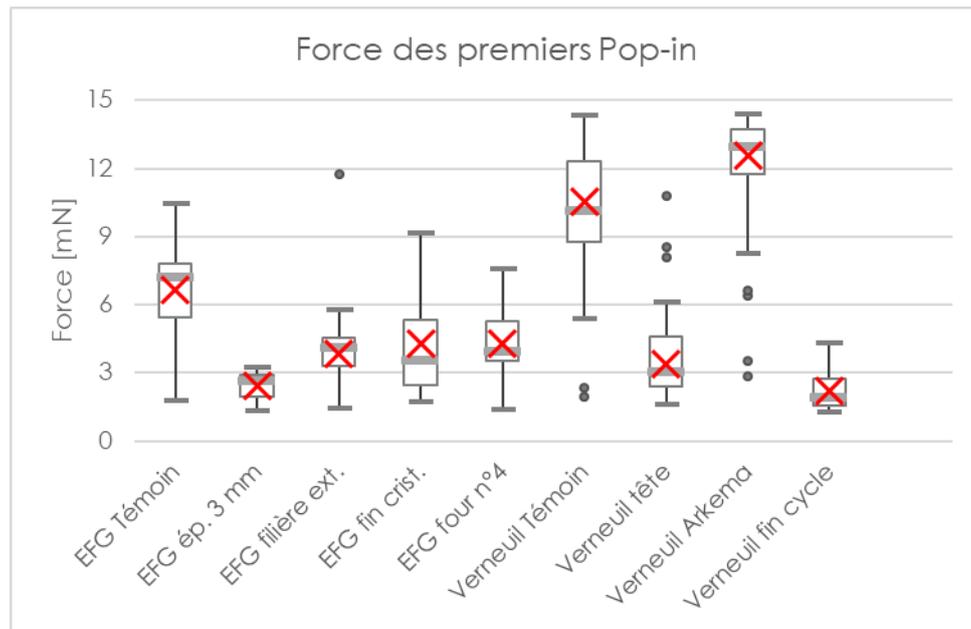


Figure III-38 : Valeurs de force du premier pop-in pour chaque cristal étudié.

Ces différences de force nécessaire pour engendrer de la plasticité dépendent des mouvements de dislocations dans les cristaux, donc de l'orientation cristalline, et de la densité de dislocation initiale. En ce qui concerne les orientations cristallines, le plan testé est le plan-a pour les cristaux EFG à l'exception de celui prélevé dans une plaque de 3 mm d'épaisseur. Tous les autres cristaux ont une orientation "Verneuil", c'est-à-dire que l'axe  $\vec{a}$  est désorienté de  $13^\circ$  par rapport à la normale de l'échantillon, comme présenté sur la Figure III-9.

### III.5 Les différences de comportements mécaniques observées

Ces différents essais ont permis de mettre en évidence des différences de comportement mécanique significatives liées aux paramètres de croissance. Ces essais sont complémentaires et ne mettent pas tous en évidence les mêmes différences de comportement. Par exemple, seul l'essai de comparaison de géométrie, réalisé sur une orientation cristalline différente, met en évidence la meilleure résistance à la rupture des cristaux en fin de cristallisation.

La nano-indentation, tout comme les essais de flexion mettent en évidence une différence entre les deux procédés d'élaboration. Le domaine élastique des cristaux Verneuil est plus important que celui des cristaux EFG, la plasticité débute donc pour des valeurs de contrainte plus importantes. Les contraintes à la ruptures mesurées en flexion quatre points mettent également en avant une contrainte à la rupture plus élevée pour les cristaux Verneuil, bien que les essais soient controversés par la présence de défauts sur les arêtes des éprouvettes, et la rugosité élevée. Cette différence est tout de même confirmée par les essais de flexion bi-axiale, une fois la correction liée à l'anisotropie du cristal appliquée aux valeurs.

Au sein du procédé Verneuil, la fin de cristallisation d'une boule a montré une meilleure résistance à la rupture que le début lors des essais de comparaison de géométrie. Cette différence n'a pas été retrouvée ni lors de la campagne de mesure réalisée avec une orientation cristalline différente ni lors des essais de flexion bi-axiale. Lors de ces derniers, une différence est effectivement observée, mais elle est uniquement liée aux défauts présents dans les éprouvettes en tête de boule. Les essais de bille sur trois billes ont en revanche montré que les cristaux synthétisés avec des gaz RSA ont des valeurs de contrainte à la rupture plus élevées que ceux obtenus avec les gaz Arkema. Quant au vieillissement de l'isolation du four, les essais de flexion quatre points ont mis en évidence une dispersion plus importante des valeurs en fin de cycle. Enfin, les essais de nano-indentation ont permis d'établir que les cristaux prélevés en fin de cycle de vie de l'isolant, en tête de boule, ou ceux cristallisés avec les gaz RSA, auront une transition vers le domaine plastique à une contrainte plus faible.

En EFG, deux paramètres de croissance semblent impacter la valeur de contrainte à la rupture, chacun ayant été mis en évidence par l'un des tests de flexion. La flexion quatre points montre une meilleure résistance à la rupture de la filière externe des plaques épaisses, tandis que la flexion bi-axiale montre une différence de comportement entre les tirages des deux fours : les cristaux issus du four 4 ont une contrainte à la rupture plus élevée. Les résultats de nano-indentation indiquent que la transition élastique plastique a lieu très tôt pour les cristaux de faible épaisseur. Les paramètres de croissance permettant d'abaisser la transition vers le domaine plastique sont : la filière extérieure, le four n° 4 et la fin de cristallisation.

Les différences identifiées comme significatives pour les deux procédés de croissance sont reprise dans le Tableau III-10. Elles restent toutefois assez minimes et ne peuvent être identifiées sans l'aide d'un test statistique.

		Flexion 4 points	Flexion B3B	Nano - indentation
Verneuil / EFG		≠	≠	≠
Verneuil	Cycle isolant	≠		≠
	Gaz		≠	≠
	V. Cristallisation		Non étudié	≠
	Tête / Pied	≠orientation Verneuil		≠
EFG	Four		≠	≠
	Filière	≠		≠
	Début / Fin			≠
	Épaisseur		Non étudié	≠

Tableau III-10 : Tableau récapitulatif des différences significatives de comportement mécanique mises en évidence par les trois essais.

Ces essais ont également permis de déterminer le module d'Young des cristaux pour une orientation proche de l'axe  $\vec{a}$ , de 470 GPa déterminé à la fois par nano-indentation et flexion quatre points. Les essais de nano-indentation montrent que le module d'Young est identique pour les cristaux Verneuil et EFG, car les courbes se superposent.

L'identification de ces différences ne permet pas d'expliquer comment elles sont liées aux paramètres de cristallisation. Pour cela, une compréhension supplémentaire sur la qualité cristalline des cristaux est nécessaire. Le prochain chapitre est donc dédié à l'analyse structurale des cristaux en fonction des conditions d'élaboration.

## Chapitre IV Les défauts de structure identifiés dans les cristaux

Des différences significatives de comportement mécanique ont été identifiées entre les cristaux en fonction des paramètres de croissance. Ces variations devraient pouvoir être corrélées à des différences de qualité microstructurales qu'il convient de caractériser précisément. Pour cela, nous allons chercher à identifier et quantifier les défauts cristallins présents en fonction des paramètres de croissance. Dans la structure cristalline, les défauts peuvent être ponctuels (lacunes, atomes en insertion, atomes en substitution), linéaires (dislocations), surfaciques (sous joints et joints de grains) ou volumiques (ségrégations, inclusions, bulles). Chaque technique de caractérisation employée permet de révéler tout ou partie de ces défauts. Les défauts volumiques par exemple peuvent être visible à l'œil nu, tandis que certains défauts ponctuels seront plus facilement identifiés par thermoluminescence.

Afin de caractériser le plus largement possible les cristaux à disposition, nous avons choisi quatre techniques de caractérisation : La polarisation croisée (IV.1), très facile à mettre en œuvre, permettant d'identifier les défauts surfaciques dont les désorientations sont supérieures au dixième de degré. Les défauts linéaires sont mis en évidence par des attaques chimiques (IV.2) permettant de révéler leur point d'intersection avec la surface du cristal. Cette seconde technique est également aisée à mettre en œuvre une fois les règles de sécurité établies. Enfin, deux techniques d'imagerie synchrotron (IV.3) sont employées : la topographie en lumière blanche (IV.4), et la rocking curve imaging (IV.5). Ces deux méthodes, largement utilisées dans le milieu des rayons X demandent tout de même l'accès à un équipement de pointe. Les essais ont été réalisés à l'ESRF [European Synchrotron Radiation Facility] peu de temps avant sa fermeture dans le cadre du programme de modernisation "ESRF EBS" [Extremely Brilliant Source] visant à améliorer ses performances, qui en font désormais le premier synchrotron à haute énergie (quatrième génération) dans le monde. Les deux techniques employées permettent de révéler la majorité des défauts présents dans les cristaux (linéaires, surfaciques et volumiques), à l'exception de quelques orientations particulières, qui seront détaillées dans les paragraphes dédiés.

## IV.1 Polarisation croisée

La polarisation croisée, dont le principe est décrit dans le premier chapitre, est probablement la technique de caractérisation du saphir la plus simple à mettre en œuvre. L'observation d'un cristal entre deux filtres polarisants orthogonaux permet de visualiser les désorientations du réseau cristallin de l'ordre du dixième de degré. Les échantillons sont au préalable polis, afin de visualiser les joints de grains à travers la surface. Cependant cette technique n'est pas quantitative, elle ne permet pas de mesurer précisément la désorientation.

Des exemples de disques représentatifs de chaque condition de croissance des différents échantillons Verneuil testés sont présentés en Figure IV-1. Les photographies ont toutes été réalisées avec les mêmes paramètres d'acquisition, et sans aucun traitement d'image. Ainsi, le contraste sur les images est proportionnel aux désorientations. Les grains pour lesquels la projection de l'axe  $\vec{c}$  est verticale apparaissent noirs. Plus cet axe s'éloigne de la verticale de l'image, plus les grains sont clairs.

Lors de la prise de vue, les cristaux les plus désorientés sont positionnés avec la projection de l'axe  $\vec{c}$  la plus verticale possible, les grains sont donc désorientés dans les deux directions autour de la verticale. Tandis que les échantillons présentant peu de désorientations sont légèrement décalés, afin que l'image ne soit pas sombre, et que le contraste reste visible sans nécessiter de traitement d'image. Pour tous les cristaux étudiés, les joints de grains sont majoritairement orientés dans la même direction que l'axe  $\vec{c}$ , vertical sur les images. Ils se trouvent donc dans un plan  $m$



Figure IV-1 : Photographies en polarisation croisée pour les différentes conditions de cristallisation en Verneuil.

Ces clichés montrent que les cristaux prélevés en tête de boule (fin de cristallisation), ont des joints de grains mieux marqués. Pour les cristaux prélevés en pied de boule (début de cristallisation), différents domaines cristallins sont visibles, mais la désorientation des grains les uns par rapport aux autres est moindre. Ce qui se manifeste par un contraste plus faible sur les images.

Nous remarquons, en observant les cristaux de tête, que les grains sont plus nombreux et donc plus petits en fin de cycle isolant. Cette différence apparaît également sur les cristaux de pied lors de l'observation de la totalité des images, disponibles en annexe 4. Que ce soit pour les gaz RSA ou Arkema, l'une des boules échantillonnées en pied présente des joints de grains marqués en fin de cycle d'isolation, alors qu'aucune n'en présente en début de cycle.

Les différences entre les cristaux obtenus avec différentes qualités de gaz sont plus difficiles à identifier. Une analyse d'image automatisée, avec détection des contours des grains, et mesure des différences de contraste permettrait peut-être d'identifier une tendance. Nous privilégierons les autres techniques de caractérisations, notamment par diffraction des rayons X pour mettre en évidence d'éventuelles différences de cristallinité.

Seuls les cristaux Verneuil ont été imagés avec cette technique, les cristaux EFG ne présentent pas suffisamment de désorientation pour qu'un contraste soit observé. L'orientation cristalline mieux maîtrisée lors de la croissance EFG, permet en revanche d'estimer la densité de dislocations par attaque chimique.

## IV.2 Révélation de dislocations par attaque chimique

L'attaque chimique demande une préparation plus longue que la réalisation des essais en eux-mêmes. Les choix du réactif et des conditions d'attaques sont primordiaux. Pour le saphir, les défauts ne sont pas révélés par les mêmes produits, ou dans les mêmes conditions, en fonction de l'orientation cristalline. Des essais sont alors nécessaires pour la mise au point du protocole. Pour chaque tentative, les fiches de risques des produits sont consultées, les EPI sélectionnés, et la compatibilité chimique du creuset avec le réactif à haute température vérifiée.

### IV.2.1 Mise au point du protocole

Dans la littérature, de nombreux réactifs sont cités pour révéler les dislocations dans le saphir. Le Tableau IV-1 résume les réactifs employés sur les différents plans cristallins ainsi que les conditions expérimentales de l'attaque. Dans la plupart des articles, un polissage chimique est réalisé avant la révélation des dislocations. Sans ce polissage, les contraintes induites lors du polissage mécanique peuvent être révélées par le réactif. Elles apparaissent sous forme de rayures, non visibles avant l'attaque chimique. La préparation de cristaux polis s'achève systématiquement par un polissage mécano-chimique chez RSA, éliminant suffisamment les contraintes de surface.

Plan	Réactif	Conditions	Réf.
(0001)	KOH	10 minutes à 325 °C	[2]
		3 minutes à 335 °C	[6]
	KHSO <sub>4</sub>	15 à 25 secondes à 675 °C	[1]
		20 à 25 secondes à 700 °C	[2]
		10 secondes à 700 °C	[4]
		3 minutes à 500 °C	[6]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75 minutes de chauffe jusqu'à 290 °C	[2]
		Chauffage de l'ambiante jusqu'à 340 °C	[4]
		Chauffage de l'ambiante à l'ébullition (125°C) puis jusqu'à 320 °C par la décomposition en HPO <sub>3</sub>	[5]
		3 minutes à 320 °C	[6]
	25% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 75% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4 heures à 300 °C	[3]
	15% HCl, 15% HNO <sub>3</sub> solution aqueuse	20 heures à température ambiante, observation des figures au MEB.	[7]
	Borax	10 minutes entre 850 °C et 900 °C	[8]
{11 $\bar{2}$ 0}	KHSO <sub>4</sub>	135 secondes à 675 °C	[1]
		120 secondes à 750 °C	[2]
		10 secondes à 800°C	[4]
		3 minutes à 600 °C	[6]
	Borax	8 minutes entre 850 °C et 900 °C	[8]
{10 $\bar{1}$ 0}	KHSO <sub>4</sub>	120 secondes à 750 °C	[2]
		3 minutes à 600 °C	[6]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Chauffage de l'ambiante jusqu'à 380 °C	[4]
{10 $\bar{1}$ 1}	80% KHSO <sub>4</sub> , 20% AlF <sub>3</sub> .3NaF	120 secondes à 750 °C	[2]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3 minutes à 420 °C	[6]
{10 $\bar{1}$ 2}	80% KHSO <sub>4</sub> , 20% AlF <sub>3</sub> .3NaF	120 secondes à 750 °C	[2]
	Borax	6 minutes entre 850 °C et 900 °C	[8]
{10 $\bar{1}$ 4}	KOH	3 minutes à 335 °C	[6]
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3 minutes à 350 °C	[6]
{20 $\bar{2}$ 1}	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Chauffage de l'ambiante à l'ébullition (125°C) puis jusqu'à 375 °C par la décomposition en HPO <sub>3</sub>	[5]
{11 $\bar{2}$ 3}	KOH	3 minutes à 300 °C	[6]

Tableau IV-1 : Liste des différentes attaques chimiques pour révélation des dislocations dans le saphir. Références : [1 : Alford & Stephens 1963] ; [2 : Champion & Clemence 1967] ; [3 : Graça et al. 2014] ; [4 : Janowski & Conrad 1964] ; [5 : Scheuplein & Gibbs 1960] ; [6 : Vardiman 1971] ; [7 : Xiao et al. 2004] ; [8 : Zhang et al. 1990]

Parmi tous les réactifs, nous avons choisi d'utiliser en priorité l'hydroxyde de potassium (KOH) qui permet de révéler les dislocations sans chauffage au-delà de 400°C, et sans garder le réactif en ébullition. La réaction chimique lors de l'attaque est la suivante :



La mise au point du protocole d'attaque s'est faite lors du stage de Léna Giroud, étudiante en DUT chimie [Giroud 2018]. L'hydroxyde de potassium s'est révélé efficace sur les cristaux orientés (0001) et {11 $\bar{2}$ 0}. L'attaque est réalisée en chauffant l'échantillon et le réactif jusqu'à 450°C dans un creuset en nickel, ce qui prend une dizaine de minutes. Le saphir est ensuite retiré du creuset pour refroidir lentement dans un cristalliseur vide, avant d'être lavé et observé. Ce protocole permet d'éviter les chocs thermiques à la montée en température comme au refroidissement. L'échantillon doit être retiré rapidement du creuset lorsque la température atteint 450°C, autrement les figures d'attaques risquent de se chevaucher, compliquant l'analyse d'image. Les exemples présentés en Figure IV-2 illustrent l'importance du temps d'attaque.

Sur le plan basal, les figures d'attaque sont des triangles dont les côtés sont orthogonaux aux directions  $\bar{m}$ , comme le montre l'exemple en Figure IV-2. Sur le plan prismatique  $a$ , les dislocations se manifestent par des marques ovales. Les images de la surface obtenues par microscopie optique sont traitées avec le logiciel ImageJ pour obtenir la densité de dislocations de chaque échantillon. Pour cela, un seuillage est appliqué à l'image pour la binariser, puis le logiciel compte les particules. C'est pourquoi le temps d'attaque doit impérativement être maîtrisé, afin que les figures d'attaque soient bien séparées, et identifiables par le logiciel.

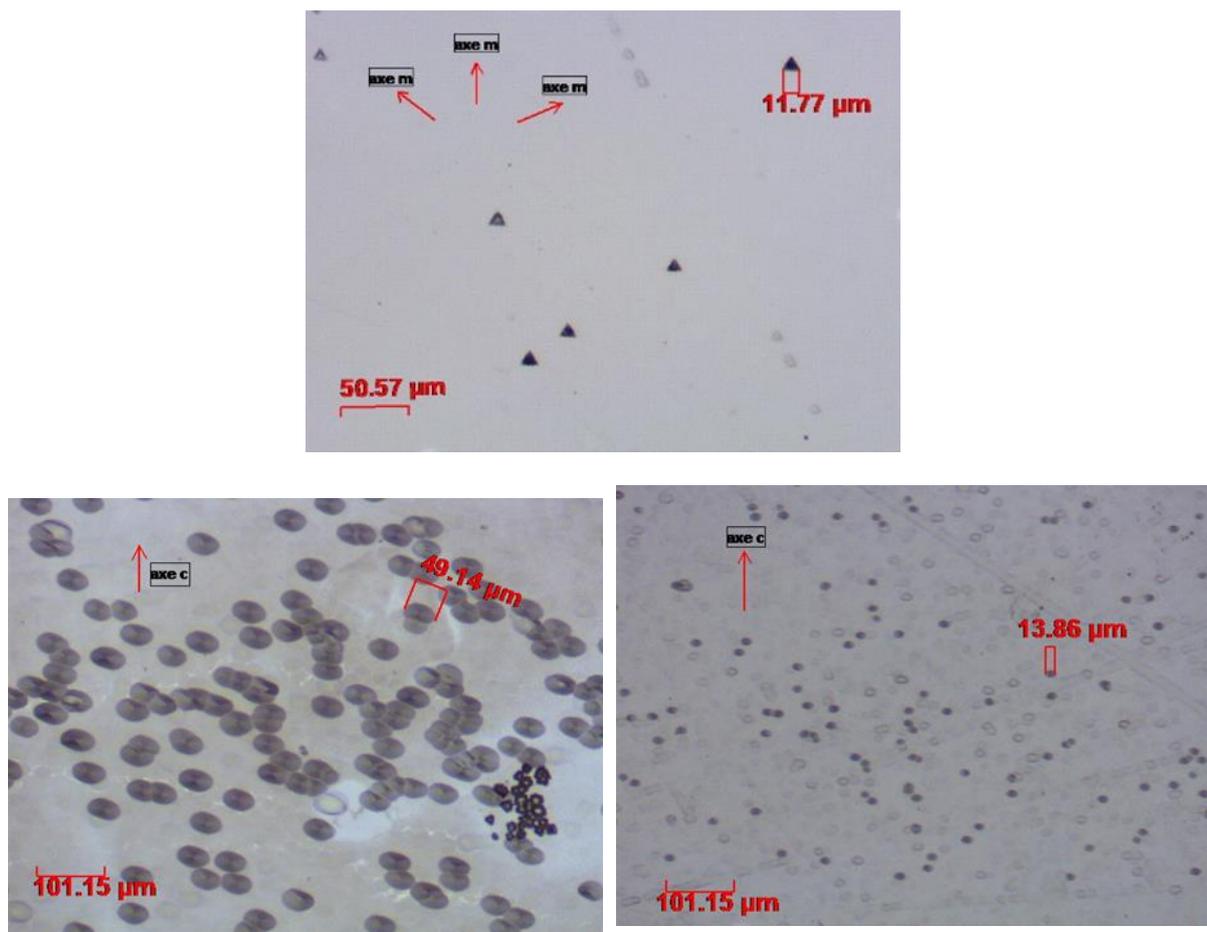


Figure IV-2 : Exemples de révélations de dislocations sur du saphir par KOH. Échantillon orienté (0001) en haut ; échantillons orientés {11 $\bar{2}$ 0} en bas, avec un temps d'attaque plus long à gauche qu'à droite [Giroud 2018].

La mise au point de ce protocole s'est effectuée sur des échantillons sans traçabilités particulières, issus des procédés Kyropoulos et EFG. Les attaques ont permis de mesurer des densités de dislocations de l'ordre de  $6 \cdot 10^6 m^{-2}$  en Kyropoulos et  $77 \cdot 10^6 m^{-2}$  en EFG [Giroud 2018].

Cependant, l'hydroxyde de potassium ne permet pas de révéler les dislocations sur les cristaux Verneuil. Ceux-ci possèdent une orientation particulière : l'axe  $\vec{c}$  est désorienté de  $77^\circ$  par rapport à la surface, comme schématisé en Figure IV-3. Des essais au bisulfate de potassium ( $KHSO_4$ ) ont alors été réalisés, car il est cité comme le réactif idéal pour cette orientation [Vardiman 1971]. L'attaque chimique se fait par dégradation en pyrosulfate de potassium, puis trioxyde de soufre selon les réactions suivantes :

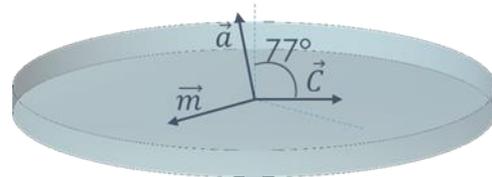
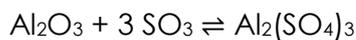


Figure IV-3 : Orientation d'un cristal Verneuil.

Les essais ont d'abord été menés sur des échantillons EFG, présentant des orientations a-plan et Verneuil. Ces échantillons sont choisis pour leur meilleure qualité cristalline par rapport aux cristaux Verneuil. En effet, une des raisons pour laquelle l'attaque chimique à l'hydroxyde de potassium ne fonctionne pas sur les cristaux Verneuil pourrait être une densité de dislocations trop importante pour être révélée ainsi.

Des figures d'attaque sont visibles sur l'exemple présenté en Figure IV-4. En plus de la révélation de dislocations sous forme de points, l'attaque met également en évidence les endommagements liés au polissage, et des taches dont l'origine n'est pas clairement déterminée. L'automatisation du calcul de la densité de dislocations n'est donc pas possible pour cette attaque, qui n'est pas exclusive aux dislocations.

La mise au point de ce protocole peut se poursuivre, en complétant le polissage mécano-chimique par un polissage chimique pour limiter les rayures lors de l'observation par exemple. Cette recherche se poursuivra au-delà du travail présenté ici. Ainsi seules les éprouvettes présentant des orientations a-plan et c-plan attaquées à la potasse sont analysées par la suite.

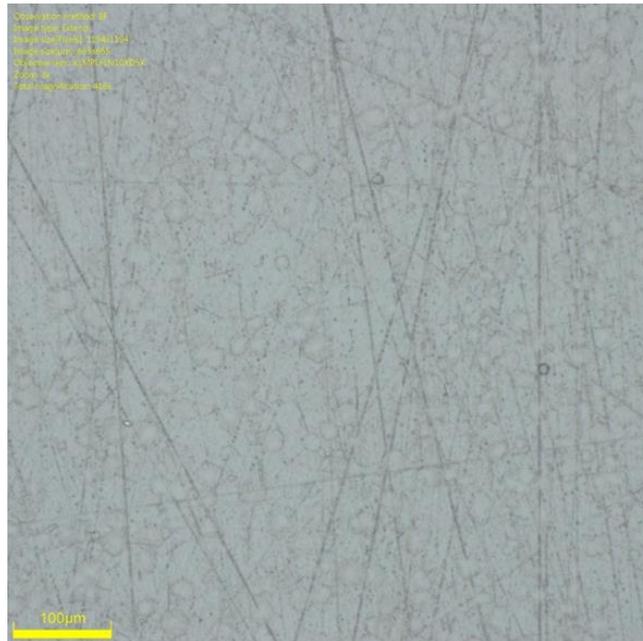


Figure IV-4 : Essais d'attaque chimique au  $\text{KHSO}_4$  à  $650^\circ\text{C}$  pendant 6 min.

#### IV.2.2 Densités de dislocations mesurées

Les barrettes restantes après les essais de flexion quatre points sont utilisées pour réaliser les attaques chimiques. Ainsi, les conclusions de ces attaques pourront être directement liées aux résultats mécaniques. Elles présentent l'avantage, par rapport aux disques de représenter toutes les conditions de croissance étudiées, et d'être prélevées sur un unique cristal.

Les éprouvettes dont l'orientation correspond à un plan  $\alpha$  sont attaquées une dizaine de minutes à la potasse à  $400^\circ\text{C}$ . Les images réalisées à l'aide du microscope sont binarisées, et le contraste est optimisé pour la détection de figures d'attaque. Les fonctions du microscope permettant d'améliorer la visibilité des défauts de surface, telles que le contraste interférentiel différentiel [DIC] ou la plage dynamique étendue [HDR] ne sont pas utilisées. En effet, ces deux techniques mettent en évidence des rayures de polissage révélées par l'attaque chimique, et compliquent l'analyse d'image. Les images sont simplement prises en champ clair, l'une d'elles est présentée en Figure IV-5, avant et après optimisation du contraste. La fonction d'analyse des particules dans imageJ permet, après une binarisation de l'image, de compter automatiquement le nombre de dislocations sur toute la surface de l'éprouvette.

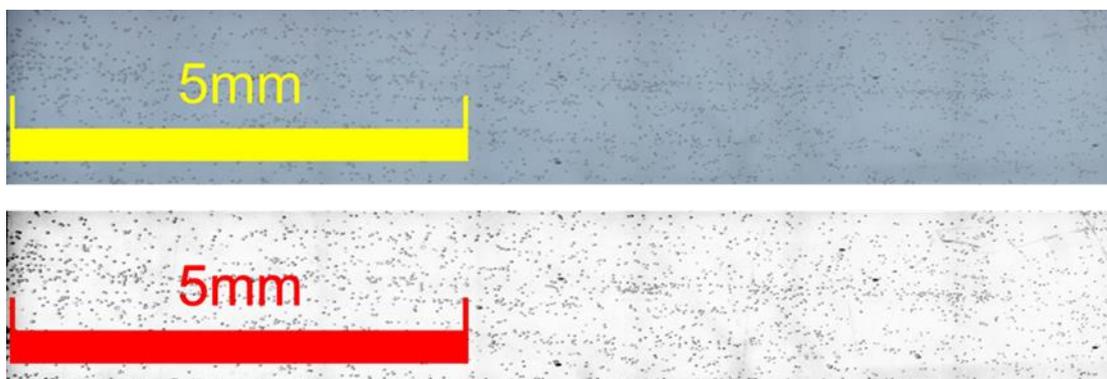


Figure IV-5 : Exemple d'image au microscope optique d'éprouvette attaquée, avant (en haut), et après (en bas) traitement d'image.

Les densités de dislocations calculées sont présentées dans le Tableau IV-2. En dehors du dernier échantillon testé, prélevé sur la filière externe en fin de cristallisation dans le four 4, les densités de dislocations sont plus importantes que pour l'échantillon utilisé lors de la mise au point du protocole. Ces résultats permettent de tirer trois constats :

- ❖ En dehors de la filière interne du four 7, les densités de dislocations restent stables au cours de la croissance des cristaux.
- ❖ En dehors du début de cristallisation du four 7, les filières externes présentent moins de dislocations que les filières internes.
- ❖ Les densités de dislocations sont plus faibles pour le tirage du four 4 que pour celui du four 7.

Four 7	Début de cristallisation	Filière interne	$1,3 \cdot 10^8 m^{-2}$
		Filière externe	$5,2 \cdot 10^8 m^{-2}$
	Fin de cristallisation	Filière interne	$13 \cdot 10^8 m^{-2}$
		Filière externe	$4,9 \cdot 10^8 m^{-2}$
Four 4	Début de cristallisation	Filière interne	$2,2 \cdot 10^8 m^{-2}$
		Filière externe	$1,1 \cdot 10^8 m^{-2}$
	Fin de cristallisation	Filière interne	$2,5 \cdot 10^8 m^{-2}$
		Filière externe	$0,4 \cdot 10^8 m^{-2}$

Tableau IV-2 : Densités de dislocations calculées après attaques chimiques des cristaux EFG.

Ces résultats sont relativement surprenants, car les conditions de croissance sont optimisées pour le centre du tirage, qui présente ici la plus forte densité de dislocations. Ils sont tout de même à nuancer, car ils ont été obtenus par attaque d'un seul échantillon par condition de croissance, et les surfaces étudiées ne dépassent pas 50 mm<sup>2</sup>. De plus, bien que des figures d'attaque soient présentes, le protocole n'est pas encore validé en reproductibilité. Sa reproductibilité est notamment remise en cause par les résultats des cristaux en fin de cristallisation dans le Four n° 4. Ces deux éprouvettes ont suivi exactement les mêmes conditions expérimentales, puisqu'elles ont été réalisées simultanément à partir du même bain liquide, or les figures d'attaques présentées en Figure IV-6 sont complètement différentes. Les caractérisations par diffraction des rayons X permettront de vérifier ces résultats.

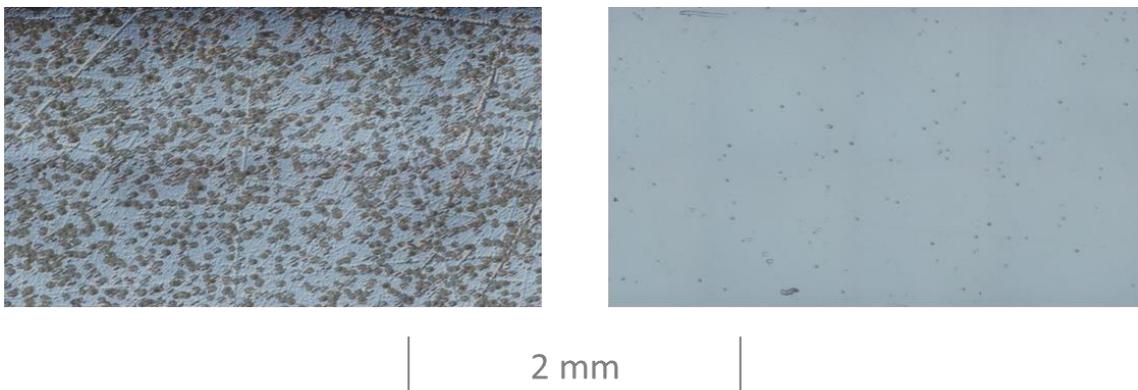


Figure IV-6 : Images au microscope optique des éprouvettes issues du four n°4 en fin de cristallisation des filières interne (à gauche) et externe (à droite) après attaque chimique.

### IV.3 Caractérisation par rayons X

La diffraction des rayons X est également une technique de caractérisation courante des cristaux. Toutes les expériences reposent sur la loi de Bragg, qui décrit la diffraction des ondes électromagnétiques par un arrangement cristallin :

Avec :

- $\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau X
  - $d_{hkl}$  : la distance inter réticulaire de la famille {hkl}
  - $\theta_B$  : l'angle entre le faisceau incident, et les plans {hkl}
- $$\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_B$$

Nous avons eu la chance d'accéder à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble pour caractériser les cristaux, avant sa fermeture de 20 mois pour maintenance. Le faisceau disponible au synchrotron présente, pour ce qui nous intéresse, deux principaux avantages par rapport aux sources de rayons X de laboratoire : la quantité de photons émis est supérieure de plusieurs ordres de grandeur, et la divergence angulaire du faisceau est très faible. Ainsi, l'utilisation d'une source synchrotron peut permettre l'utilisation d'un faisceau parallèle de quelques  $\text{cm}^2$ , ainsi que des images en transmission, même pour des échantillons de fortes épaisseurs.

Toutefois, la lumière X est polarisée dans le plan de l'anneau, ainsi pour que la diffraction est plus intense lorsqu'elle a lieu dans un plan vertical. Pour les autres directions de diffraction, l'intensité dépend de l'angle de diffraction  $\theta_B$ . Par exemple, dans le cas où la diffraction aurait lieu dans un plan horizontal, l'intensité diffractée serait égale à l'intensité incidente, multipliée par un facteur de polarisation :  $P = \cos 2\theta_B$ .

Quatre campagnes de caractérisation ont été menées à l'ESRF : deux en topographie en lumière blanche (9 mars et 18 octobre 2018), et deux en rocking curve imaging (8 juin et 2 décembre 2018). Les dates retenues dépendent du mode de remplissage de l'anneau, qui définit le type de faisceau. Un faisceau intense est nécessaire pour réaliser la rocking curve imaging, l'expérience est donc réalisée en utilisant un mode de remplissage de l'anneau fournissant une intensité maximale du faisceau de rayons X. Par contre la topographie en lumière blanche qui est moins contraignante en termes de faisceau, et peut être réalisée à tout moment.

### IV.4 Topographie en lumière blanche

#### IV.4.1 Principe de la technique

La topographie en lumière blanche consiste à diriger un faisceau de rayons X polychromatique sur l'échantillon. Ainsi, tous les plans cristallins sont en condition de diffraction quelle que soit l'orientation du cristal. Les longueurs d'ondes employées pour ces expériences vont de 25 pm à 250 pm.

Lors de l'expérience, dont une photographie est présentée en Figure IV-7, l'échantillon est positionné sur une platine motorisée permettant de l'incliner pour obtenir les taches de diffraction désirées. Le positionnement de l'échantillon se fait à l'aide d'une caméra recouverte d'un écran fluorescent situé à la place du détecteur. Ce sont des films argentiques de  $126 \times 173 \text{ mm}$  qui permettent d'acquérir les données. Ils offrent le meilleur compromis entre résolution et dimension du détecteur. Ils sont

positionnés à 300 mm de l'échantillon. Enfin, une plaque d'un métal lourd est positionnée devant le film pour bloquer le faisceau incident sans quoi le film serait surexposé et les taches de diffraction masquées. Le schéma de la technique en Figure IV-8 montre bien que chaque tache de diffraction est obtenue pour une longueur d'onde différente.



Figure IV-7 : Photographie de l'expérience de topographie.

Cette technique de caractérisation est plutôt rapide car une fraction de seconde d'exposition de l'échantillon est suffisante à la réalisation d'un cliché. La Figure IV-9 est une photographie d'un film obtenu par topographie. Le cadre blanc en bas correspond à l'ombre du "Beamstop" ; et chaque tache de diffraction, à l'image d'un plan cristallin.

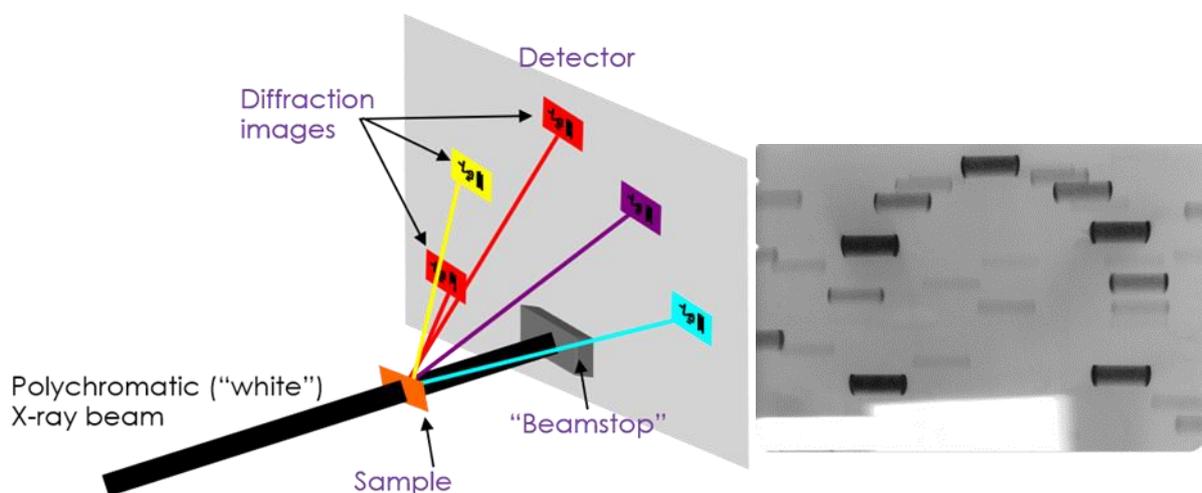


Figure IV-8 : Schéma de principe de la topographie en lumière blanche [ESRF].

Figure IV-9: Exemple de film obtenu par topographie.

#### IV.4.1.1 Indexation des taches de diffraction

L'indexation des plans cristallins peut se faire à l'aide du logiciel OrientExpress, qui demande la position exacte du faisceau incident. Pour cela, un cliché sans le "Beamstop", avec un faisceau très fin est réalisé tel que présenté en Figure IV-10.

Pour les clichés de Laue en transmission, dont la Figure IV-11 est un exemple, la position du faisceau incident est déterminée de façon optimale en reconstruisant les différentes ellipses de diffraction ; le faisceau incident se situant à leur intersection. Lors de notre expérience, le détecteur positionné à environ 300 mm du cristal ne permet d'imager qu'une seule ellipse de diffraction. La position du faisceau est donc moins précise, tout comme la distance entre le film et l'échantillon ; ce qui ne permet pas au logiciel d'indexer correctement les taches de diffraction.

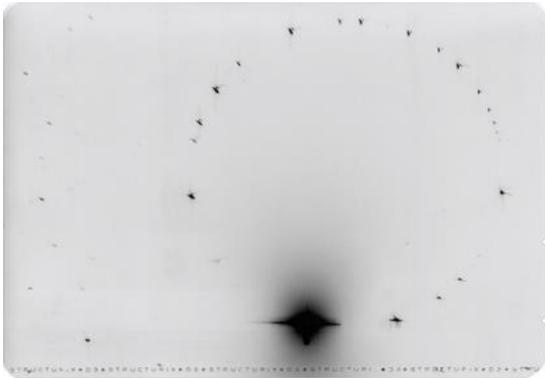


Figure IV-10 : Film réalisé pour l'indexation des plans cristallins.

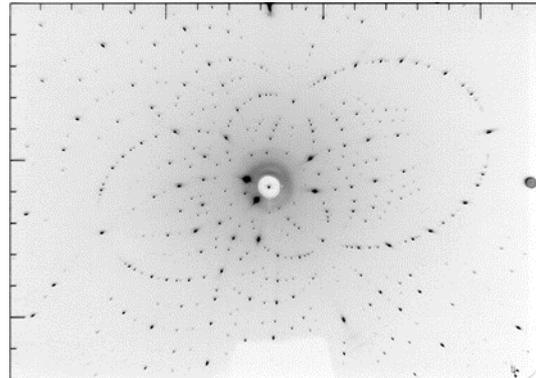


Figure IV-11 : Cliché de diffraction polychromatique de l'alumine [OrientExpress].

Nous utiliserons donc la théorie de la diffraction des rayons X et la loi de Bragg pour indexer les taches. Le repère dans lequel nous travaillons est lié au détecteur, sur lequel nous mesurons les coordonnées de chacune des taches de diffraction, comme illustré en Figure IV-12. Nous savons, grâce à la loi de Bragg, que l'angle entre les faisceaux incident et diffracté est de deux fois l'angle de diffraction  $\theta$ .

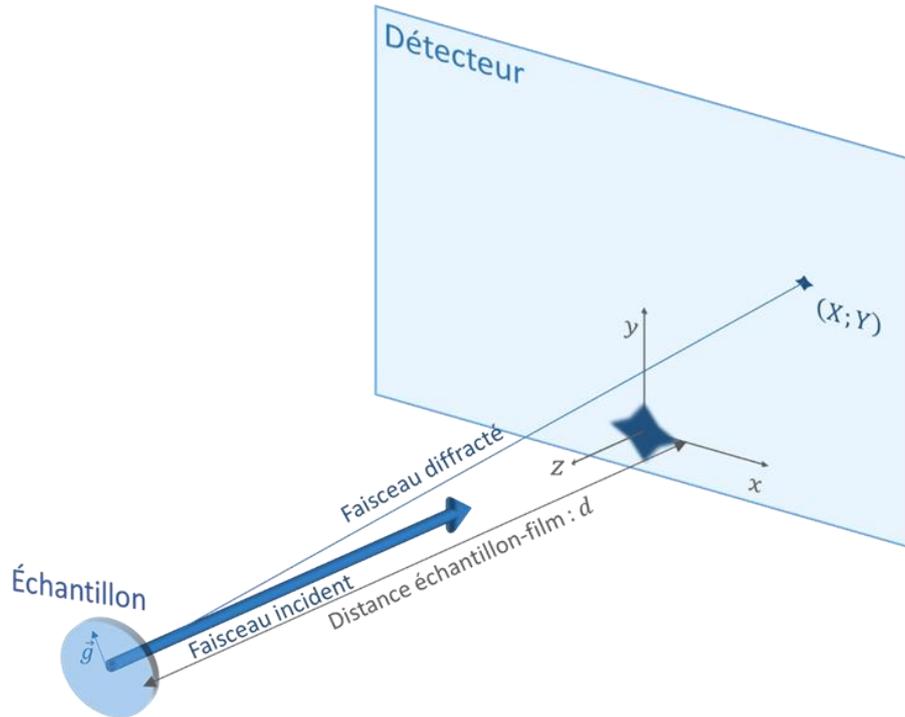


Figure IV-12 : Schéma illustrant l'indexation mathématique des taches de diffraction.

À partir de ces éléments, un vecteur normal à chaque plan diffractant est calculé dans le repère du détecteur par les formules suivantes [Capolo 2007] :

$$\vec{g} = \alpha(\beta X \vec{e}_x + \beta Y \vec{e}_y + (1 - \beta d) \vec{e}_z)$$

Avec :

$$\alpha^2 = \frac{1}{1 - \beta d} \quad \left| \begin{array}{l} (X; Y) : \text{les coordonnées de la tache de diffraction} \\ d : \text{la distance entre le film et l'échantillon} \\ \vec{e}_x, \vec{e}_y \text{ et } \vec{e}_z : \text{les décompositions du vecteur } \vec{g} \\ \text{selon } \vec{x}, \vec{y} \text{ et } \vec{z}. \end{array} \right.$$

$$\beta^2 = \frac{1}{X^2 + Y^2 + d^2}$$

Ainsi, les angles entre les plans diffractant  $\varphi_{exp}$  peuvent être calculés très simplement à l'aide d'un produit scalaire :

$$\vec{g}_1 \cdot \vec{g}_2 = e_{x1}e_{x2} + e_{y1}e_{y2} + e_{z1}e_{z2} = \sqrt{e_{x1}^2 + e_{y1}^2 + e_{z1}^2} \sqrt{e_{x2}^2 + e_{y2}^2 + e_{z2}^2} \cos \varphi_{exp}$$

Ces angles sont ensuite comparés à ceux, théoriques, entre les plans cristallins, à l'aide de la formule suivante, pour la maille rhomboédrique [Wilson 1992] :

$$\cos \varphi_{th} = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2}(h_1 k_2 + h_2 k_1) + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_1 l_2}{\sqrt{\left(h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1 + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_1^2\right) \left(h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2 + \frac{3 a^2}{4 c^2} l_2^2\right)}}$$

Nous utilisons la disposition de l'expérience pour déterminer les plans cristallins susceptibles de diffracter. Dans notre cas, l'axe [0001] était positionné verticalement, et le faisceau incident était proche d'une direction  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Ainsi, nous savons que les plans susceptibles de diffracter sont (0001),  $\{10\bar{1}0\}$  et toutes les directions entre ces deux points sur un cliché de Laue. Soit dans l'ordre :  $(\bar{1}010)$  ;  $(\bar{2}021)$  ;  $(\bar{1}011)$  ;  $(\bar{4}045)$  ;  $(\bar{1}012)$  ;  $(\bar{1}013)$  ;  $(\bar{2}027)$  ;  $(\bar{1}015)$  ;  $(\bar{1}018)$  ; (0001) ;  $(10\bar{1}10)$  ;  $(10\bar{1}7)$  ;  $(10\bar{1}4)$  ;  $(10\bar{1}3)$  ;  $(20\bar{2}5)$  ;  $(10\bar{1}2)$  ;  $(40\bar{4}7)$  ;  $(10\bar{1}1)$  ;  $(40\bar{4}1)$  ;  $(10\bar{1}0)$ .

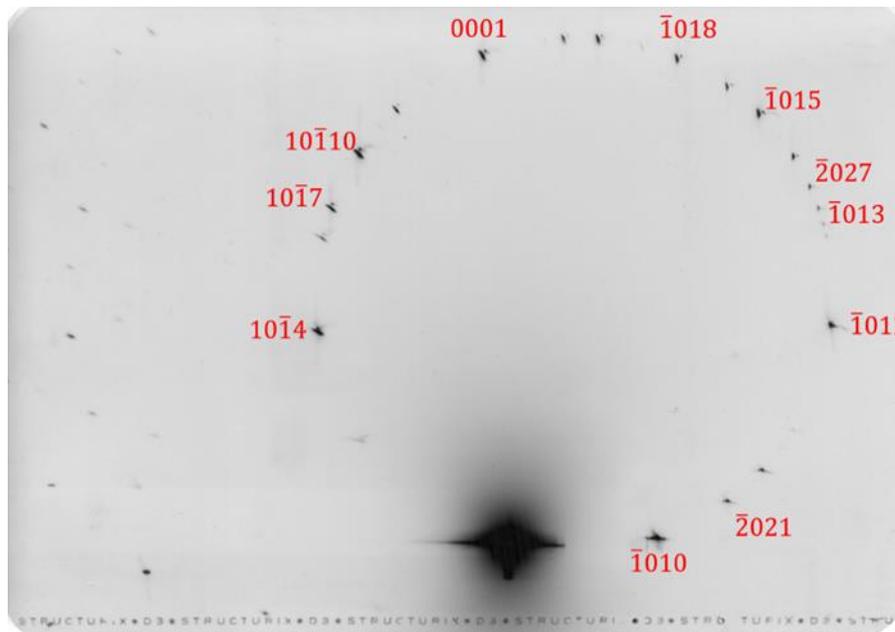


Figure IV-13 : Indexation des taches de diffraction.

Après comparaison, en cherchant à positionner l'axe (0001) près de la verticale du faisceau incident, l'indexation présentée en Figure IV-13 est proposée. Les angles calculés entre les taches de diffractions ainsi que les angles entre les plans cristallins sont présentés dans le Tableau IV-3. Les cristaux seront tous positionnés de la même façon, puis les films comparés à celui-ci à l'aide des intensités diffractées afin d'indexer les taches.

Plan	Angle mesuré avec la tache (0001)	Angle calculé avec le plan basal
$(10\bar{1}10)$	18 °	17,5 °
$(10\bar{1}7)$	24 °	24,3 °
$(10\bar{1}4)$	38 °	38,3 °
$(\bar{1}010)$	90 °	90,0 °
$(\bar{2}021)$	81 °	81,0 °
$(\bar{1}012)$	58 °	57,7 °
$(\bar{1}013)$	47 °	46,5 °
$(\bar{2}027)$	42 °	42,1 °
$(\bar{1}015)$	33 °	32,3 °
$(\bar{1}018)$	22 °	21,5 °

Tableau IV-3 : Angles mesurés et calculés entre les plans cristallins, permettant l'indexation des clichés de diffraction.

#### IV.4.1.2 Réalisation des clichés

En topographie, les taches de diffraction ont la même dimension que le faisceau incident. Nous avons choisi, pour chaque échantillon de réaliser les clichés avec deux dimensions de faisceau, afin d'obtenir des images en projection et en section. Un faisceau de 8 mm de hauteur par 35 mm de largeur est utilisé pour réaliser les projections, tandis que la hauteur du faisceau est réduite à 50  $\mu\text{m}$  pour les sections. Comme schématisé sur la Figure IV-14, cette seconde géométrie de faisceau permet d'imager seulement une tranche virtuelle de l'échantillon, et ainsi de constater si des différences existent dans l'épaisseur du cristal. Pour les échantillons dont l'épaisseur est inférieure au millimètre, plusieurs sections peuvent être imagées simultanément en divisant le faisceau en tranches. Une plaque d'or dans laquelle des fentes de 10  $\mu\text{m}$  de large ont été usinées tous les 200  $\mu\text{m}$  est utilisée pour diviser le faisceau incident entre la source et l'échantillon. Pour les échantillons plus épais que le millimètre, les images des sections se superposeraient et rendraient le cliché illisible. Dans ce cas, une fente unique de 50  $\mu\text{m}$  est alors utilisée.

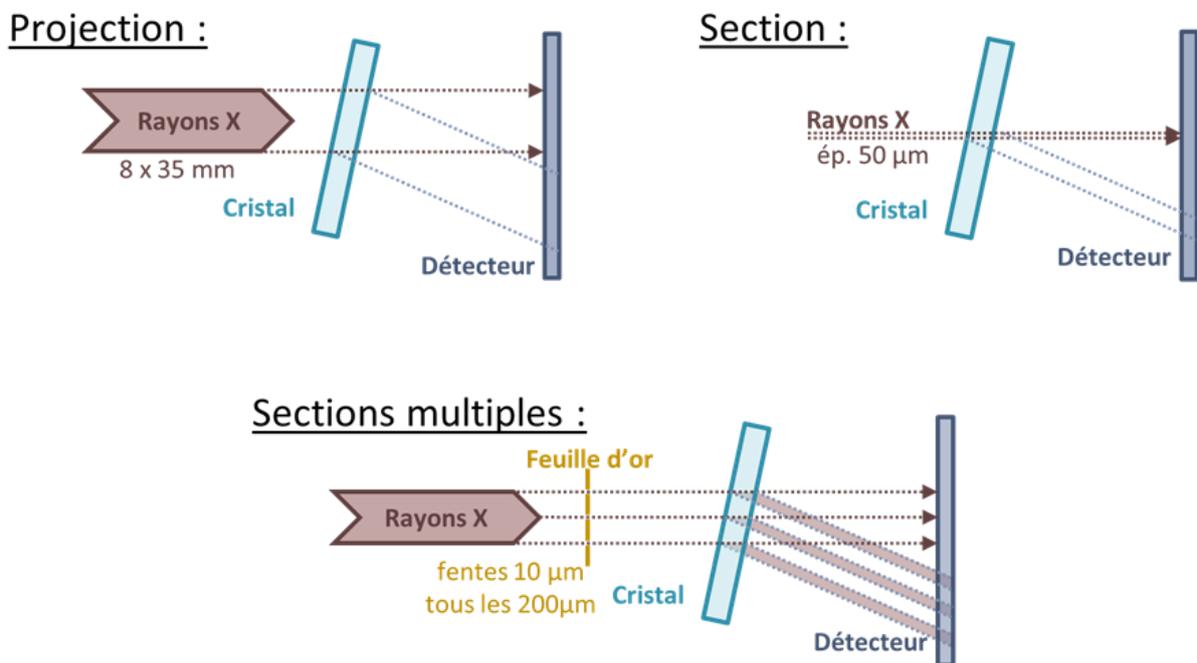


Figure IV-14 : Schéma explicatif de la dimension du faisceau en topographie.

La diffraction permet d'imager les défauts en présence dans les plans cristallins. En effet, la présence d'un défaut crée une distorsion locale des plans cristallins, qui impacte la distance inter réticulaire, et modifie ainsi le contraste sur le cliché final. Les défauts plus importants, qui engendrent des désorientations dans le cristal (tels que des fortes concentrations de dislocations, voire des joints de grains), vont impacter l'angle de diffraction. La Figure IV-15 schématise les figures de diffraction obtenues avec des cristaux plus ou moins désorientés.

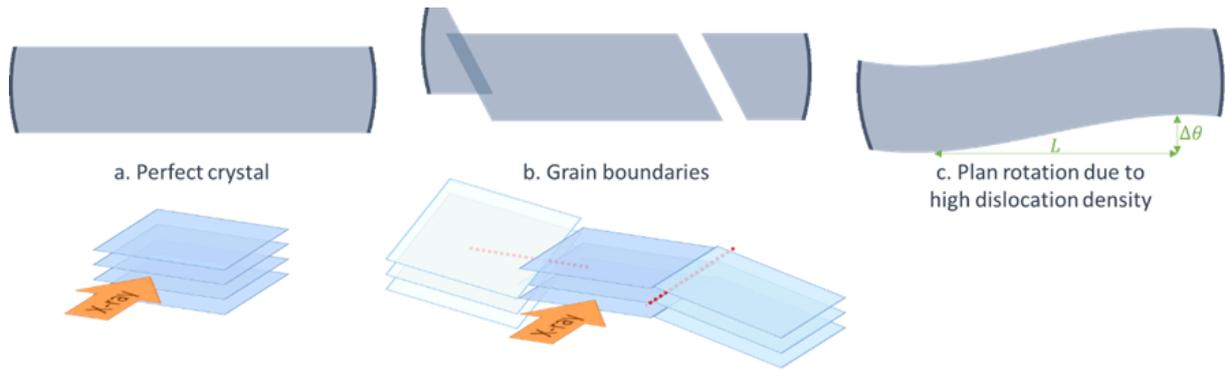


Figure IV-15 : Schéma de figures de diffraction de cristaux.  
 a : cristal parfait – b : présence de joints de grains – c : rotations des plans cristallins.

À gauche, l'image d'un cristal parfait correspond à un rectangle de la taille du faisceau incident, sans contraste particulier. Des cristaux présentant une concentration homogène de défaut, sans désorientation particulière peuvent également mener à ce type d'image.

Au centre de la Figure IV-15, l'image d'un cristal présentant deux joints de grains avec des axes de désorientations orthogonaux. Les plans cristallins diffractant dans des grains voisins ont des angles différents par rapport au faisceau incident, et ne diffractent donc pas dans les mêmes directions. Cette observation est possible grâce à l'utilisation d'un faisceau polychromatique, ainsi quel que soit l'angle entre le plan cristallin et le faisceau incident, la longueur d'onde permettant la diffraction est disponible dans le faisceau. Bien entendu seuls les joints de grains faiblement désorientés peuvent être observés de la sorte : de quelques degrés au maximum. Au-delà, les taches de diffractions des différents grains sont trop éloignées pour que le cliché reste lisible. Sur la droite de l'échantillon, la tache de diffraction s'est décalée horizontalement, ce qui correspond à une rotation des plans cristallin autour d'un axe parallèle au faisceau incident. Tandis que sur la gauche de l'échantillon, la tache de diffraction s'est décalée verticalement, correspondant à une rotation autour d'un axe horizontal perpendiculaire au faisceau incident. Enfin, les rotations des plans autour d'axes verticaux, ne sont pas visibles en topographie, car elles n'impactent ni l'angle, ni la direction de diffraction. Cependant, l'observation de plusieurs taches de diffraction sur un même cliché permet d'estimer les désorientations dans toutes les directions. En effet, seules les rotations autour de la normale d'un plan diffractant sont masquées. Comme l'a montré le Tableau IV-3, des plans orthogonaux diffractent, permettant de visualiser toutes les désorientations. Il est essentiel d'analyser plusieurs clichés de diffraction pour un même échantillon, car chacun présente des défauts en extinction. La condition d'extinction pour les dislocations est  $\vec{b} \cdot \vec{g} = 0$ . Elles ne sont donc pas forcément toutes visibles sur une seule tache de diffraction.

Enfin, la figure de diffraction à droite de la Figure IV-15 est celle d'un cristal pour lequel de nombreuses dislocations entraînent une rotation des plans cristallins. La déformation de la tache de diffraction permet de calculer l'angle de rotation des plans cristallins, et donc la densité de dislocations géométriquement nécessaires pour obtenir cette rotation.

L'observation d'un joint de grains en topographie permet de calculer sa désorientation en mesurant la distance entre les tâches. Il faut toutefois tenir compte

de la distorsion parallèle au vecteur de diffraction  $\vec{h}$  qui apparaît sur le film, schématisée en Figure IV-16. Lorsque la normale d'une famille de plan est désaxée dans un cône de demi-angle  $\alpha$ , la tache de diffraction associée est une ellipse dont le demi-petit axe, perpendiculaire à  $\vec{h}$  est de  $2a \sin \theta_B$ , et le demi-grand axe, parallèle à  $\vec{h}$  est de  $2a$ . La dimension de l'ellipse dépend uniquement de l'angle du cône dans lequel se situe la normale au plan diffractant, et la distance entre l'échantillon et le film. Le facteur  $a$  est calculé ainsi :  $\tan 2\alpha = \frac{a}{d}$ . Dans les calculs suivants, les angles de désorientations étant inférieurs au degré, la tangente est approximée linéairement, nous utiliserons donc  $\alpha \approx \frac{a \text{ (mm)}}{2 \times 300}$ . La distorsion parallèle au vecteur de diffraction est également responsable des phénomènes d'astérisme qui sont visibles lorsque de fortes contraintes locales sont présentes dans le cristal. Il se manifeste par des filaments dans la direction du vecteur de diffraction dont un exemple est présenté sur la Figure IV-16.

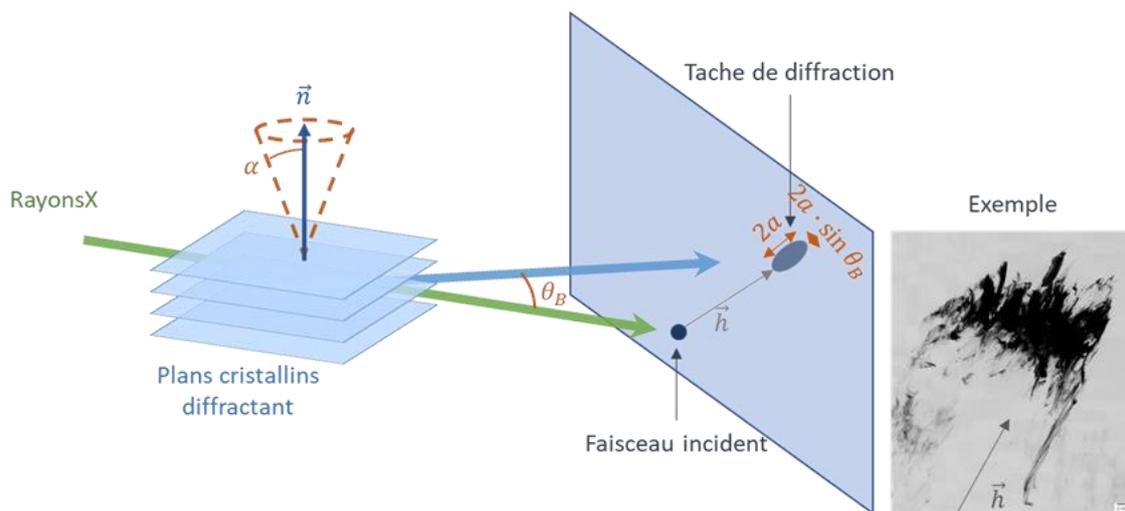


Figure IV-16 : Schéma explicatif de l'astérisme, et photographie d'un film dont l'échantillon est fortement désorienté.

De la même manière, les désorientations internes aux grains peuvent être calculées. En mesurant la rotation des plans cristallins,  $\Delta\theta$ , et la longueur sur laquelle elle a lieu,  $L$ , la densité de dislocations géométriquement nécessaire peut en être déduite :  $\rho_{DGN} = \frac{\Delta\theta}{\|\vec{b}\| \cdot L}$ . Pour ce calcul, la norme du vecteur de Burgers choisi est le paramètre de maille  $a = 4,76 \text{ \AA}$ . C'est la valeur pour un système de glissement prismatique ou basal, qui sont les deux plus facilement activés.

#### IV.4.2 Étude de cristaux Kyropoulos

Bien que les cristaux Kyropoulos ne soient pas l'objet de cette thèse, ils sont tout de même pris comme référence en termes de qualité cristalline. Ce sont chez RSA ceux présentant la plus faible densité de dislocations [Sen 2018], comme nous l'avons déjà mis en évidence par attaque chimique [Giroud 2018]. Deux cristaux Kyropoulos ont été observés, l'un dont la surface correspond au plan basal, et l'autre à un plan prismatique  $\alpha$ . Des images des taches de diffraction des deux échantillons sont présentées sur la Figure IV-17. L'indexation des plans cristallins s'est faite par comparaison avec le cliché de la Figure IV-13 pour l'échantillon  $\alpha$ -plan, tandis que pour le cristal c-plan, seules les tâches des plans prismatiques ont pu être indexées, sans pouvoir distinguer chaque plan diffractant.

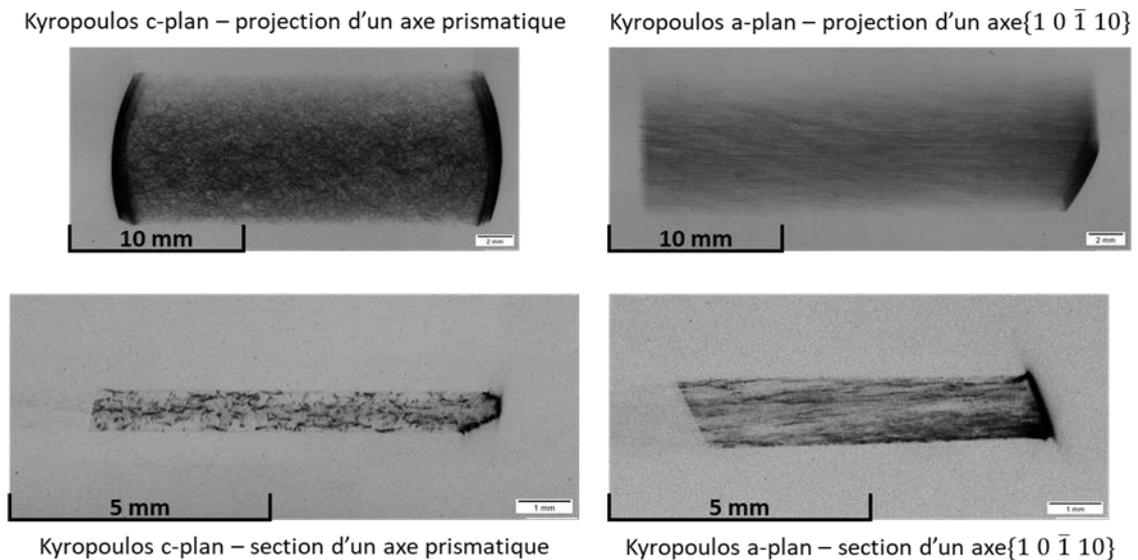


Figure IV-17 : Taches de diffractions des cristaux Kyropoulos.

Sur ces clichés, les dislocations sont visibles individuellement. Dans l'échantillon  $\alpha$ -plan, à droite sur la figure, elles apparaissent horizontales, aussi bien en section qu'en projection. Lors de l'expérience, le plan horizontal dans cet échantillon était le plan basal, dans lequel se situent probablement les dislocations.

Cette hypothèse est confirmée par les images de l'échantillon c-plan, à gauche sur la figure, dont la projection permet d'observer l'organisation en cellules des dislocations. Pour ce second échantillon, les dislocations se situent bien dans le plan orthogonal au faisceau de rayons X : le plan basal. La section obtenue de ce cristal permet d'estimer sa densité de dislocations, car l'intersection entre la ligne de dislocation et la tranche virtuelle imagée est un point. Environ 140 dislocations apparaissent sur cette image, pour une tranche de cristal de 8 mm de large par son épaisseur de 2,1 mm. La densité de dislocations est donc de l'ordre de  $8 \cdot 10^6 \text{ m}^{-2}$ , cohérente avec la mesure par attaque chimique.

Sur ces clichés nous pouvons également observer l'endommagement des cristaux sur le contour usiné, qui présente de l'astérisme. Les sections montrent que les surfaces polies ne présentent en revanche aucune contrainte résiduelle, ce qui prouve l'efficacité du polissage mécano-chimique pour supprimer les contraintes de surface.

### IV.4.3 Étude de cristaux Verneuil

#### IV.4.3.1 Mise au point de la méthode

La topographie en lumière blanche est particulièrement adaptée aux saphirs obtenus par le procédé Verneuil, car elle permet de mesurer les désorientations dans ces cristaux. Des échantillons prélevés au hasard dans la production ont permis de mettre au point la méthode de mesure. Les trois cristaux ont été choisis pour leurs différences de structure, identifiées grâce aux photographies en polarisation croisée, présentées en Figure IV-18.

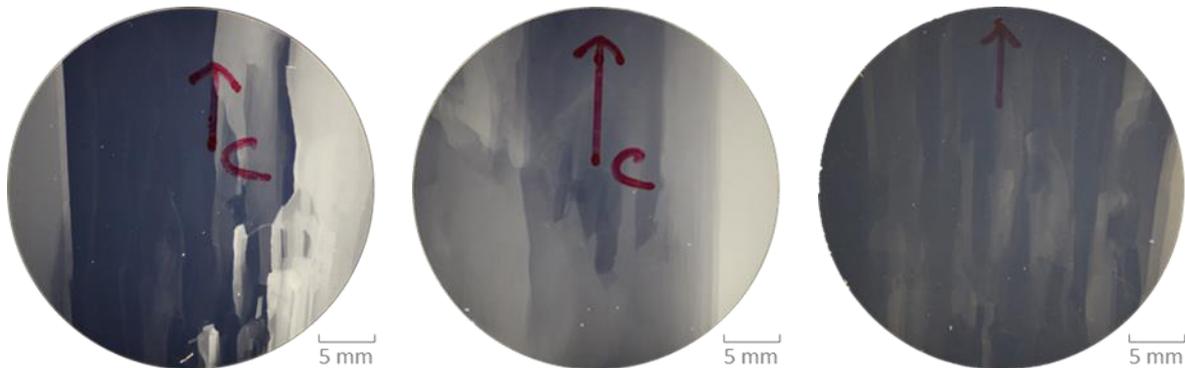


Figure IV-18 : Photographies en polarisation croisée des trois glaces utilisées pour la mise au point du protocole de mesure. Numérotées 1 à 3 de gauche à droite.

Comme présenté sur la Figure IV-15, les grains visibles en polarisation croisée diffractent dans des directions différentes, les grains sont donc clairement séparés sur les films obtenus, comme en témoignent les exemples présentés en Figure IV-19.

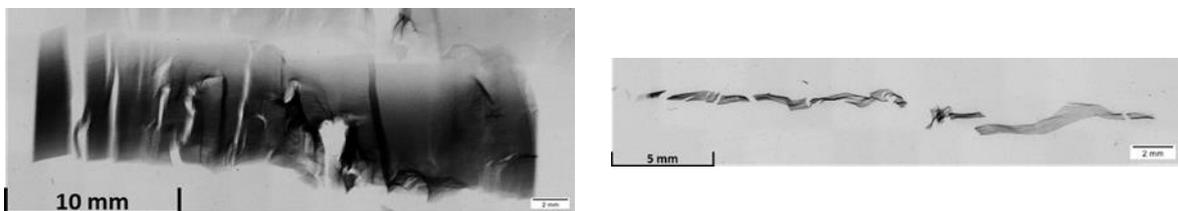


Figure IV-19 : Images en projection (à gauche) et en section (à droite) du plan  $(10\bar{1}7)$  de l'échantillon n°2.

Les images en section facilitent les mesures de désorientations, car les distances entre les grains sont plus facilement identifiables que sur les projections. Ce sont donc les sections qui sont utilisées pour mesurer à la fois les désorientations  $\theta$  aux joints de grains, et les densités de dislocations géométriquement nécessaires aux rotations des plans cristallins. La Figure IV-20 présente les désorientations et densités de dislocations maximales mesurées, ainsi que les images de diffraction associées à chacun des échantillons. Seules les mesures maximales sont présentées, car les valeurs les plus basses sont liées au seuil de détection qui est arbitraire, étant lié au relevé visuel des valeurs.

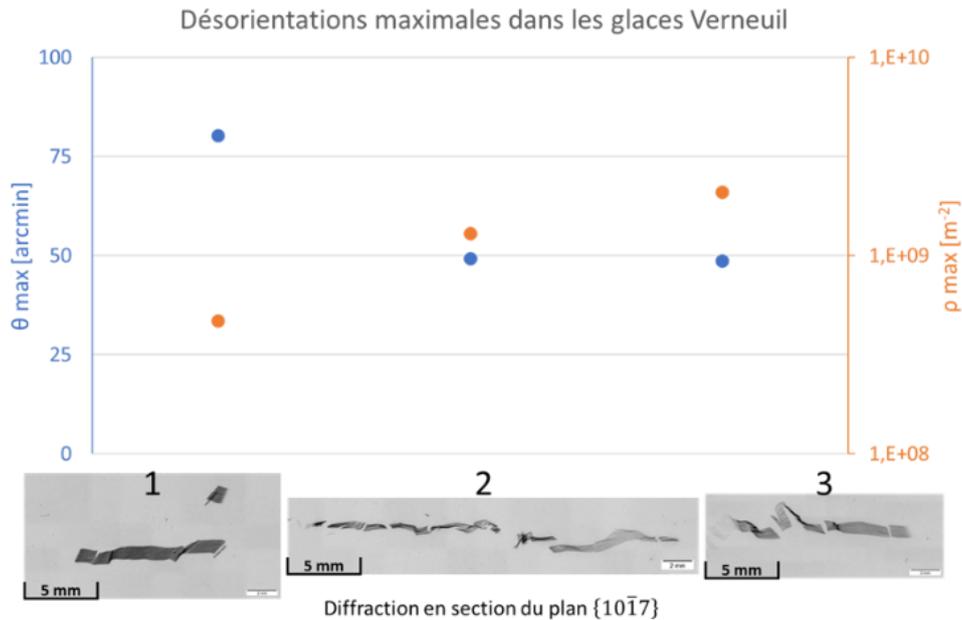


Figure IV-20 : Mise en évidence des rotations de plan cristallins par les dislocations géométriquement nécessaires et des désorientations aux joints de grains.

L'étude de ces trois échantillons met en évidence le lien entre les distorsions des plans cristallins et les désorientations aux joints de grains. En effet, l'échantillon n°1 qui présente un joint de grain très désorienté, a des plans cristallins peu distordus. Tandis que les deux autres cristaux présentent moins de désorientations aux joints de grains, mais de fortes densités de dislocations géométriquement nécessaires. Pour comprendre l'origine de cette différence, l'étude est à nouveau réalisée sur des cristaux dont les conditions de croissance sont clairement identifiées.

#### IV.4.3.2 Résultats du plan d'essai

Les mêmes mesures sont donc réalisées sur des échantillons Verneuil du plan d'essai, dont les conditions de croissance sont connues. Lors de cette campagne de mesure, plusieurs tranches virtuelles de cristaux ont été imagées. Pour cela, une feuille d'or dans laquelle des fentes de 10  $\mu m$  ont été réalisées tous les 200  $\mu m$  a permis de diviser le faisceau. Ainsi plusieurs sections pour un même échantillon ont pu être reconstruites. La Figure IV-21 en est un exemple, sur laquelle deux sections ont été suivies, marquées en orange et magenta.



Figure IV-21 : Image en topographie du plan  $(\bar{1}018)$  de l'échantillon Verneuil en début de cycle isolant, tête de boule et vitesse de cristallisation lente. Deux sections ont été suivies, ici en couleurs.

La Figure IV-22 présente les mesures de densités maximales de dislocations géométriquement nécessaires (GN) en bleu sur l'échelle de droite, et toutes les désorientations aux joints de grains sous forme de diagramme en boîte. Ainsi les valeurs extrêmes ainsi que les quartiles et la médiane de chaque échantillon sont visuellement représentés ; la moyenne est également représentée par une croix rouge.

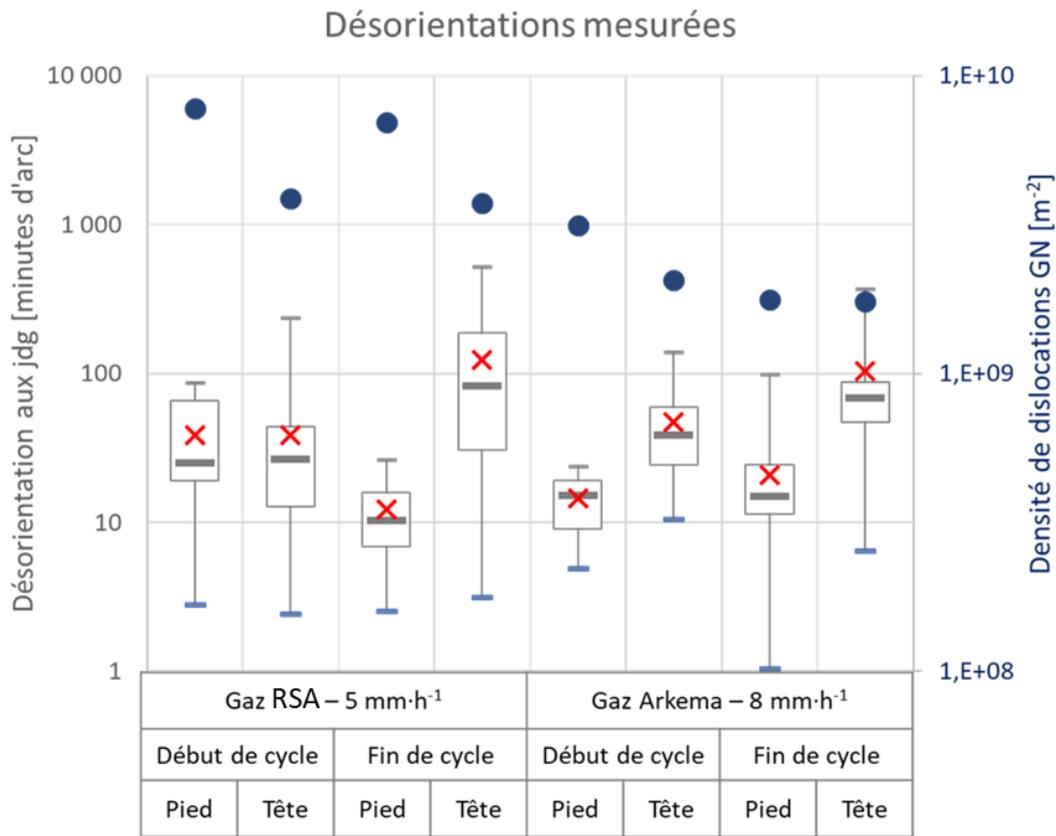


Figure IV-22 : Désorientations mesurées dans les cristaux Verneuil.

Ces résultats viennent approfondir les conclusions des photographies en polarisation croisées de la Figure IV-1 : les cristaux en tête de boule ont des joints de grains plus désorientés que ceux en pied de boule. En effet, plus de 140 minutes d'arc sont relevés pour les échantillons en fin de cristallisation, alors qu'aucun des échantillons de pied ne présente plus de 100 minutes d'arc de désorientation. Comme constaté lors de la mise au point de cette méthode, la densité de dislocations géométriquement nécessaires présente la tendance inverse, elle est plus élevée en pied qu'en tête de boule. Ce constat est particulièrement visible en observant chaque couple d'échantillons élaborés avec la même qualité de gaz, vitesse de croissance, et état de vieillissement des isolants. Seule la densité de dislocations mesurée en fin de cycle isolant pour la cristallisation à 8 mm·h<sup>-1</sup> ne varie pas en fonction de la position de l'échantillon dans le cristal.

Nous remarquons également que les cristaux cristallisés plus lentement avec des gaz RSA, ont globalement une densité de dislocations plus importante que les autres. En revanche, les désorientations aux joints de grains semblent équivalentes. Enfin, entre le début et la fin du cycle de vie des réfractaires, les désorientations mesurées aux joints de grains sont légèrement plus importantes, tandis que les densités de dislocations décroissent légèrement.

#### IV.4.4 Étude de cristaux EFG

Pour les saphirs EFG, la topographie en lumière blanche met principalement en évidence la qualité homogène des cristaux. En effet, sur la trentaine de films réalisés pour les treize échantillons étudiés, la grande majorité des clichés ne permettent pas d'identifier de défauts particuliers ; comme en témoigne celui présenté en Figure IV-23.



Figure IV-23 : Projection du plan  $(\bar{1}012)$  d'un cristal EFG.

Comme pour les cristaux Verneuil, des images en section ont été réalisées. La visualisation d'une tranche virtuelle du cristal peut généralement permettre d'identifier des défauts masqués lors de l'imagerie en projection. La plupart des échantillons EFG observés ont une épaisseur de 7 mm, une seule section est donc réalisable pour ne pas superposer les clichés. Malheureusement, la fente utilisée lors de cette expérience était poussiéreuse, venant perturber le faisceau, et rendant les images inexploitable, comme en témoigne la Figure IV-24. L'analyse des résultats n'ayant été possible qu'après la fermeture du synchrotron, il n'a pas été possible de réaliser ces clichés à nouveau dans le cadre de cette thèse.

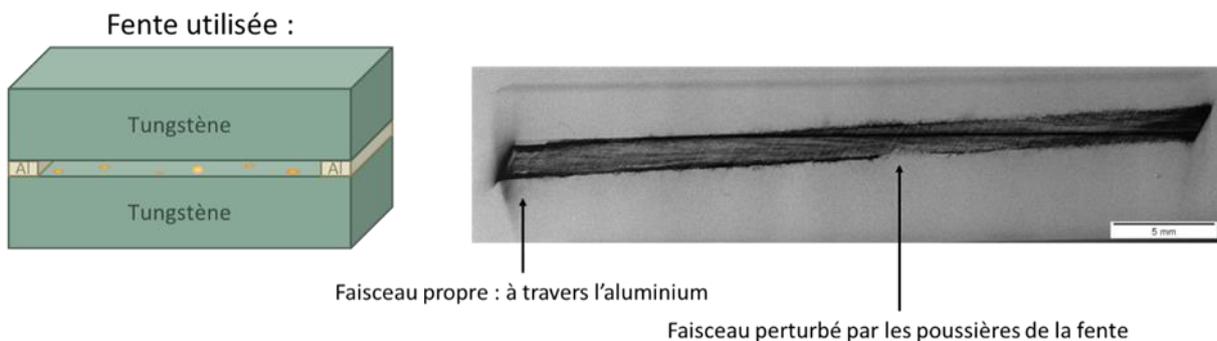


Figure IV-24 : Exemple de topographie en section du plan  $(\bar{1}015)$  sur glace épaisse.

Deux échantillons se démarquent tout de même et présentent des contrastes dans les images obtenues en projection. Tous deux ont été prélevés en début de cristallisation sur la filière intérieure de deux tirages, l'un dans le four n°7 et l'autre dans le four n°4 de taille plus modeste. Leurs projections des plans  $(10\bar{1}4)$  sont présentées en Figure IV-25. L'échantillon issu du four n°4, dont l'image est présentée à droite montre deux joints de grains qui n'ont pas été identifiés lors des contrôles qualité. En sortie de production, c'est par polarisation croisée que l'absence de joints de grains est vérifiée. Cette technique permet de détecter les fortes désorientations, supérieures au dixième de degré. La désorientation entre les deux domaines de ce cristal est donc inférieure. Cette désorientation ne se retrouve pas sur l'échantillon prélevé en fin de cristallisation de la même plaque ; car la désorientation se situe probablement en

dehors de la zone imagée. L'axe de croissance est horizontal sur les clichés effectués, nous n'observons que 8 mm sur la largeur de la plaque, soit seulement 20 %.

Sur l'image de gauche, des dislocations sont visibles individuellement dans le cristal prélevé dans le four n°7. Étant donné la forte épaisseur de l'échantillon, la densité de dislocations est relativement faible car elles ne sont pas superposées par la projection. Des plans de glissement sont d'ailleurs visibles, dans lesquels la densité de dislocations est trop importante pour pouvoir les discerner. En revanche, en dehors de ces plans de glissement la densité apparaît très faible ; probablement inférieure à celle du cristal Kyropoulos observé en Figure IV-17. Ce résultat vient contredire ceux d'attaque chimiques qui indiquent une densité de dislocations de l'ordre de  $10^8 \text{ m}^{-2}$  pour un échantillon prélevé sur le même cristal à seulement quelques centimètres d'écart. Nous écartons l'hypothèse de nombreuses dislocations éteintes sur ce cliché, car les autres taches de diffractions de ce cristal montrent également une excellente qualité cristalline, et les défauts ne peuvent être en extinction sur plusieurs taches.

Des petits défauts volumiques (inclusions ou microbulles) sont également visibles sous forme de points. La topographie n'est pas suffisante pour trancher sur leur nature, ce peut être des inclusions, des défauts de surface liés au polissage, ou encore l'intersection des dislocations avec la surface de l'échantillon.

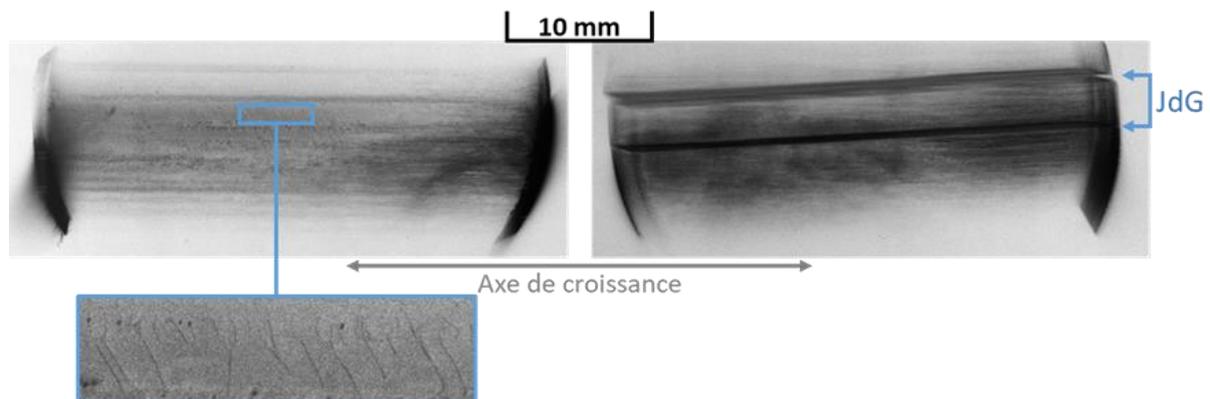


Figure IV-25 : Images en projections des plans  $(10\bar{1}4)$  des échantillons prélevés en début de cristallisation de la filière intérieure des tirages des fours 4 (à droite) et 7 (à gauche).

Pour approfondir la compréhension des défauts de structure des cristaux EFG, une seconde technique d'imagerie à l'ESRF est utilisée : la Rocking Curve Imaging. Elle présente l'avantage de quantifier les désorientations des cristaux de manière beaucoup plus précise.

## IV.5 Rocking Curve Imaging

### IV.5.1 Principe de la technique

La technique de rocking curve consiste à éclairer un échantillon cristallin avec un faisceau monochromatique (20 keV) tout en enregistrant l'intensité diffractée. Celle-ci est mesurée pour différents angles de rotation  $\omega$  de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au faisceau incident, comme représenté sur la Figure IV-27. Les photons diffractés sont collectés à l'aide d'une caméra équipée d'un capteur CCD composée de  $2048 \times 2048$  pixels. Un jeu de lentilles permet différents champs de vue sur l'échantillon. Nous en utiliserons deux : une image de  $1,5 \times 1,5$  mm, associée à une taille de pixel de  $750 \times 750$  nm ; et une plus large, de l'ordre de  $10,2 \times 10,2$  mm pour laquelle un pixel équivaut alors à  $5 \times 5$   $\mu\text{m}$ . Le montage de l'expérience visible sur la Figure IV-26, permet d'observer un échantillon positionné pour l'expérience. Il est incliné d'un angle  $\theta_B$  sur la platine motorisée, et le détecteur est à la position  $2\theta_B$ .



Figure IV-26: Photographie de l'expérience de Rocking Curve Imaging.

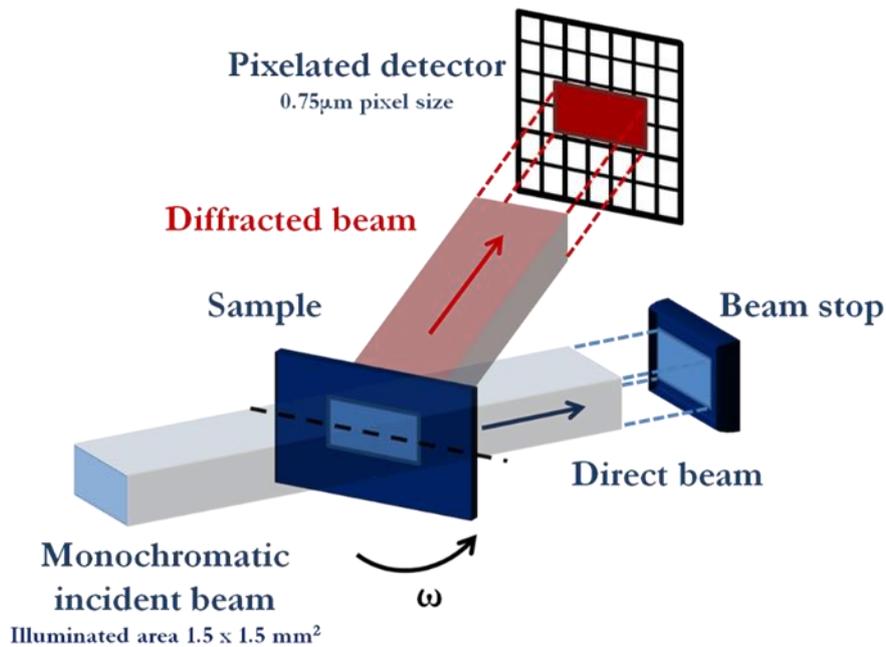


Figure IV-27 : Schéma de principe de la Rocking Curve Imaging [image ESRF].

L'utilisation d'un détecteur pixélisé, permet à la fois d'obtenir des images de topographie en tout point de la rocking curve, mais aussi de mesurer une courbe de diffraction par pixel du détecteur, et donc par voxel dans l'échantillon. Le voxel correspond à l'intersection entre le volume de l'échantillon éclairé par le faisceau incident et la projection d'un pixel selon l'axe du faisceau diffracté. Le zoom présenté en Figure IV-28 illustre cette définition du voxel. Les dimensions de voxels en fonction de la configuration de l'expérience sont indiquées dans le Tableau IV-4, pour les expériences en projection et celles en section. Pour les sections, l'épaisseur du faisceau de rayons X est de 50  $\mu\text{m}$  lorsqu'une seule fente est imagée sur le petit détecteur ; et de 10  $\mu\text{m}$  pour les sections multiples avec le grand détecteur.

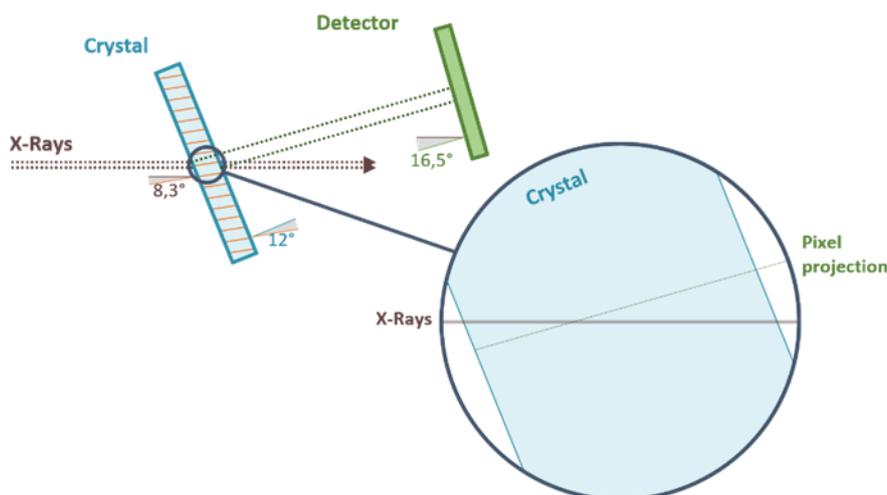


Figure IV-28 : Schéma expérimental de la rocking curve imaging.

Ce schéma illustre également le positionnement réel des échantillons lors de la diffraction du plan (0006). Ces plans sont désorientés de 12° par rapport à la normale à l'échantillon, et diffractent pour un angle de 8,23° pour l'énergie de faisceau choisie : 20keV.

	Projection	Section
Petit détecteur [1,5×1,5 mm]	1 120 $\mu\text{m}^3$	27 $\mu\text{m}^3$
Grand détecteur [10,2×10,2 mm]	24 920 $\mu\text{m}^3$	240 $\mu\text{m}^3$

Tableau IV-4 : Dimensions de voxels pour les différentes configurations d'expériences.

À partir des courbes associées à chaque pixel, des cartographies peuvent être réalisées, en choisissant un des trois paramètres à mettre en avant, comme schématisé sur la Figure IV-29. L'intensité intégrée sous la courbe se rapproche des résultats de topographie, en indiquant la quantité de faisceau diffracté. La largeur à mi-hauteur (FWHM), reflète les distorsions locales, et contrairement à l'intensité intégrée, elle ne dépend que de l'échantillon et non de l'intensité du faisceau incident ou du temps d'exposition. Enfin la position du pic indique les désorientations du cristal. Celle-ci doit être corrigée en post-traitement, car elle mesure également la légère variation de longueur d'onde en sortie du monochromateur.

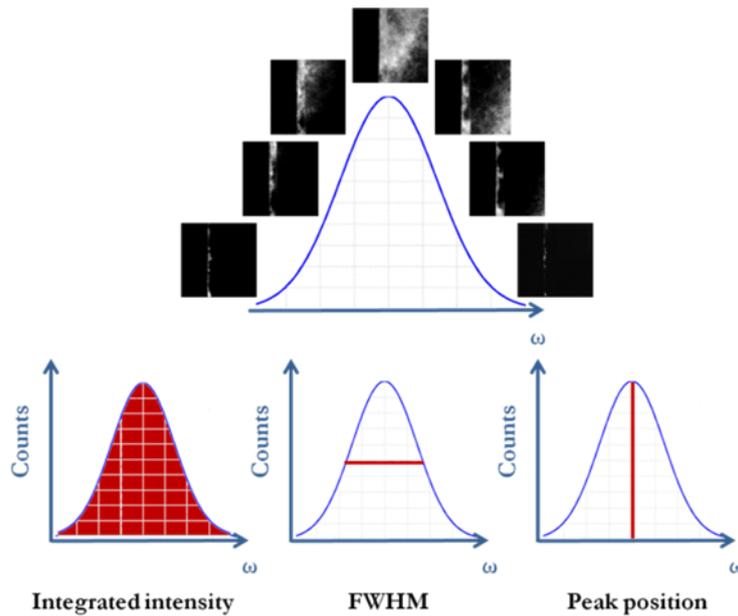


Figure IV-29 : Exemples de résultats de rocking curve [image ESRF].

Les topographies issues de la rocking curve sur la Figure IV-29 montrent qu'au sommet de la courbe, la totalité du cristal diffracte, tandis qu'aux pieds de la courbe, seuls quelques pixels reçoivent des photons. En effet, la rocking curve théorique avec faisceau, montage et cristal parfaits, correspondrait à un pic très étroit, dont la largeur angulaire, de l'ordre de la seconde d'arc, est connue sous le nom de "largeur de Darwin". Or les défauts cristallins diffractent sur une plus large plage angulaire, puisque le cristal est déformé localement. Ainsi, les topographies obtenues en weak beam, c'est à dire lorsque le cristal diffracte à peine permettent d'identifier les voxels de l'échantillon possédant les plus grandes distorsions du réseau cristallin.

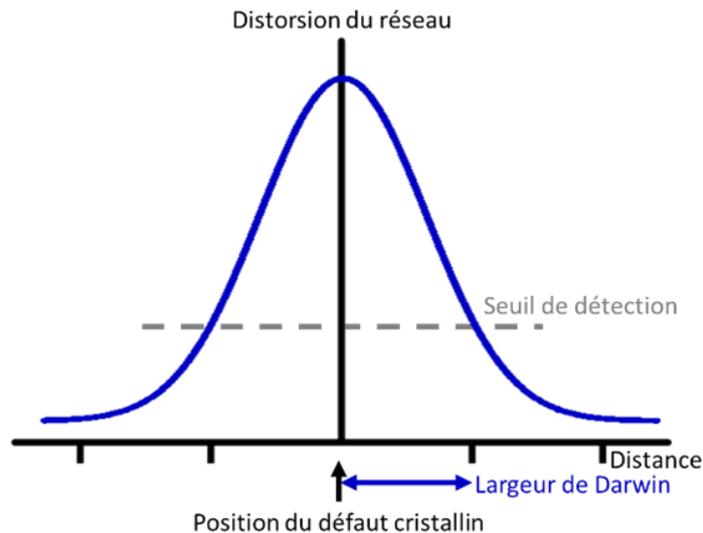


Figure IV-30 : Schéma explicatif de la largeur de Darwin, et du seuil de détection.

La résolution de la technique dépend du plan cristallin observé, et est liée à la "largeur de Darwin". Ce paramètre est une propriété du cristal proportionnelle au facteur de diffraction  $F_{hkl}$ . Le seuil de détection, à partir duquel un défaut est visible, correspond à la distorsion du réseau situé à une largeur de Darwin du défaut cristallin, comme illustré sur la Figure IV-30.

## IV.5.2 Étude de cristaux EFG

### IV.5.2.1 Comparaison des détecteurs

Comme mentionné précédemment, les deux détecteurs ont été utilisés lors de l'étude des cristaux EFG. Les cristaux les plus épais, dont l'épaisseur est de 8 mm pendant la croissance ont été amincis à 1 mm d'épaisseur et observés avec le détecteur plus large. Il est ainsi possible d'utiliser le faisceau de fente, et imager plusieurs sections simultanément sans qu'elles ne se chevauchent. Les cristaux les plus fins du plan d'essai, dont l'épaisseur après polissage est de 2 mm ont été observés avec le petit détecteur. Étant donné leur forte épaisseur, seule une section est réalisable à la fois, afin de pouvoir l'étudier correctement il est préférable d'utiliser le plus petit des détecteurs à disposition. L'échantillon prélevé en début de cristallisation sur la filière intérieure d'un tirage de 3 mm d'épaisseur a été imagé avec les deux détecteurs, permettant de les comparer. La Figure IV-31 présente les cartographies de largeur à mi-hauteur obtenues par la diffraction au sixième ordre du plan (0001), appelée (0006), sur le même échantillon avec les deux détecteurs. Sur ces images, la direction verticale correspond à l'axe  $\vec{z}$ , et la direction horizontale à un axe  $\vec{m}$ .

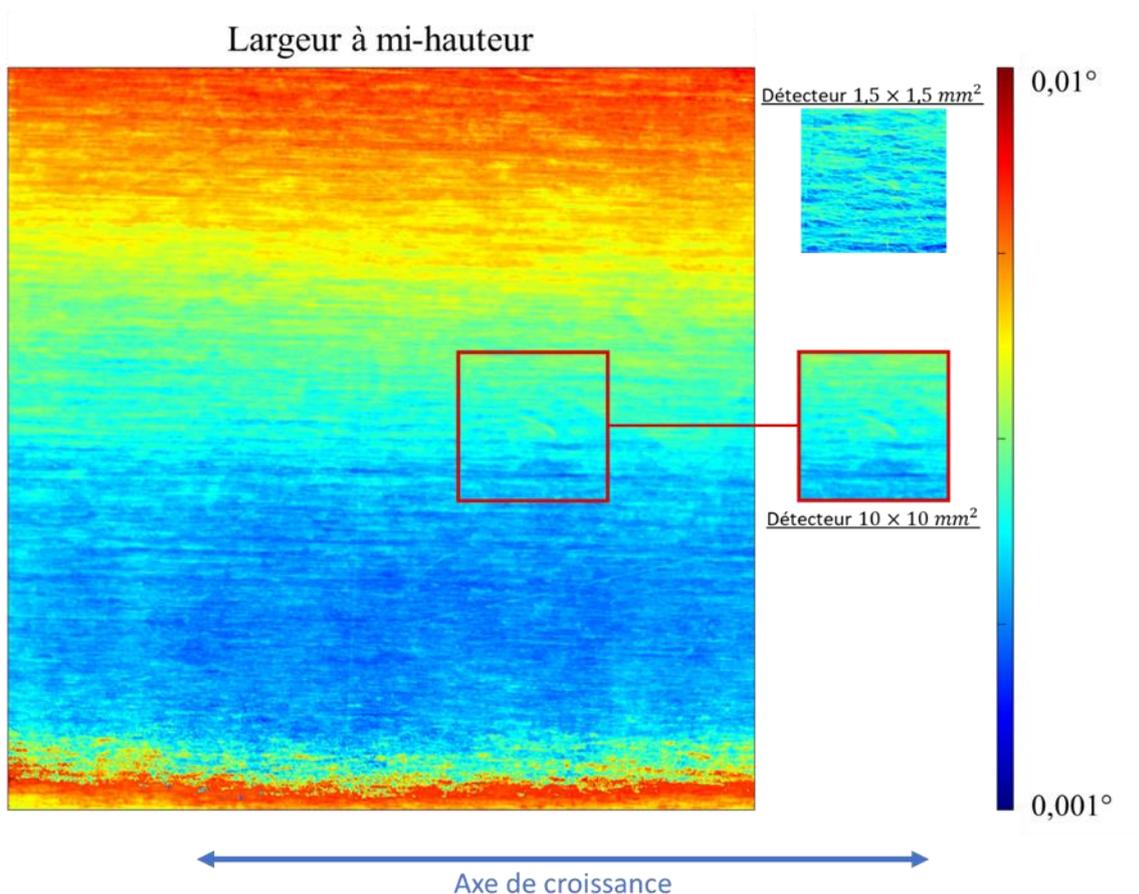


Figure IV-31 : Comparaison des cartographies de largeur à mi-hauteur obtenues par les détecteurs 10,2 × 10,2 mm et 1,5 × 1,5 mm.

La présence d'un défaut de surface sur la zone imagée avec le petit détecteur permet de facilement identifier sa position sur la cartographie plus large. Cette position est confirmée par les valeurs équivalentes de largeur à mi-hauteur. Une légère variation de largeur de pic est visible avec le grand détecteur, qui n'a pas été identifiée par le petit. Celle-ci est un artefact de mesure, lié au centrage du faisceau incident. La cartographie de l'intensité diffractée, en Figure IV-32, montre que la partie supérieure de l'image est éclairée avec l'intensité maximale du faisceau, tandis que la partie inférieure a été éclairée avec un faisceau moins intense, pouvant engendrer quelques artefacts sur les cartographies.

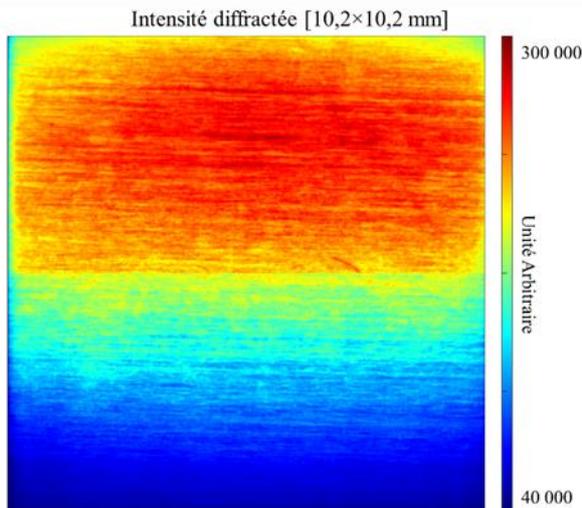


Figure IV-32 : Cartographie d'intensité intégrée avec le grand détecteur.

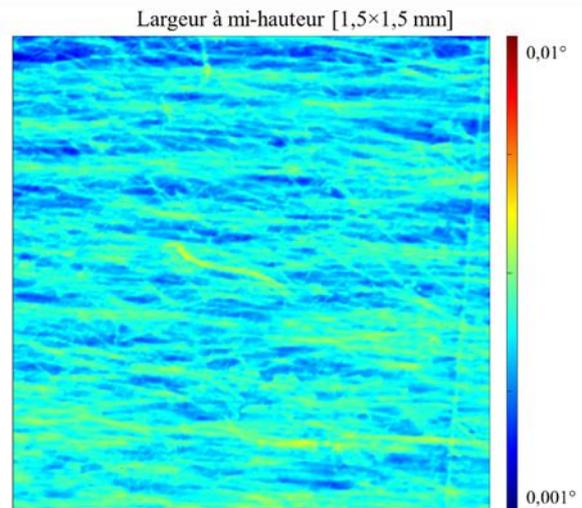


Figure IV-33 : cartographie de largeur à mi-hauteur avec le petit détecteur.

La Figure IV-33 est un agrandissement de la cartographie de largeur à mi-hauteur réalisée avec le petit détecteur, et présentée sur la Figure IV-31. D'une manière générale, l'intérêt du petit détecteur est de pouvoir visualiser les défauts cristallins individuellement. Ici, nous observons quelques défauts de surface, comme la rayure de polissage sur la droite, et une rayure courbée au centre de l'image. Des motifs horizontaux sont également visibles, qui peuvent correspondre à des plans de glissement. En comparaison, l'image obtenue avec le grand détecteur, en Figure IV-31 montre des bandes horizontales de qualités cristallines différentes. Deux zones sont visibles dans la partie supérieure de l'image, pour laquelle l'intensité du faisceau diffracté est constante. Les motifs horizontaux correspondant aux plans de glissement sont toujours visibles. Ce cristal n'a pas une qualité cristalline suffisante pour permettre de visualiser les défauts individuellement sur le petit détecteur, une plus large zone d'observation est donc à privilégier.

#### IV.5.2.2 Comparaison des plans cristallins

Le détecteur n'est pas le seul paramètre variable, l'orientation cristalline est également cruciale. Contrairement à la topographie, nous nous intéressons ici à la diffraction d'un unique plan cristallin. Les images déjà présentées correspondent à la diffraction (0006), première réflexion possible du plan basal. Pour ce plan nous pouvons également observer la diffraction (00012), qui diffracte pour un angle deux fois plus élevé. L'énergie de faisceau étant fixée à 20keV, les angles de diffraction correspondant sont :  $\theta_{(0006)} = 8,23^\circ$  et  $\theta_{(00012)} = 16,6^\circ$ . Nous pouvons également utiliser les plans prismatiques  $a$  diffractant à un angle de  $\theta_{\{11\bar{2}0\}} = 7,49^\circ$  ; les plans prismatiques  $m$  ne diffractent que pour les indices multiples de 3, soit à partir de la réflexion  $\{30\bar{3}0\}$  pour un angle de  $\theta_{\{30\bar{3}0\}} = 13,0^\circ$

#### Diffraction du plan basal

L'observation du plan basal peut donc se faire par la réflexion (0006) ou (00012). Les cartographies des largeurs à mi-hauteur des deux réflexions d'un même échantillon sont présentées en Figure IV-34. La présence d'un défaut de surface permet de confirmer la position équivalente du cristal lors des deux expériences.

L'image obtenue par la réflexion (00012) fait mieux apparaître les défauts. La largeur de Darwin, proportionnelle au facteur  $F_{hkl}$ , est plus faible pour la réflexion (00012), abaissant le seuil de détection. Les défauts observés sont donc également artificiellement élargis sur l'image.

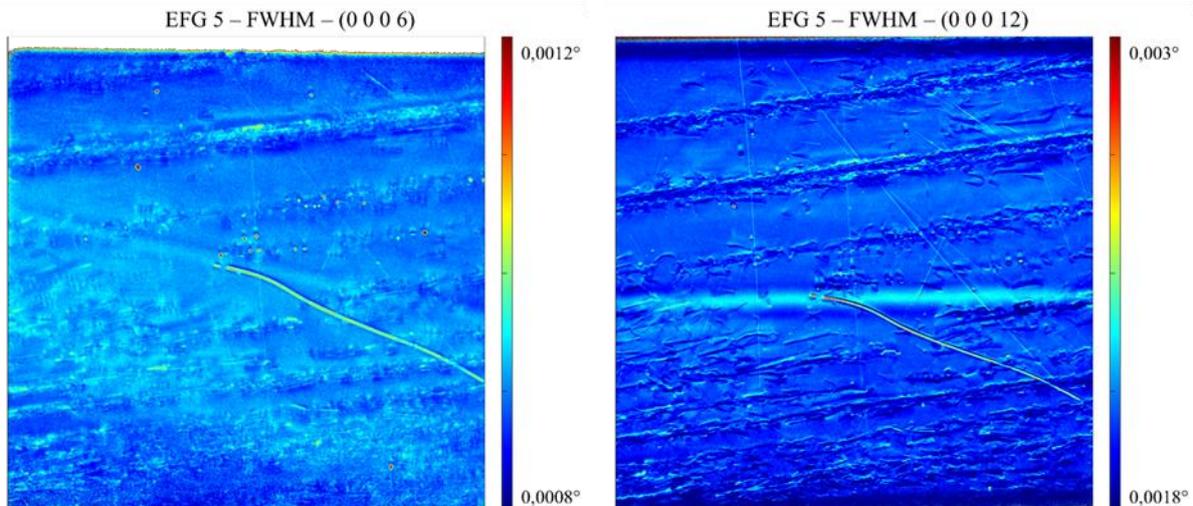


Figure IV-34 : Cartographies de largeur à mi-hauteur des plans (0006) à gauche et (00012) à droite, d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 7.

Nous avons privilégié l'étude de la réflexion (0006) permettant d'imager des sections suffisamment espacées ; contrairement à la réflexion (00012), pour laquelle des sections espacées de 200  $\mu\text{m}$  se confondent. En effet, l'angle de diffraction doit être inférieur à  $10^\circ$  pour que les images des tranches puissent se distinguer puisque  $\tan \theta = \text{largeur de l'image de la section} / \text{épaisseur de l'échantillon}$ .

### Diffraction des plans a et c

La diffraction d'un plan prismatique est également étudiée sur le même échantillon. La diffraction des plans  $\{11\bar{2}0\}$  est privilégiée par rapport aux plans  $\{30\bar{3}0\}$ , afin de pouvoir réaliser des images en section. La surface de l'échantillon correspond à un plan  $\{11\bar{2}0\}$ , pour en observer un autre nous devons donc incliner le cristal de  $30 - \theta_{\{11\bar{2}0\}} = 22,5^\circ$ . Les images présentées sont orientées de manière que le volume d'échantillon imagé reste le plus immobile possible. La diffraction du plan prismatique est donc présentée comme ayant lieu dans un plan horizontal ; comme schématisé sur la Figure IV-35.

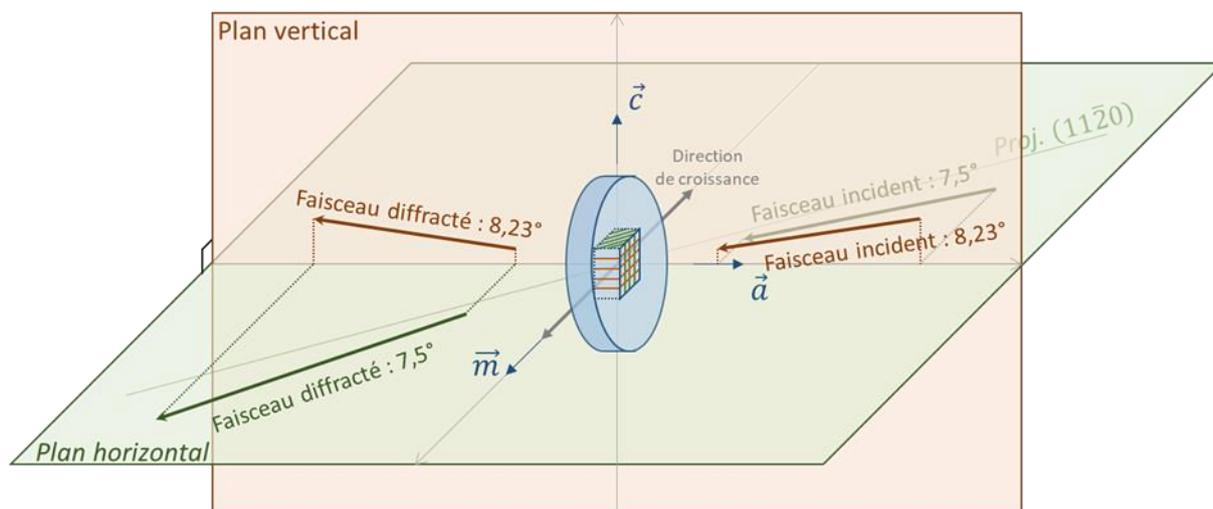


Figure IV-35 : Schéma représentant la diffraction des plans a et c dans le référentiel de l'échantillon.

Deux cristaux se sont distingués par la topographie en lumière blanche. L'un par la présence d'un joint de grains, et le second présentant un léger contraste. Ces deux échantillons ont été prélevés sur des plaques EFG de 8 mm d'épaisseur en début de cristallisation sur la filière intérieure. La seule différence au niveau de la traçabilité est le four de croissance : l'un provient du four 4 et l'autre du four 7.

### Début de cristallisation de la filière interne dans le Four 7

Les cartographies de largeurs à mi-hauteur correspondant aux deux plans cristallins pour le cristal issu du four 7 sont présentées sur la Figure IV-36, avec la même échelle de couleur. La diffraction du plan prismatique permet de visualiser les dislocations, en rouge, qui n'apparaissent pas individuellement lors de l'observation du plan basal. Les dislocations sont donc en conditions d'extinction lors de la diffraction du plan basal, ce qui signifie que le vecteur de Burgers associé est compris dans le plan basal. Les dislocations visibles lors de la diffraction du plan prismatique ont quant à elles un vecteur de Burgers en dehors de ce plan particulier.

Le regroupement des dislocations dans des plans de glissement permet d'identifier le système basal. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, c'est le système de glissement le plus facile à activer à haute température. Les vecteurs de Burgers des dislocations correspondent à des axes  $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ . Aucune de ces directions n'est confondue avec le plan diffractant, elles sont donc toutes visibles sur la cartographie de droite. Les dislocations éteintes sur ces deux images sont celles pour lesquelles le vecteur de Burgers est orienté dans une seule des trois directions  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ .

Le positionnement du faisceau incident et du détecteur ont permis d'imager une surface de 96 mm<sup>2</sup> sur laquelle 600 dislocations peuvent être comptées en dehors des deux plans de glissement. Dans ces plans, les dislocations ne sont plus visibles individuellement, et leur densité ne peut être qu'estimée. En comptant une quarantaine de dislocations dans le quart le moins dense du plan de glissement supérieur, en haut à gauche ; nous pouvons estimer que ce plan de glissement contient environ 200 dislocations. Le second plan de glissement, plus dense en dislocations, en contient probablement de l'ordre de 300. La densité de dislocations estimée pour cet échantillon est donc de l'ordre de  $1,1 \cdot 10^7 m^{-2}$ . Nous trouvons un ordre de grandeur d'écart par rapport aux résultats d'attaque chimique ; cependant cette valeur semble plus cohérente avec l'observation en topographie en lumière blanche.

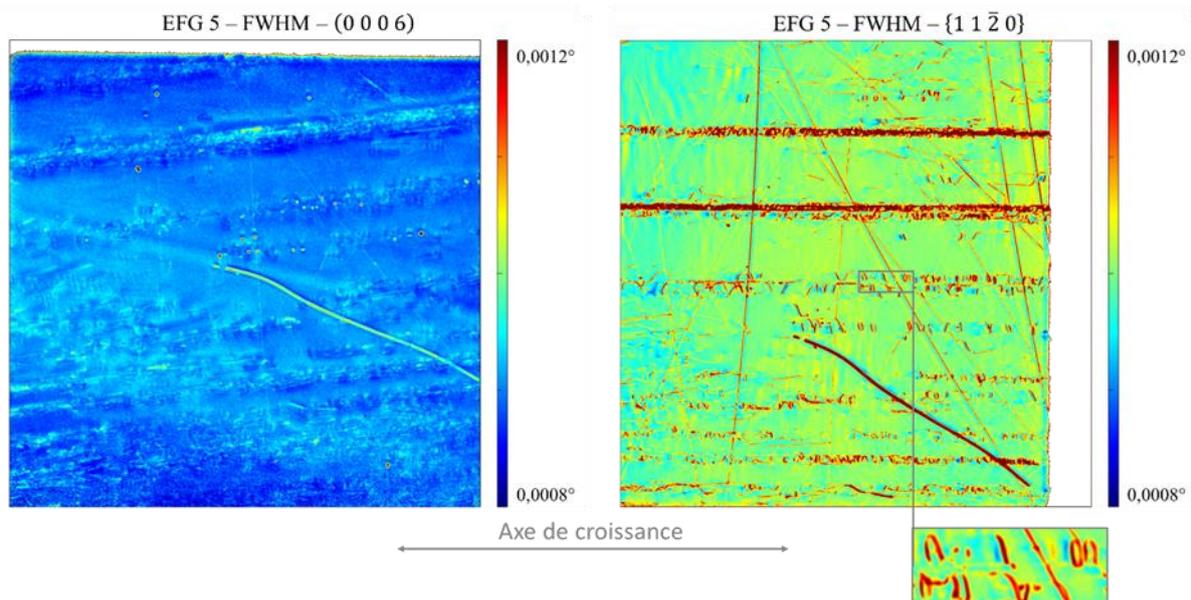


Figure IV-36 : Cartographies de largeur à mi-hauteur des plans (0006) à gauche et  $\{11\bar{2}0\}$  à droite, d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 7.

Le zoom de la Figure IV-36 montre des dislocations organisées par paires dont l'espacement est constant. Dans le saphir, une dislocation est en réalité une combinaison de dislocations partielles [Tochigi *et al.* 2018], ce que nous aurions pu observer à l'échelle atomique. Cependant la résolution de l'image est de 5  $\mu m$  par pixel, ce sont donc des dislocations complètes que nous observons. Chaque paire est espacée de 60 à 100  $\mu m$ . Une hypothèse pour l'expliquer serait que lors de la croissance, des boucles de dislocations de l'ordre de 100  $\mu m$  de diamètre se forment. Seule une section de chaque boucle est visible car le cristal a été aminci pour cette expérience.

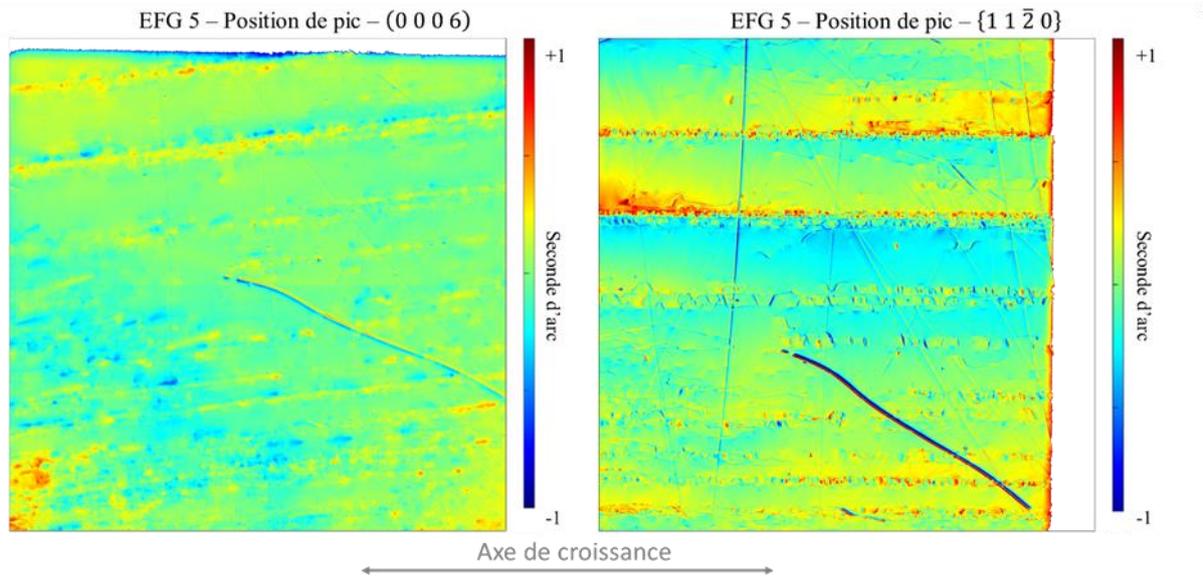


Figure IV-37 : Cartographies de position de pic des plans (0006) à gauche et  $\{11\bar{2}0\}$  à droite, d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 7.

Les cartographies de position de pic du même échantillon, présentées en Figure IV-37, montrent la rotation des plans cristallins. Peu de rotations sont visibles par la diffraction du plan basal, alors que la diffraction du plan prismatique montre une rotation du cristal autour des plans de glissement. Une marche est même visible en bord de faisceau. Nous pouvons en déduire que la rotation se fait autour de l'axe  $\vec{z}$ , ainsi la diffraction du plan basal n'est pas impactée. La rotation de l'ordre de la seconde d'arc affichée sur la cartographie est probablement bien plus importante à proximité du plan de glissement, nous sommes encore une fois limités par la résolution du détecteur.

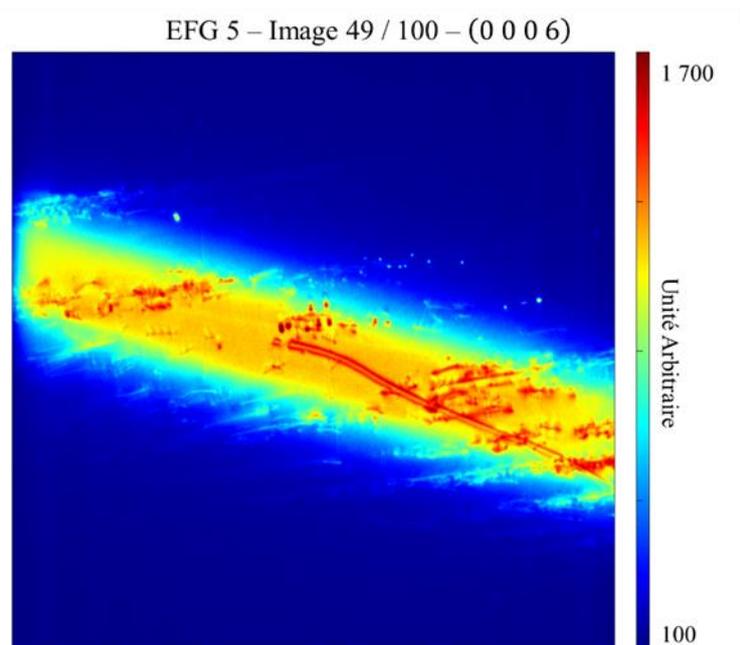


Figure IV-38 : Topographie au centre de la rocking curve du plan (0006) d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 7

Les cartographies obtenues par la diffraction du plan basal montrent une grande homogénéité du cristal puisque les dislocations sont éteintes. L'observation de topographies nous renseigne sur la qualité cristalline. Un exemple est donné en Figure IV-38, l'image correspond à un angle  $\omega$  donné de la rocking curve. Bien qu'éteintes, certaines dislocations sont tout de même légèrement visibles, d'autant plus qu'elles sont accompagnées d'un phénomène d'interférence. Cet effet dynamique n'apparaît que dans les cristaux d'excellente qualité cristalline.

Un effet similaire peut être observé sur la cartographie d'intensité intégrée en sections présentée en Figure IV-39. Des franges d'interférences horizontales sont visibles sur la plupart des sections. Ce sont des franges de Kato, visibles pour des cristaux "parfaits", c'est à dire tels que la distorsion est inférieure à une largeur de Darwin. Les franges sont perturbées lorsqu'un défaut proche induit une distorsion qui se situe entre une et deux largeurs de Darwin, puis disparaissent si le défaut cristallin induit des distorsions très supérieures à deux largeurs de Darwin.

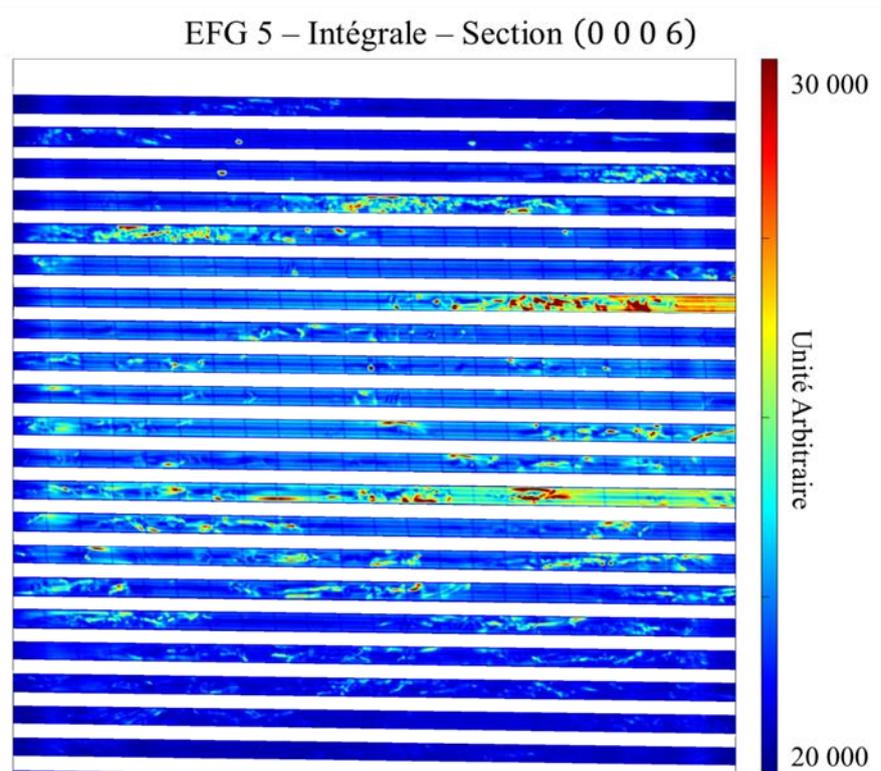


Figure IV-39 : Cartographie d'intensité intégrée sur la rocking curve en sections de l'échantillon prélevé en début de cristallisation de la filière intérieure d'un tirage du four 7.

Ces phénomènes, signatures d'une excellente qualité cristalline, n'ont été mis en évidence que sur cet échantillon ; prélevé en début de tirage, sur une filière intérieure d'un tirage en épaisseur 8 mm du four 7.

#### Début de cristallisation dans le four 4

L'échantillon prélevé en début de cristallisation sur la filière intérieure du four 4 présentait un joint de grains en topographie en lumière blanche. Celui-ci n'apparaît absolument pas sur la cartographie de position de pic du plan basal, présentée en Figure IV-40. La rotation du cristal a donc lieu autour de l'axe  $\vec{c}$ .

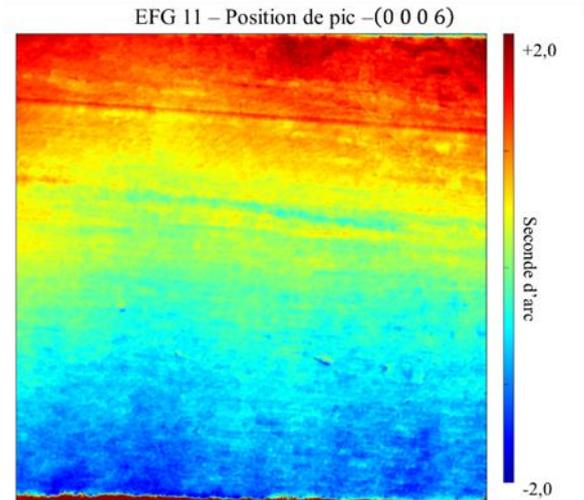


Figure IV-40 : Cartographie de position de pic du plan (0006) d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 4.

En revanche, la diffraction des plans prismatiques, dont les cartographies de position de pic sont présentées en Figure IV-41 révèle bien deux joints de grains horizontaux. La désorientation de celui en haut (entre rouge et bleu clair) est de 4,6 minutes d'arc, et celle du second (entre bleus clair et foncé) de 25 secondes d'arc. Une seconde cartographie de position de pic est réalisée en faisant abstraction des désorientations aux joints de grains, en superposant des cartographies des trois grains. Celle-ci peut être comparée à celle du plan basal, qui dans les deux cas ne montre que de faibles désorientations des plans cristallins.

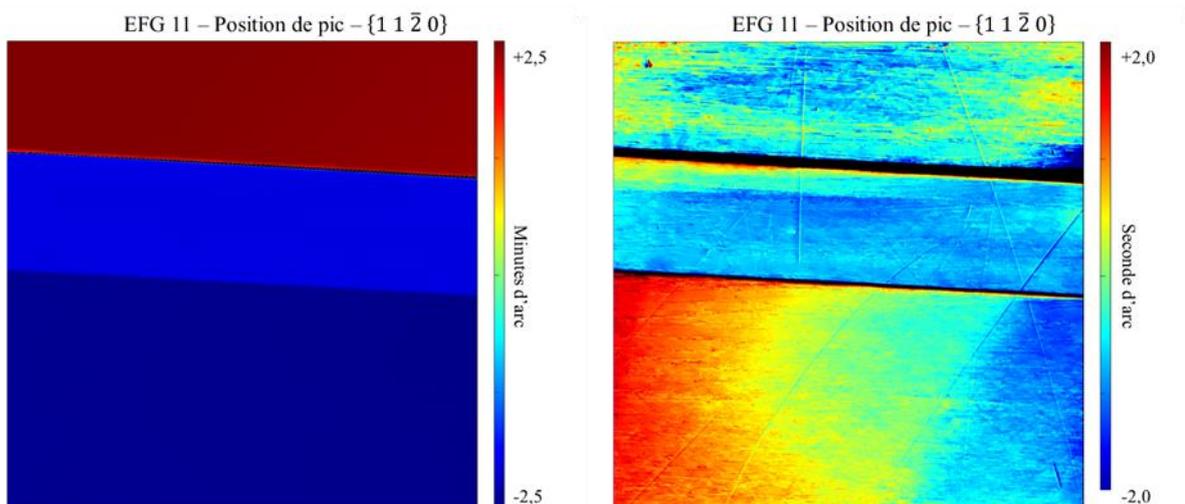


Figure IV-41 : Cartographies de position de pic du plan  $\{11\bar{2}0\}$  d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 7. À gauche la cartographie réelle, à droite les cartographies des trois grains sont superposées sur une même image en faisant abstraction des joints de grains.

Dans cet échantillon, les dislocations ne sont plus visibles individuellement contrairement au précédent. Les cartographies de largeur à mi-hauteur de la Figure IV-42 font apparaître les joints de grains, en rouge car fortement désorientés, et des lignes. Pour la diffraction du plan prismatique, les lignes sont horizontales, et peuvent correspondre à des plans de glissements. En revanche, pour la cartographie du plan basal, les lignes forment un angle de  $36^\circ$  par rapport au plan basal, et peuvent correspondre à des plans pyramidaux  $\{1\bar{1}01\}$ .

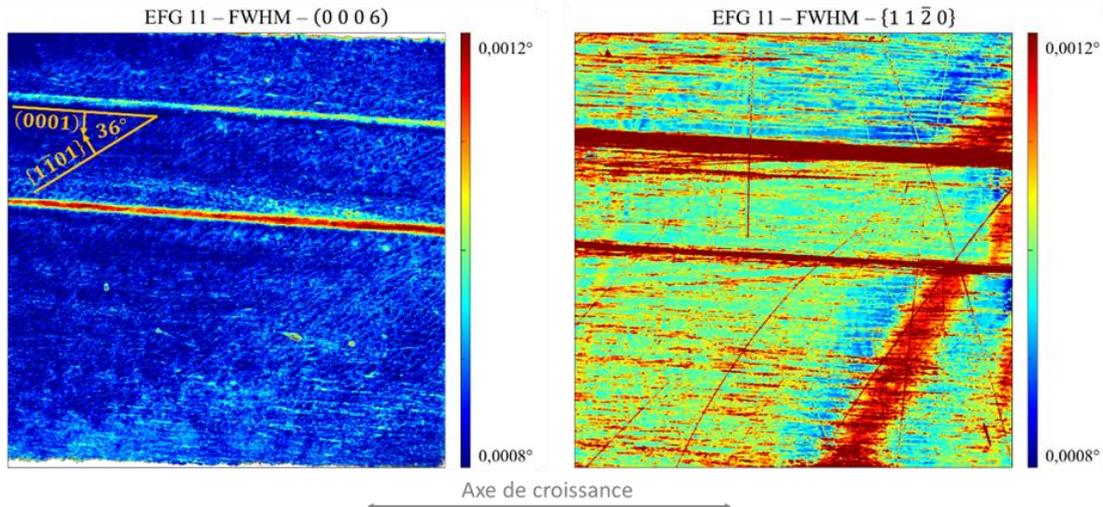


Figure IV-42 : Cartographies de largeur à mi-hauteur des plans  $(0006)$  à gauche et  $\{1\bar{1}20\}$  à droite, d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 4.

Les cartographies en projection de cet échantillon ne permettent pas de visualiser les défauts cristallins individuellement, car ils sont trop nombreux. L'observation en section en revanche le permet, car le volume de cristal éclairé est beaucoup plus réduit. Les sections du plan prismatique, dont la cartographie en intensité intégrée est présentée en Figure IV-43 font apparaître les dislocations. Elles apparaissent comme des points, car seul le point d'intersection avec la tranche virtuelle est imagé. Sur cette image il est possible de compter quatre fois plus de dislocations que sur la même cartographie pour l'échantillon précédent. La densité de dislocations est donc de l'ordre de  $4 \cdot 10^7 m^{-2}$ .

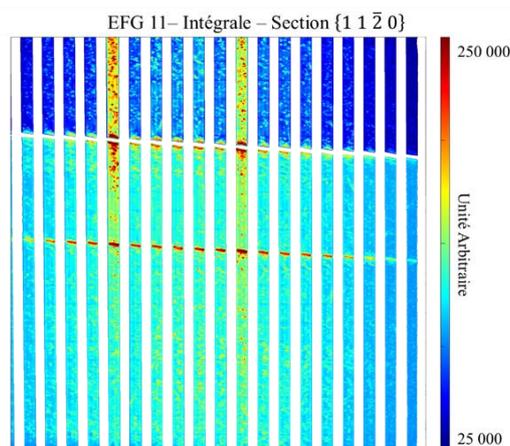


Figure IV-43 : Cartographie d'intensité intégrée du plan  $\{1\bar{1}20\}$  d'un échantillon prélevé en début de croissance d'une plaque EFG de 8 mm d'épaisseur sur une filière intérieure d'un tirage du four 4.

#### IV.5.2.3 Comparaison des cristaux

Lorsque les cartographies de largeur à mi-hauteur sont réalisées avec la même échelle de couleur, elles permettent de facilement comparer la qualité cristalline des échantillons. En effet, la largeur des pics dans un pixel du détecteur est directement liée à la quantité de défauts, intégrée sur l'épaisseur de l'échantillon. Tandis qu'une rocking curve classique renseignerait sur les rotations des plans cristallins dans tout le volume étudié. Les images des Figure IV-44 et Figure IV-45 présentent ces cartographies pour deux tirages de plaques de 8 mm d'épaisseur réalisées dans les deux fours étudiés. Seule une tranche d'1 mm d'épaisseur est observée aux Rayons X, prélevées au cœur de la plaque, ou sur la surface externe du tirage.

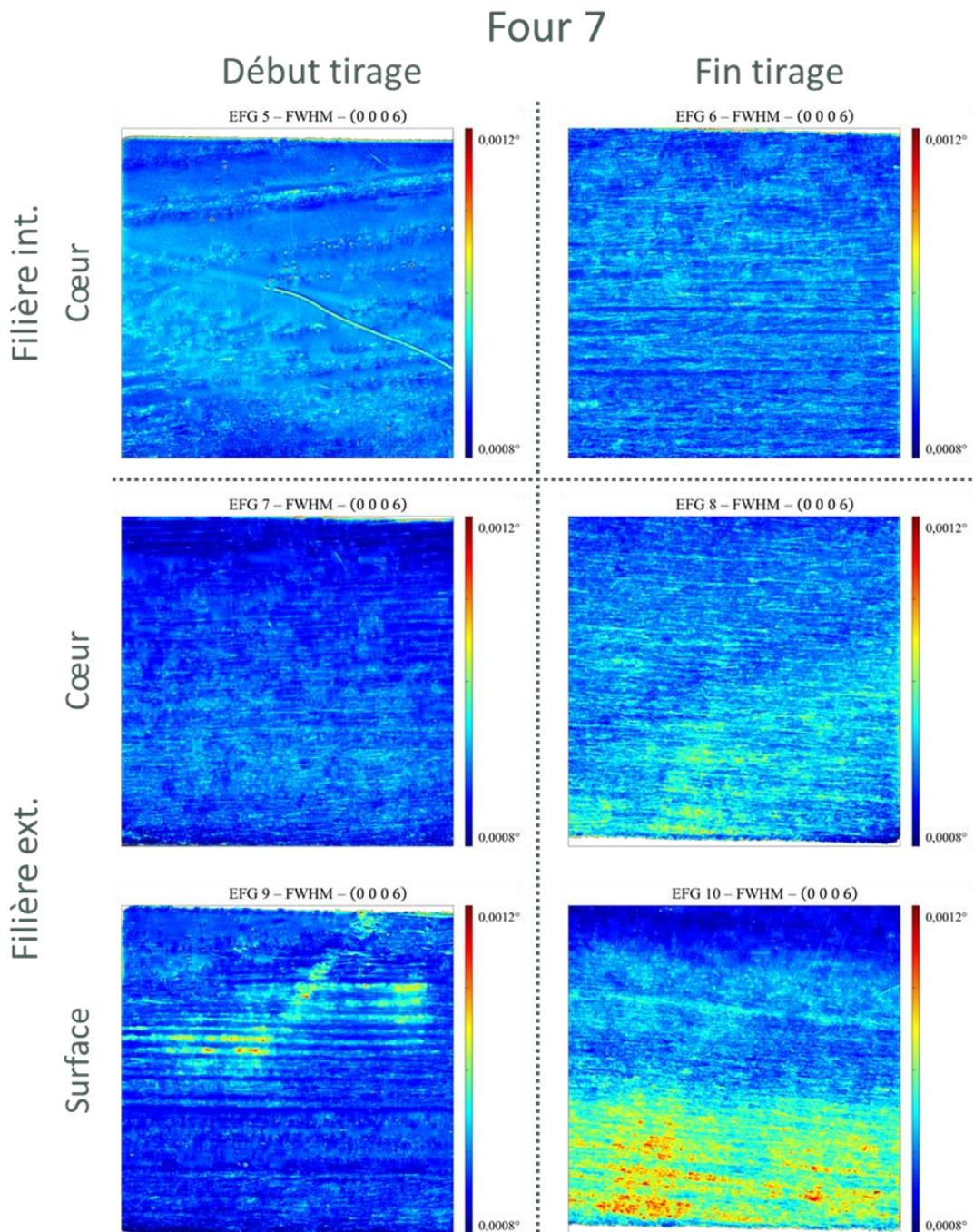


Figure IV-44 : Cartographies de largeur à mi-hauteur des échantillons du four 7. Sur la filière extérieure nous observons à la fois le cœur de la plaque, et la face externe du tirage.

Les échantillons prélevés sur la filière extérieure montrent que la qualité cristalline est meilleure au cœur de la plaque par rapport à la surface externe au tirage. En effet les largeurs des courbes de diffraction sont plus importantes sur les échantillons de surface. Les conditions thermiques de croissance vers l'extérieur du tirage induisent donc une augmentation de la densité de défauts cristallins.

Le même constat peut être réalisé en comparant les cristaux prélevés sur les filières interne et externe au cœur des plaques. Nous ne retrouvons pas l'excellente qualité cristalline de la filière interne dans le début de croissance de la filière extérieure. Dans la filière interne, quelques plans de glissements sont visibles entre les zones d'excellente qualité cristalline. Tandis que sur la filière externe nous ne parvenons plus à discerner les plans de glissement, car aucune zone sans défauts n'est présente dans le volume étudié. En fin de cristallisation également, la largeur à mi-hauteur des courbes atteint 4 secondes d'arc au cœur de la filière externe, alors que cette valeur n'est jamais atteinte sur la filière intérieure.

Enfin, la qualité cristalline semble se dégrader au fur et à mesure de la croissance. Globalement les échantillons prélevés en fin de tirage ont des largeurs à mi-hauteur plus importantes que leurs équivalents en début de tirage. Nous pouvons penser que des défauts cristallins apparaissant en cours de tirage se propagent tout au long de la croissance, détériorant la qualité cristalline au cours du tirage.

Tous les échantillons de ce tirage présentent tout de même une excellente qualité cristalline. Les largeurs à mi-hauteur des courbes sont au maximum de 5 secondes d'arc, ce qui témoigne d'une faible densité de défauts.

Contrairement au tirage du four 7, seuls quatre échantillons ont été imagés pour le four 4, dont les cartographies sont données en Figure IV-45. Les échantillons de la filière interne sont prélevés au centre de la plaque, tandis que pour la filière externe ce sont des échantillons sur la surface externe du tirage. La qualité cristalline est fortement dégradée sur l'extérieur de ce tirage, des images sont donc réalisées avec une échelle de couleurs plus large pour créer du contraste sur les cartographies.

Les conclusions du tirage précédent sont également valables sur celui-ci : la qualité cristalline se dégrade de l'intérieur vers l'extérieur du tirage ; et du début vers la fin de la cristallisation. Sur ce second tirage, il est même d'autant plus flagrant que la qualité cristalline de la filière intérieure se dégrade au fur et à mesure du tirage.

Par rapport aux cristaux du four 7, la qualité cristalline est bien moindre pour ce tirage, ce qui est visible par les largeurs de pics de diffraction plus importantes sur la Figure IV-45. Cette différence peut provenir de la configuration du four ; mais aussi de la qualité du germe. En effet, si des défauts sont présents dans le germe, les cristaux qui en découleront peuvent avoir une qualité cristalline amoindrie.

## Four 4

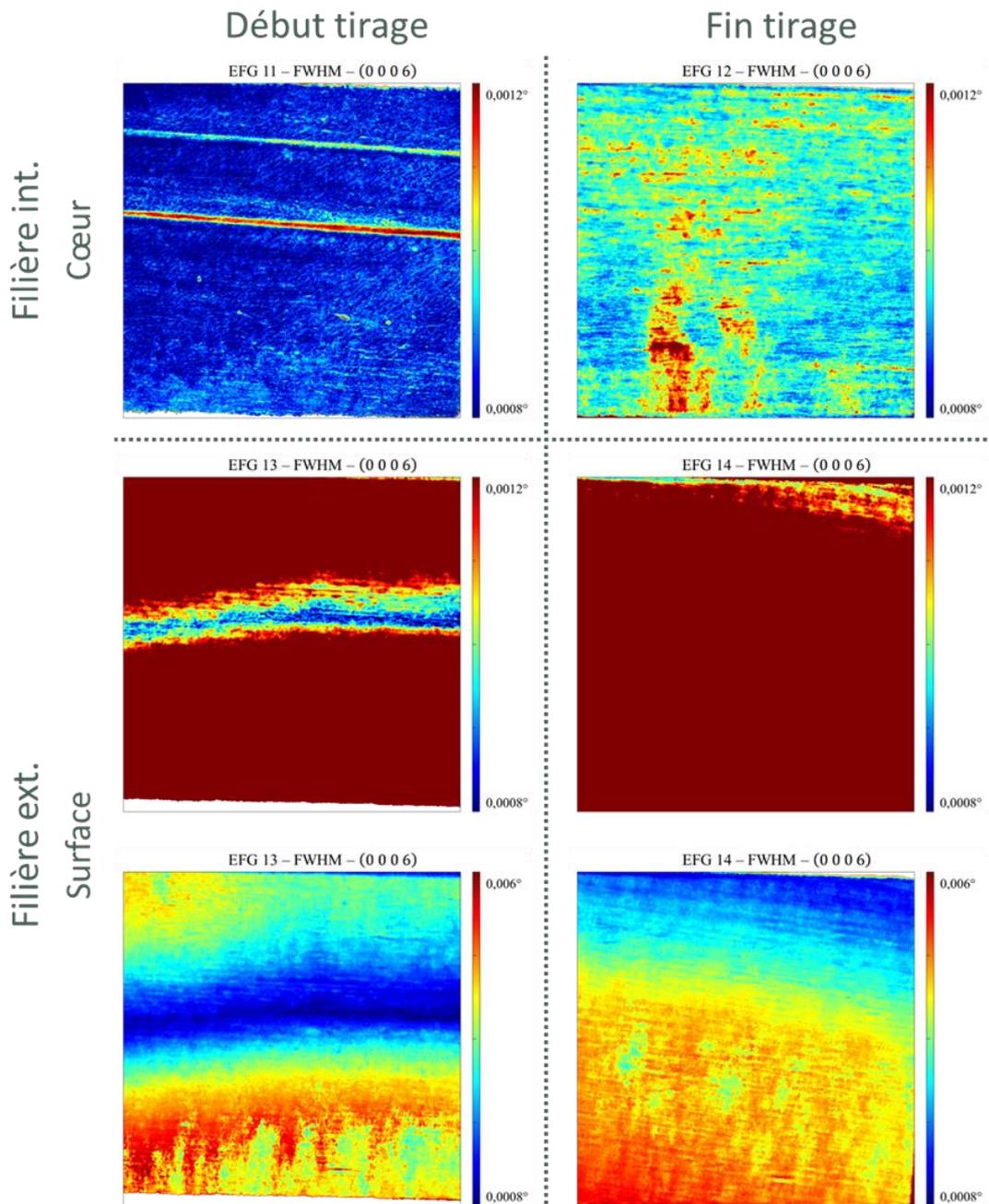


Figure IV-45 : Cartographies de largeurs à mi-hauteur des échantillons du four 4. Sur la filière intérieure nous observons le cœur de la plaque, et la surface externe du tirage sur la plaque extérieure.

Nous avons vu dans le paragraphe IV.5.2.2 que l'échantillon en début de tirage sur la filière intérieure présente deux joints de grains. Ceux-ci ne sont pas visibles dans les autres échantillons de ce tirage. Or, il est fort probable que les joints de grains, parallèles à l'axe de croissance, se soient propagés tout au long du cristal. Nous devrions donc les retrouver, au moins dans l'échantillon prélevé sur la même plaque en fin de tirage. Mais la zone imagée ne couvrant que 10 mm d'une plaque de 40 mm de large, les joints de grains peuvent être en dehors de la zone observée avec le détecteur.

### IV.5.3 Étude d'un cristal Verneuil

Un échantillon Verneuil a également été observé en Rocking Curve Imaging. Il a été prélevé en tête d'une boule obtenue dans les conditions standards de croissance, en début de cycle d'isolation. Une image en polarisation croisée de l'échantillon est présentée en Figure IV-46. La zone observée par topographie, centrée sur un domaine monocristallin est représentée par un carré orange sur l'image. Des contrastes sont tout de même visibles en zoomant sur l'image, laissant imaginer d'éventuelles structures internes aux grains, peu révélées par la polarisation croisée.

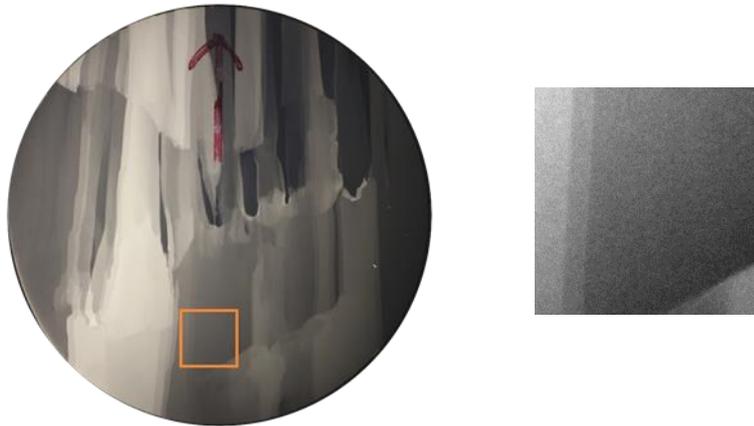


Figure IV-46 : Zone imagée de l'échantillon Verneuil sur un cliché en polarisation croisée à gauche ; et agrandissement de cette zone à droite.

La cartographie de position de pic, présentée en Figure IV-47 montre clairement l'observation de différents joints de grains. L'axe  $\vec{c}$  est désorienté de l'ordre de 2,7 minutes d'arc entre les grains. Les délimitations entre les grains ne sont pas nettes sur la cartographie, car le joint de grains n'est pas dans l'axe du faisceau de diffraction. Ainsi, certains pixels du détecteur reçoivent les rayons diffractés par les deux grains. Le programme de recherche de pic ne prend en compte que le plus intense des deux ; menant à quelques imperfections sur la cartographie.

Les trois grains identifiés sur la cartographie sont un grain bleu à gauche, un grain vert au centre, et un grain rouge dans le coin en bas à droite. Ceux-ci se devinent sur la photographie en polarisation en optimisant le contraste et la luminosité dans la zone imagée, comme sur l'image de droite de la Figure IV-46. La topographie permet de quantifier les désorientations au sein des grains. Le grain de gauche, en bleu, a une désorientation continue de 1,5 minutes d'arc ; le grain central de 3,2 minutes d'arc ; et celui de droite de 40 secondes d'arc. La désorientation de ces trois grains est dans la même direction.

La largeur des pics de diffraction, dont la cartographie est présentée en Figure IV-48, nous renseigne sur la qualité cristalline de l'échantillon. Tout d'abord, comparés aux échantillons EFG, les pics de l'échantillon Verneuil sont 10 fois plus large, comme le montre l'échelle de couleurs employée. A ce niveau de distorsion il n'est plus possible d'observer les défauts cristallins individuellement. En revanche, la densité de dislocations peut être estimée par la formule de Hirsch [Gay *et al.* 1953] à partir de la largeur des pics et du vecteur de Burgers :  $\rho = \frac{FWHM^2}{9b^2}$ . Sur cette cartographie, la largeur de pic peut atteindre 170 secondes d'arc, ce qui correspond à une densité de dislocations de  $2,1 \cdot 10^{11} m^{-2}$  localement. L'imagerie en section est mieux adaptée

pour estimer la densité de dislocations, car les voxels étudiés sont plus petits, et n'intègrent pas les défauts sur l'épaisseur de l'échantillon. Les largeurs de pics enregistrées vont de 5 à 35 secondes d'arc, soit des densités de dislocations de  $1,8 \cdot 10^8 \text{ m}^{-2}$  à  $8,9 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$ .

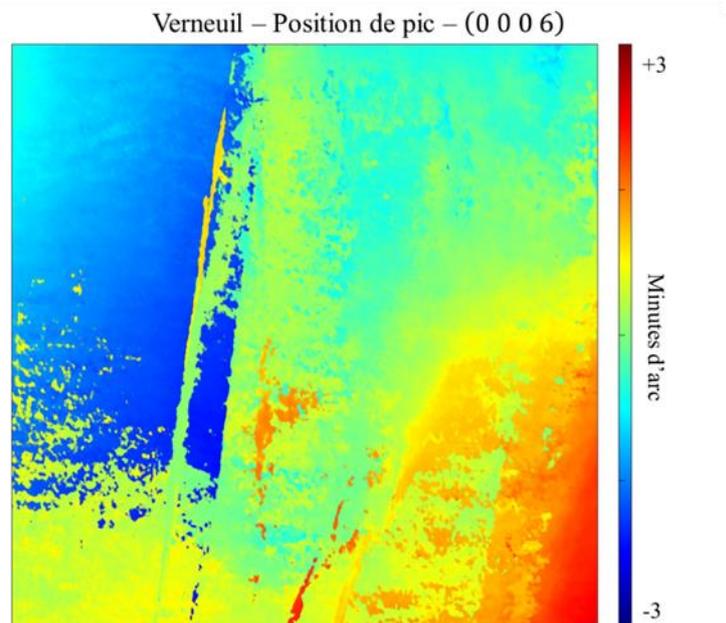


Figure IV-47 : Cartographie de position de pic d'un cristal Verneuil en Rocking Curve Imaging.

Ces valeurs sont cohérentes avec les mesures réalisées en topographie. La Figure IV-22 indique des valeurs de densité de dislocations comprises entre  $10^9 \text{ m}^{-2}$  et  $10^{10} \text{ m}^{-2}$ . Ces densités sont plus élevées que celles des cristaux EFG, pour lesquels la largeur à mi-hauteur des pics ne dépasse pas la vingtaine de seconde d'arc en projection. Les valeurs de densités de dislocations mesurées par rayons X sont de l'ordre de  $10^7 \text{ m}^{-2}$ , mesurées dans les cristaux de meilleure qualité cristalline.

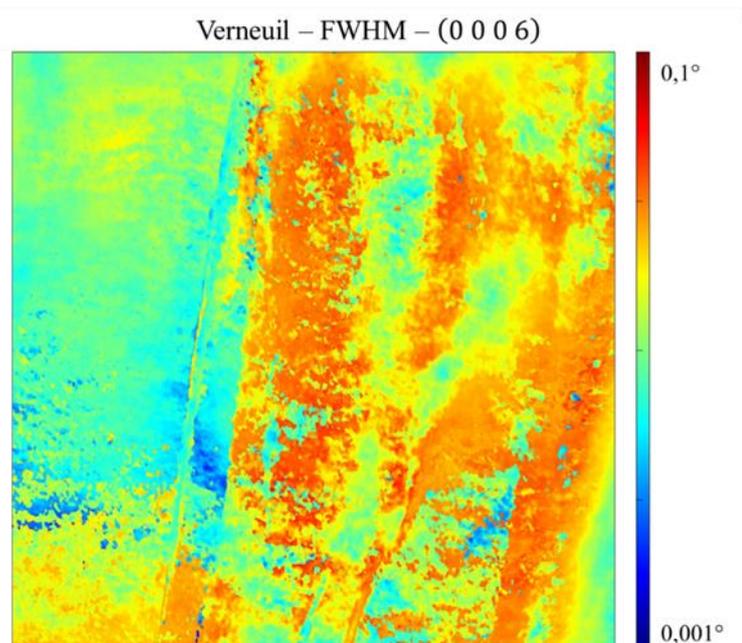


Figure IV-48 : Cartographie de largeur de pic d'un cristal Verneuil en Rocking Curve Imaging.

Ce même échantillon a été observé en section, pour laquelle la cartographie de position de pic est présentée en Figure IV-49. L'axe de croissance du cristal se situant dans l'épaisseur du cristal, il est projeté verticalement sur cette image. Les trois grains identifiés en projection sont à nouveau visibles en section. L'image en section permet de constater que le grain bleu n'est pas présent sur toute l'épaisseur du cristal. L'échantillon choisi correspond à l'apparition de ce grain lors de la cristallisation. Aucun signal diffracté n'a été enregistré au niveau du joint de grains, correspondant à une zone blanche sur la cartographie. L'hypothèse la plus probable est un changement de paramètre de maille de l'ordre de 0,3 pm de l'axe  $\vec{z}$  ; entraînant une modification de l'angle de diffraction. Cette hypothèse est confirmée par la marche en haut de la section. Une seconde zone blanche triangulaire est présente en haut à droite de la section. Elle peut correspondre à un grain fortement désorienté ; c'est-à-dire en dehors des 7 minutes d'arc balayées lors de l'expérience.

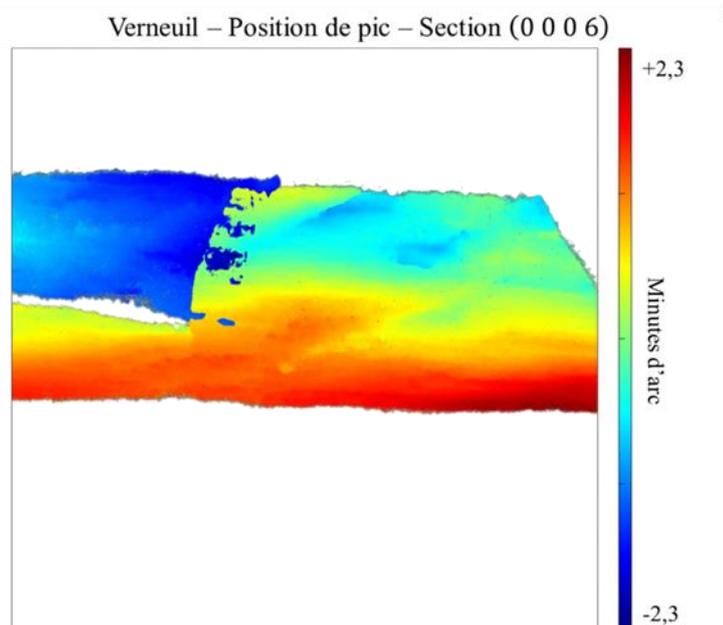


Figure IV-49 : Cartographie de position de pic d'une section virtuelle d'un cristal Verneuil en Rocking Curve Imaging.

#### IV.6 Influence des procédés sur la qualité cristalline

Les différentes techniques de caractérisations employées nous ont permis de mettre en évidence des différences significatives de structure entre les cristaux. Les techniques les plus faciles à mettre en œuvre, comme la polarisation croisée, permettent de dégager des tendances générales, en observant de nombreux cristaux. Tandis que les techniques plus pointues, utilisant la diffraction des rayons X, fournissent une grande quantité d'informations sur un faible volume.

Tout d'abord la polarisation croisée met en évidence la présence de joints de grains dans les cristaux Verneuil, qui ne sont présents que de manière exceptionnelle dans ceux EFG. Les grains sont plus fortement désorientés les uns par rapport aux autres en tête de boule ; tandis qu'ils sont plus nombreux en fin de cycle de vie des fours. En revanche, cette technique n'est pas quantitative tant qu'elle n'est pas automatisée par traitement d'image.

L'observation des échantillons en topographie en lumière blanche permet justement, pour les cristaux Verneuil, de mesurer les angles de désorientations entre les grains. Ainsi, les fortes désorientations aux joints de grains en tête de boule sont confirmées. Elles peuvent atteindre 5 degrés, alors que celles en pied sont au maximum d'un degré. Les rotations des plans cristallins à l'intérieur des grains deviennent également visibles. Les cristaux en pied de boule ont des faibles désorientations aux joints de grains, mais les rotations des plans cristallins dans les grains sont importantes. Les densités de dislocations géométriquement nécessaires pour ces rotations sont deux fois plus importantes en pied qu'en tête de boule. Les valeurs, comprises entre  $10^9 \text{ m}^{-2}$  et  $10^{10} \text{ m}^{-2}$  sont rappelées dans le Tableau IV-5. La topographie ne permet toutefois pas de caractériser les cristaux EFG. Car ils présentent une qualité cristalline homogène, avec une densité de défauts cependant trop importante pour les visualiser individuellement comme dans des cristaux Kyropoulos.

La rocking curve imaging permet de compléter les caractérisations. Les largeurs des pics de diffraction permettent de mettre en évidence la faible densité de dislocations des cristaux EFG par rapport à ceux Verneuil. Le cristal EFG observé possédant le moins de dislocations a une densité de  $1,1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ , tandis qu'un cristal Verneuil prélevé en tête de boule en possède  $8,9 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$ . Nous observons également la dégradation de la qualité cristalline de l'intérieur vers l'extérieur du tirage, et du début vers la fin de la croissance. Enfin cette technique révèle l'organisation des dislocations en plan de glissement basaux. Ceux dont l'énergie d'activation est la plus faible à haute température.

Conditions de cristallisation				$\rho_{WBT}$ [m <sup>-2</sup> ]	$\rho_{RCI}$ [m <sup>-2</sup> ]
Verneuil	Gaz RSA	Début de cycle	Pied	$7,7 \cdot 10^9$	
			Tête	$3,9 \cdot 10^9$	
		Fin de cycle	Pied	$7,0 \cdot 10^9$	
			Tête	$3,7 \cdot 10^9$	
	Gaz Arkema	Début de cycle	Pied	$3,1 \cdot 10^9$	
			Tête	$2,1 \cdot 10^9$	$2 \cdot 10^8$ à $9 \cdot 10^9$
		Fin de cycle	Pied	$1,8 \cdot 10^9$	
			Tête	$1,7 \cdot 10^9$	
EFG	Four n° 7	Début de crist.	Filière interne		$1 \cdot 10^7$
			Filière interne		$4 \cdot 10^7$

Tableau IV-5 : Tableau récapitulatif des densités de dislocations mesurées par diffraction des rayons X.

Les résultats d'attaque chimique sont assez contradictoires par rapport aux autres techniques employées. Par rapport aux mesures de densités de dislocations par rayons X, celles par attaque chimique sont un ordre de grandeur plus élevées. De plus, les tendances sont inversées. Un approfondissement de la méthode est nécessaire avant de pouvoir l'utiliser pleinement. Cette technique est en effet beaucoup plus abordable que celles réalisées au synchrotron, et pourrait être très utile une fois validée.

La mise en évidence de ces différences de structure, liées aux paramètres de croissance des cristaux, devrait permettre d'expliquer les comportements mécaniques identifiés dans le chapitre précédent.

# Chapitre V Synthèse : Corrélation entre procédés d'élaboration, structure des cristaux et propriétés mécaniques

## V.1 Introduction

La caractérisation structurale des cristaux en fonction des paramètres d'élaboration décrite au chapitre précédent vient enrichir les résultats mécaniques du chapitre III. Le comportement mécanique du saphir est lié aux paramètres d'élaboration à travers sa qualité cristalline. Dans un premier temps, les résultats des deux chapitres précédents vont donc être mis en relation afin d'identifier le rôle des défauts cristallins sur la transition élastique-plastique et la rupture des cristaux. Ainsi, les mécanismes de déformation des cristaux soumis à une contrainte sera approfondi. Ensuite, la connaissance des procédés R.S.A. permettra d'identifier comment les paramètres de croissance influent sur la qualité cristalline, et donc sur le comportement mécanique. Répondant ainsi à la problématique initiale de corrélation entre le comportement mécanique, la structure des cristaux et leur élaboration.

## V.2 Rappels sur le comportement mécanique des cristaux

Plusieurs régimes de déformations sont observés dans les cristaux soumis à un chargement avant de mener à la rupture. La première réponse est la déformation élastique : les liaisons atomiques se déforment sans se rompre pour encaisser la charge mécanique. Les déplacements étant très faibles, cette déformation est totalement réversible. Pour un chargement plus important, la déformation élastique ne peut plus accommoder les déformations imposées et le régime plastique, par nature irréversible, commence. Il se caractérise par des mouvements de dislocations. Lorsque la charge devient trop importante, seule la rupture permet de libérer le cristal des contraintes auxquelles il est soumis. Ces différentes étapes sont représentées sur la courbe de déformation du saphir représentée en Figure V-1, obtenue à haute température.

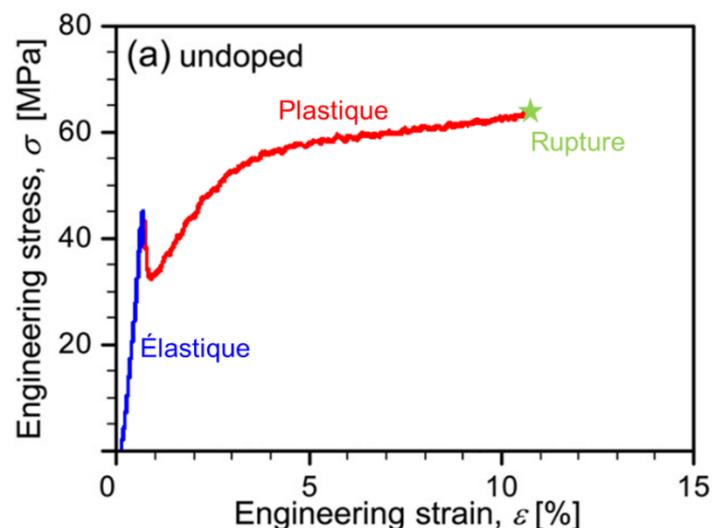


Figure V-1 : Courbes de contrainte-déformation par compression du saphir non dopé à 1400 °C [Nakamura et al. 2017].

La déformation élastique est la première réponse du cristal lors de sa mise en charge. L'élasticité est particulièrement importante, car elle est réversible. C'est-à-dire, que tant qu'il n'est soumis qu'à des charges inférieures à sa limite d'élasticité, le cristal reste inchangé. En revanche, lorsque les déformations élastiques ne sont plus suffisantes et que la déformation plastique débute, le cristal est modifié de manière irréversible. C'est pourquoi l'étude de la transition entre régime élastique et plastique est particulièrement intéressante. Dans le saphir, cette transition correspond à un point singulier sur la courbe, puisque c'est un maximum local de contrainte (cf. Figure V-1). Ce phénomène courant dans les matériaux à faible densité de dislocations peut avoir plusieurs explications.

La première est que les défauts ponctuels sont attirés par le champ de déformation localisé autour des dislocations. Ils se déplacent alors dans le cristal et viennent décorer les dislocations. Ce mécanisme de diffusion est thermiquement activé et donc forcément présent lors du procédé de croissance des cristaux étudiés ici. Les dislocations ainsi décorées par les défauts ponctuels sont ancrées dans le cristal. Celles-ci ont alors besoin d'une contrainte supérieure pour se libérer de leur atmosphère de Cottrell. Une fois libérées, les dislocations se déplacent relativement facilement, ce qui se traduit par un maximum local (yield point) sur la courbe de traction [Hirth & Lothe 1982]. Pour les matériaux fragiles tels que le saphir, la rupture intervient rapidement à température ambiante, de sorte que le domaine plastique (en rouge sur la Figure V-1) est limité à environ 3 % [Montagne *et al.* 2014].

Dans le cas de cristaux contenant peu de dislocations, cette chute de contrainte en début de plasticité peut également s'expliquer par le mécanisme de Johnson-Gilman, selon lequel l'initiation de la plasticité correspond à la nucléation des dislocations nécessaires pour accommoder la plasticité [Hirth & Lothe 1982]. Le début de la plasticité requiert donc une grande énergie pour nucléer les dislocations, tandis qu'une fois la plasticité amorcée l'énergie nécessaire aux mouvements des dislocations est moins importante.

Enfin, la troisième hypothèse concerne la recombinaison de dislocations partielles [Nakamura *et al.* 2017]. En effet, les dislocations dans le plan basal se dissocient en partielles de Shockley, toutes deux contenues dans un même plan basal, et délimitant une faute d'empilement. À haute température, chacune des dislocations partielles monte dans un plan prismatique différent, créant de nouvelles fautes d'empilement dans ces plans prismatiques, perpendiculaires à celle existant déjà dans le plan basal [Nakamura *et al.* 2017]. Ces dislocations sont sessiles et ne peuvent plus se déplacer à moins de se recombinaison dans le plan basal, ce qui demande une énergie supérieure à celle nécessaire à leur glissement.

Ces trois mécanismes peuvent être invoqués dans le saphir, et nourriront les discussions autour des résultats mécaniques.

### V.3 Transition élastique-plastique

Lors d'essais de nano-indentation, le début du régime plastique dans les cristaux s'observe à travers les pop-ins. Les pop-ins correspondent, lors d'un chargement à force imposé, à un brusque enfoncement de l'indenteur. Cette déformation soudaine correspond à l'initiation de la plasticité, donc aux premiers mouvements de dislocations. Les forces d'apparition des premiers pop-ins sont rappelées dans la Figure V-2, issue du paragraphe III.4.3. Les densités de dislocations mesurées par rayons X sur ces mêmes cristaux sont rappelés dans le Tableau V-1.

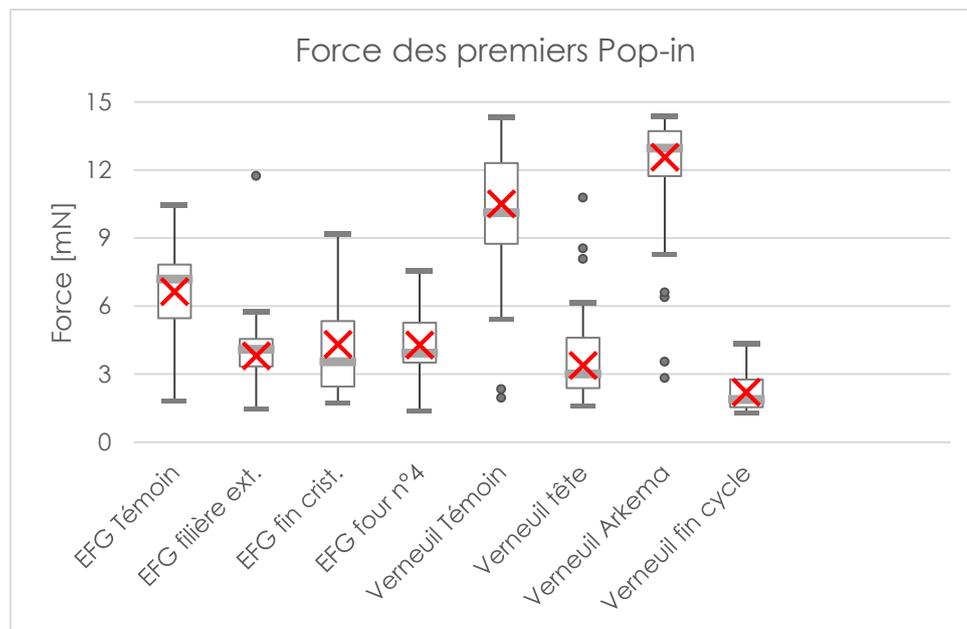


Figure V-2 : Valeurs de force du premier pop-in pour chaque cristal étudié.

Pour les cristaux Verneuil, ce sont les densités de dislocations géométriquement nécessaires qui sont indiquées, elles ne sont donc pas forcément représentatives des densités de dislocations réelles. La rocking curve imaging a permis de compter les dislocations sur les deux échantillons EFG prélevés en début de cristallisation de la filière interne. Pour les autres échantillons les densités de dislocations sont estimées par comparaison, en l'occurrence l'échantillon témoin possédant la plus faible densité de dislocations, celles de autres échantillons sont supérieures à  $10^7 \text{ m}^{-2}$ .

		Conditions de cristallisation			$\rho_{WBT} [\text{m}^{-2}]$	$\rho_{RCI} [\text{m}^{-2}]$
Verneuil	<b>Témoin</b>	Gaz RSA	Début de cycle	Pied	$7,7 \cdot 10^9$	/
		Gaz RSA	Début de cycle	<b>Tête</b>	$3,9 \cdot 10^9$	/
		Gaz RSA	<b>Fin de cycle</b>	Pied	$7,0 \cdot 10^9$	/
		<b>Gaz Arkema</b>	Début de cycle	Pied	$3,1 \cdot 10^9$	/
EFG	<b>Témoin</b>	Four n° 7	Début de crist.	Filière interne	/	$1 \cdot 10^7$
		Four n° 7	Début de crist.	<b>Filière externe</b>	/	$> 10^7$
		Four n° 7	<b>Fin de crist.</b>	Filière interne	/	$> 10^7$
		<b>Four n° 4</b>	Début de crist.	Filière interne	/	$4 \cdot 10^7$

Tableau V-1 : Tableau de rappel des densités de dislocations mesurées par diffraction des rayons X sur les échantillons étudiés en nano indentation.

### V.3.1 Différences entre les procédés Verneuil et EFG

Les essais d'indentation montrent que la plasticité des cristaux Verneuil débute en moyenne pour une force plus élevée que celle des cristaux EFG, ce qui n'est pas cohérent avec la densité de dislocations plus importante dans les cristaux Verneuil. Ceci signifie qu'un mécanisme de blocage des dislocations entre en jeu. La présence de défauts ponctuels dans le saphir a déjà été identifiée comme cause possible d'un retard de plasticité par épinglage des dislocations [Dobrovinskaya *et al.* 2009] : les dislocations doivent se libérer de l'atmosphère de Cottrell les entourant [Hirth & Lothe 1982].

#### V.3.1.1 Défauts ponctuels dans les cristaux

Les défauts ponctuels courants dans le saphir sont : les lacunes anioniques et cationiques, des ions en position interstitielle, ou encore des ions en substitution (dopants). Que ce soit en Verneuil ou en EFG, la composition chimique des cristaux est parfaitement connue. Dans notre cas, les cristaux étudiés contiennent principalement du titane (10 ppm), du fer (10 ppm) et du chrome (2 ppm) en tant que dopant. Les proportions sont légèrement inférieures pour les cristaux EFG, élaborés à partir de cristaux Verneuil non commercialisables complétés par des microbilles d'alumine pure.

Concernant les lacunes, la formation de défauts de Schottky (formation de trois lacunes anioniques et deux cationiques pour maintenir la neutralité des charges) est thermodynamiquement plus probable que celle de défauts de Frenkel (formation d'une lacune par le déplacement d'un cation vers une position interstitielle) [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. Il est donc peu probable de créer des ions aluminium en insertion et encore moins d'autres types d'ions en insertion, dont les tailles seraient plus importantes. Nous concentrons donc nos recherches sur la présence de lacunes intrinsèques ou d'atomes en insertion plus petits que l'aluminium.

#### Titane en substitution

Le titane, présent en tant que dopant dans les cristaux Verneuil et EFG possède deux valences : III et IV. L'utilisation d'un suscepteur en carbone dans les fours EFG crée une atmosphère réductrice, le titane se trouve donc majoritairement sous la forme  $Ti^{3+}$ . Tandis que le caractère oxydant de la flamme Verneuil favorise la formation de  $Ti^{4+}$ . La stabilisation des cristaux se fait cependant en présence de graphite, dans une atmosphère réductrice, permettant aux ions titane de basculer vers la valence III. Cependant, la transition n'est pas totale, les cristaux Verneuil possèdent donc les deux valences du titane [Alombert-Goget *et al.* 2016]. Comme le montrent les profils de luminescence réalisés sur des cristaux Verneuil de R.S.A Le Rubis présenté en Figure V-3, sur lesquels la présence d'ions  $Ti^{4+}$  est clairement visible.

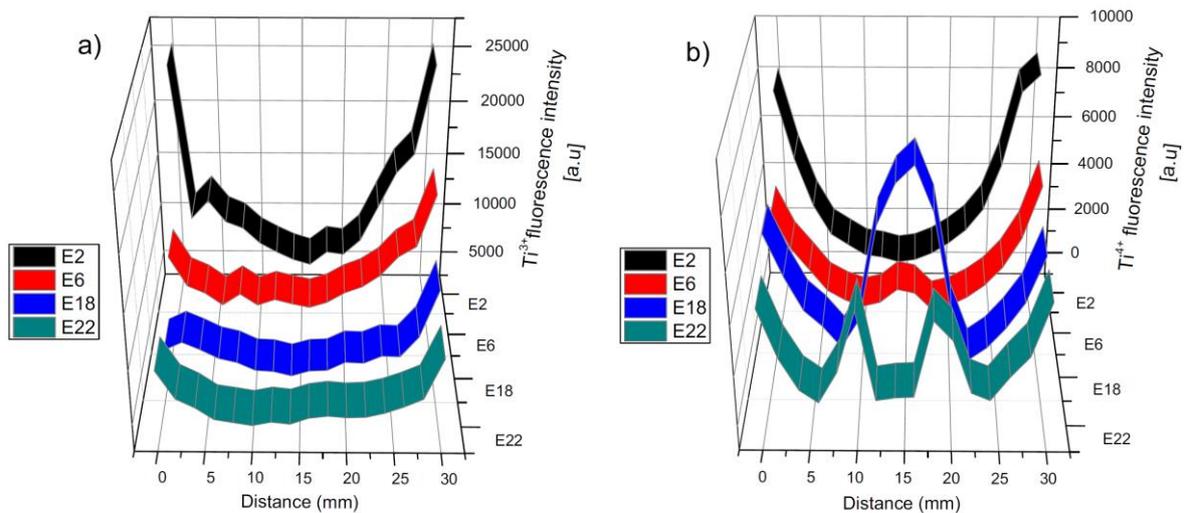


Figure V-3 : Profils de luminescence des ions  $Ti^{3+}$  (à gauche) et  $Ti^{4+}$  (à droite) sur des tranches Verneuil prélevées à différentes hauteurs dans une boule [Alombert-Goget et al. 2016].

### Hydrogène interstitiel

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est idéale pour identifier les liaisons présentes dans le cristal, autres que celles entre l'aluminium et l'oxygène, et ainsi identifier d'éventuels atomes en insertion. Des mesures réalisées par RSA en dehors du cadre de cette thèse mettent en évidence la présence d'hydrogène dans un cristal Verneuil. Celui-ci est apporté par la flamme de combustion et est piégé dans le cristal lors de la croissance. Le spectre d'absorption d'un échantillon de 1 cm d'épaisseur est présenté en Figure V-4, sur lequel apparaissent en bleu les positions des bandes d'absorption des liaisons OH. Cette mesure confirme la présence d'hydrogène dans le cristal, sans pour autant la quantifier. Des travaux menés aux Etats-Unis sur des cristaux fabriqués par RSA dans les mêmes conditions ont mesuré 45 ppb de liaisons O-H par rapport aux liaisons Al-O avec la même technique [Kronenberg et al. 2000].

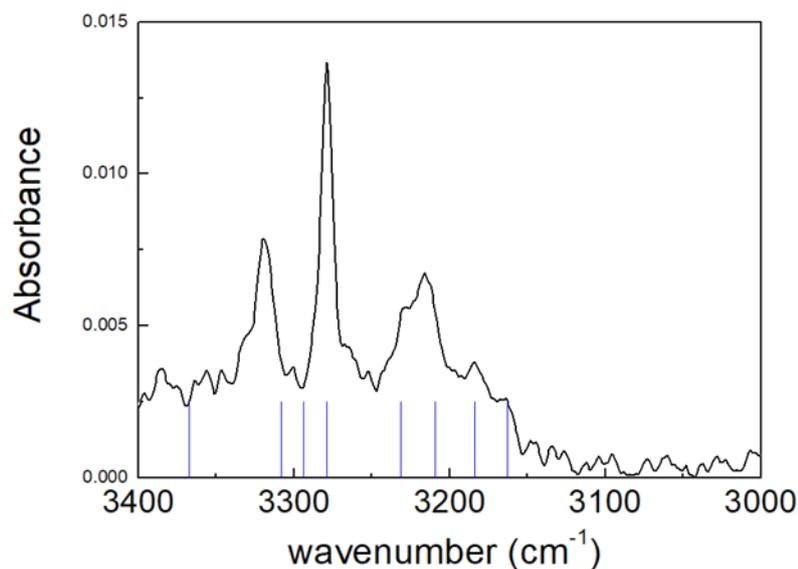
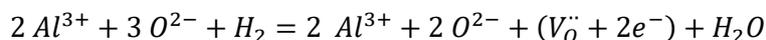


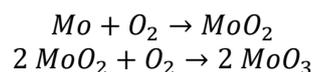
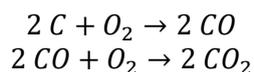
Figure V-4 : Spectre d'absorption infrarouge d'un saphir Verneuil [Guillaume Alombert-Goget, communication personnelle, 2020].

### Lacune d'oxygène

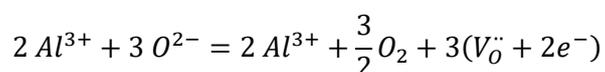
La présence d'hydrogène lors de la croissance de cristaux Verneuil, favorise également la formation de lacunes d'oxygène [Dobrovinskaya *et al.* 2009]. En effet, le dihydrogène se combine avec un atome d'oxygène pour former de l'eau, ainsi qu'une lacune d'oxygène comblée par deux électrons (centre F), selon l'équation suivante :



Dans les fours de cristallisation EFG, la formation des lacunes d'oxygène est liée aux réactions suivantes avec le carbone et le molybdène [Bunoiu 2003] :



La formation des oxydes de carbone ou de molybdène fait chuter la pression partielle d'oxygène. Par compensation, de l'oxygène se libère de l'alumine, créant des lacunes d'oxygène selon la réaction :



#### V.3.1.2 Mesures de thermoluminescence

Afin de comparer les présences de lacunes et dopants dans les cristaux étudiés, certains d'entre eux ont été envoyés à l'Université de Tartu en Estonie pour des essais de thermoluminescence. Deux échantillons prélevés sur les plaques interne et externe d'un tirage EFG, deux autres en tête et pied de boule Verneuil, et les deux derniers en tête et pied de boule Verneuil avant le traitement thermique de stabilisation. La technique mesure le nombre de photons émis par désexcitation des électrons. Elle permet de distinguer les centres  $F^+$  et  $F$  qui sont tous deux des lacunes d'oxygènes comblées respectivement par un ou deux électrons [Evans *et al.* 1994] ; ainsi que les dopants  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{3+}$ .

Les essais se font en deux temps dans un cryostat Janis, maintenu à une pression de 15 mbar, chauffé de la température ambiante jusqu'à 330 °C à une vitesse de 10 °C · min<sup>-1</sup>. Les échantillons sont au préalable irradiés par des rayons X (40k kV ; 10 mA) pendant 5 minutes. Lors de la première montée en température, la luminescence activée thermiquement est mesurée avec un détecteur de photons Hamamatsu H8259 situé à une quinzaine de centimètres de l'échantillon, derrière une fenêtre en quartz. Dans un second temps, les spectres d'émission aux températures d'intérêts sont relevés à l'aide d'un détecteur CCD équipé d'un monochromateur ARC Spectra Pro-300i. Pour plus de reproductibilité, toutes les mesures ont été réalisées avec un masque métallique sur l'échantillon. Ainsi la surface irradiée est constante, et la luminescence diffusée par les bords des échantillons est masquée. Cette disposition permet de comparer les intensités mesurées sur les différents échantillons.

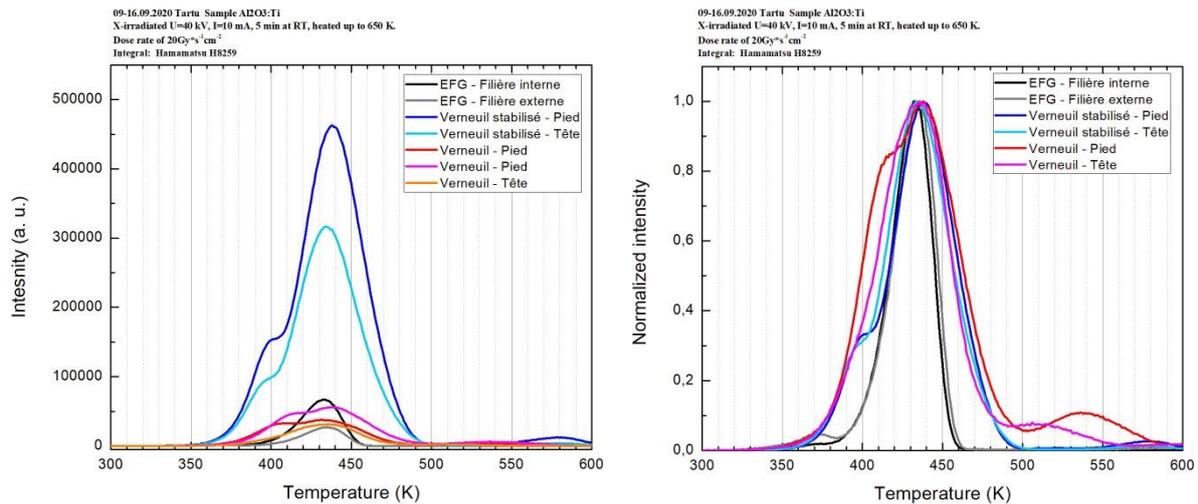


Figure V-5 : Courbes de thermoluminescence, normalisées (à droite) ou non (à gauche) [Vitali Nagirny, communication personnelle, 2020].

Les courbes de thermoluminescence, lors de la première montée en température, mettent en évidence un pic d'émission principal centré sur 435 K. Les cristaux EFG montrent un pic unique, d'une largeur à mi-hauteur étroite pour la technique, de 30 K. Ce pic est la signature d'une cinétique de luminescence de premier ordre. Les cristaux Verneuil, dont les mesures ont pu être répétées pour la reproductibilité, ont une cinétique de luminescence de second ordre, avec un épaulement du pic principal autour de 400 K, et des largeurs à mi-hauteur de pics de 45 K et 65 K.

Les intensités des pics en unité arbitraire renseignent sur la quantité de défauts ponctuels présents dans chaque échantillon. Les cristaux Verneuil stabilisés, à  $(25,5 \pm 0,7) \cdot 10^6$  u.a. possèdent nettement plus de centres colorés que les échantillons Verneuil non-stabilisés  $(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^6$  u.a., ou que ceux EFG  $(2,2 \pm 0,7) \cdot 10^6$  u.a..

Les spectres d'émission permettent d'identifier la nature des défauts ponctuels. En effet, à 426 K, les centres F émettent des photons de longueur d'onde de 410 nm, et les ions Cr<sup>3+</sup> émettent à 693 nm à la même température [Kortov *et al.* 2017]. Les bandes d'émission des ions Ti<sup>3+</sup> à 730 nm [Alombert-Goget *et al.* 2016], et des centres F<sup>+</sup> à 330 nm [Kortov *et al.* 2017] sont également visibles. Les spectres d'émission de trois échantillons sont présentés dans les Figures V-6 à V-8. Ils correspondent au cristal EFG en filière interne, et aux pieds de boules des cristaux Verneuil stabilisés ou non.

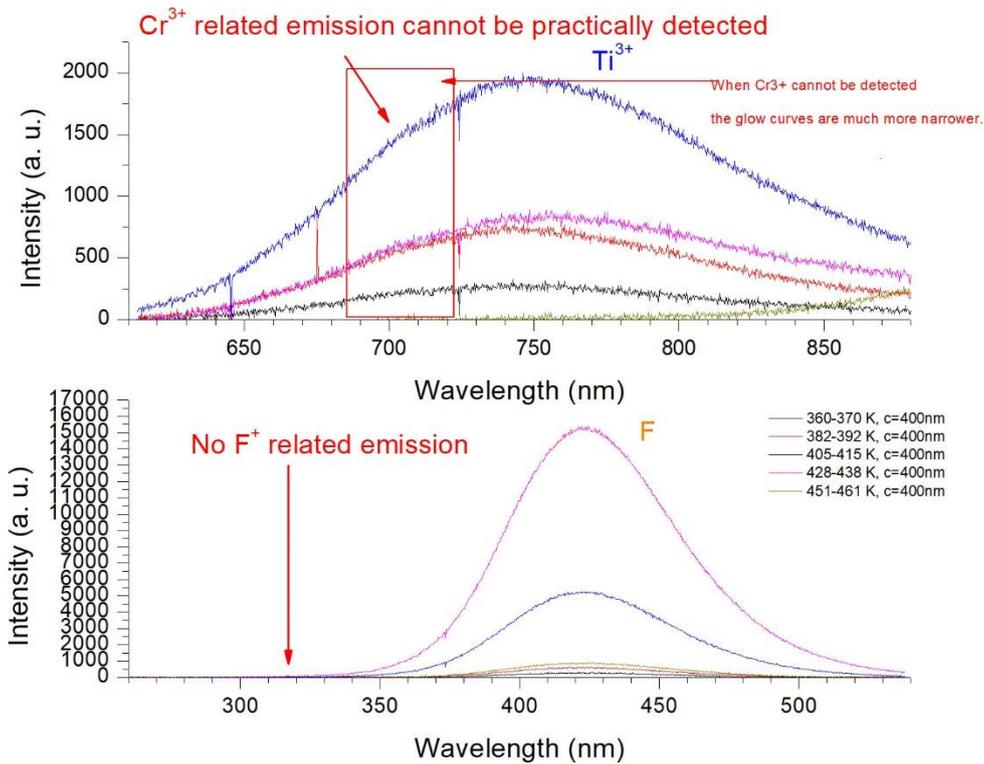


Figure V-6 : Spectres d'émission en thermoluminescence d'un cristal EFG [Vitali Nagirny, communication personnelle, 2020].

Le cristal EFG possède des ions  $Ti^{3+}$  et des centres F, alors que les ions  $Cr^{3+}$  et les centres  $F^+$  ne sont pas détectés. Rappelons que les cristaux EFG sont tirés à partir d'un bain liquide composé de cristaux Verneuil fondus, dilué par des microbilles d'alumine pure ; les concentrations en dopants sont donc plus faibles que dans les cristaux Verneuil, d'autant plus que lors de la croissance les dopants se concentrent principalement en surface de la plaque [Bunoiu 2003], partie éliminée lors du polissage. Les cristaux Verneuil possédant moins de 2 ppm de chrome, il n'est pas étonnant que celui-ci passe sous le seuil de détection dans un cristal EFG.

La formation de centre F dans l'échantillon s'explique par l'atmosphère réductrice du four de cristallisation induite par le suscepteur en graphite et la présence de molybdène. Le carbone se complexe avec l'oxygène de l'alumine, formant des lacunes. Le caractère réducteur de l'atmosphère permet aux lacunes d'être comblées par deux électrons, et favorise ainsi la formation de centres F par rapport à  $F^+$ .

Les deux échantillons Verneuil étudiés contiennent des ions  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{3+}$ , comme le montrent les Figures V-7 et V-8. Le titane émet dans les deux cas beaucoup plus de photons, car les cristaux en contiennent 10 à 12 ppm contre seulement 2 ppm de chrome. L'échantillon en sortie de croissance Verneuil, avant le recuit de stabilisation montre la présence de quelques centres colorés F et  $F^+$ , en très faible proportion puisque les pics sont confondus avec le bruit de fond expérimental. En revanche, après recuit de stabilisation, les cristaux contiennent énormément de lacunes d'oxygène, avec un pic d'émission des centres F très intense. Cette augmentation du nombre de lacunes s'explique encore une fois par l'aspect réducteur du four de stabilisation, dans lequel les cristaux sont chauffés à 1800 °C dans des paniers en graphite pendant une quarantaine d'heures.

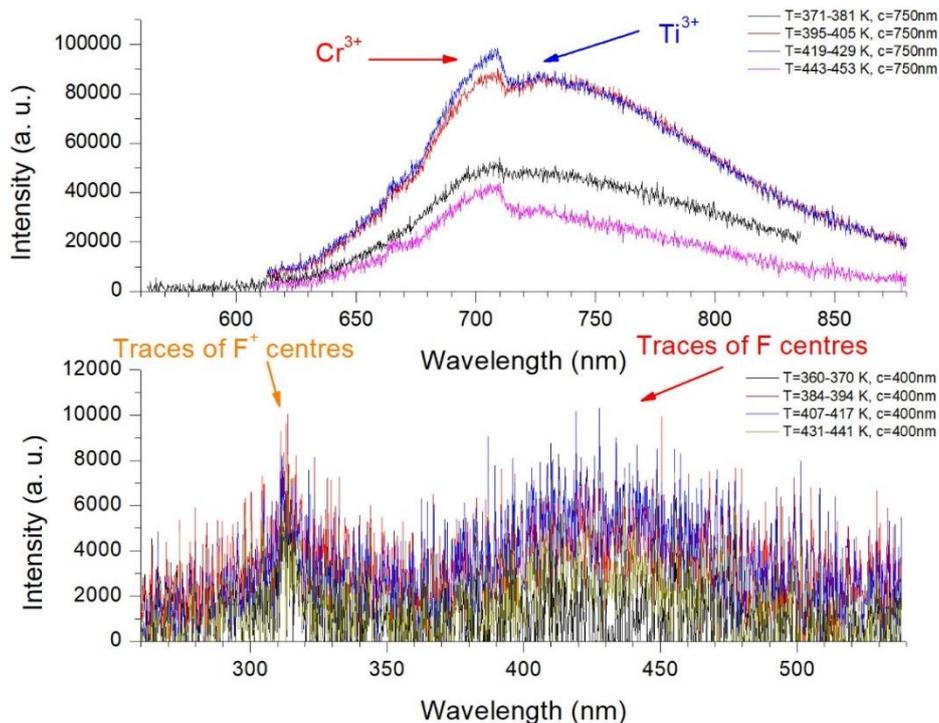


Figure V-7 : Spectre d'émission en thermoluminescence d'un cristal Verneuil non stabilisé [Vitali Nagirny, communication personnelle, 2020].

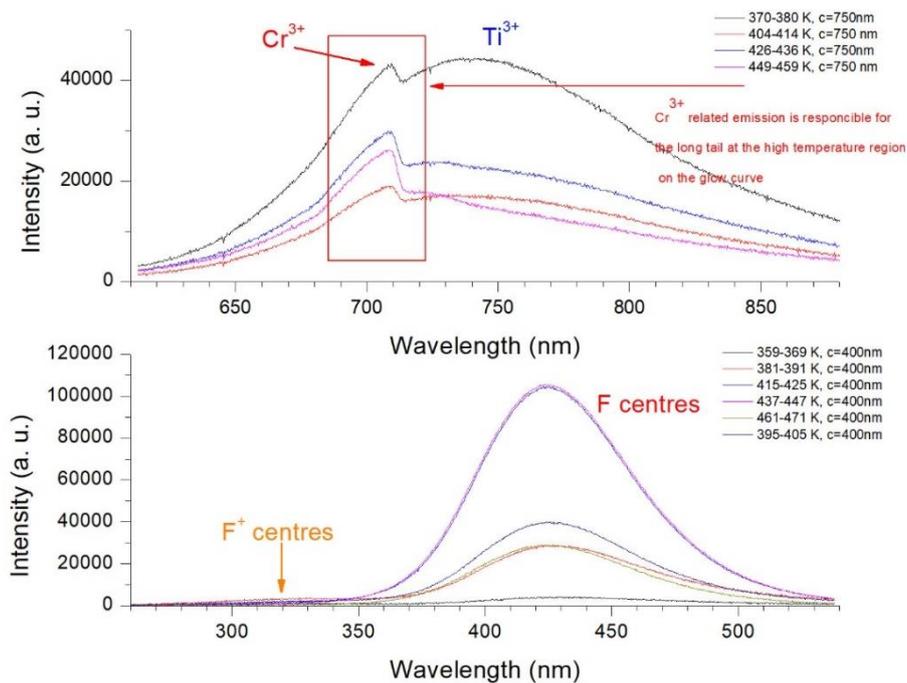


Figure V-8 : Spectre d'émission en thermoluminescence d'un cristal Verneuil stabilisé [Vitali Nagirny, communication personnelle, 2020].

Les ordres de grandeur des intensités maximales de chaque pic sont répertoriés dans le Tableau V-2. La surface visible des échantillons étant identique grâce au masque utilisé, les valeurs peuvent être comparées d'un échantillon à l'autre. Toutefois, vu le peu de mesures, les variations entre les échantillons prélevées sur un même cristal ne sont pas considérées comme significatives.

Échantillon	Intensité maximale détectée (u.a.)			
	F <sup>+</sup>	F	Cr <sup>3+</sup>	Ti <sup>3+</sup>
<b>EFG – Filière interne</b>	∅	15 000	∅	2 000
<b>EFG – Filière externe</b>	∅	7 000	∅	2 000
<b>Verneuil Non stabilisé – Pied</b>	5 000	5 000	15 000	80 000
<b>Verneuil Non stabilisé – Tête</b>	8 000	18 000	40 000	120 000
<b>Verneuil Stabilisé – Pied</b>	∅	100 000	5 000	40 000
<b>Verneuil Stabilisé – Tête</b>	∅	200 000	5 000	50 000

Tableau V-2 : Ordres de grandeur des photons détectés par thermoluminescence en fonction du type de défaut ponctuel.

Ces essais montrent tout d'abord que les cristaux EFG sont largement moins dopés que ceux Verneuil : la concentration en titane est inférieure d'au moins un ordre de grandeur, et le chrome est très peu présent au point qu'il ne puisse être détecté. Malheureusement, ces essais ne permettent pas d'affirmer la présence, ou l'absence d'ions Ti<sup>4+</sup>, qui peuvent être présents dans les cristaux Verneuil [Alombert-Goget *et al.* 2016], comme indiqué sur la Figure V-3. En revanche, la quantité de lacunes peut être comparée entre les cristaux : les Verneuil stabilisés en possèdent dix fois plus que les EFG.

Dans les cristaux Verneuil, les lacunes se forment lors du recuit de stabilisation, comme le prouvent les spectres réalisés sur l'échantillon non stabilisé, dans lequel le niveau de lacune correspond au seuil de détection. Ce recuit d'une quarantaine d'heures se fait à haute température (1 800 °C) en présence de graphite. L'atmosphère est comparable à celle à laquelle sont soumis les cristaux EFG lors de leur croissance, à deux différences près : le graphite est moins présent et plus éloigné des cristaux en tant que susceptible dans les fours EFG, qu'en tant que nacelle lors de la stabilisation Verneuil ; et la croissance EFG est cinq fois plus rapide que la stabilisation Verneuil. Ce temps d'exposition prolongé, ainsi que la quantité de graphite importante dans les fours de stabilisation, ont un effet fortement réducteur sur les cristaux Verneuil, se traduisant par une forte densité de centres F.

Les lacunes peuvent disparaître de deux manières dans les cristaux : en faisant monter une dislocation coin, ou en formant des cavités (nano-vides) de 50 à 100 nm par précipitation [Sen 2018]. La forte densité de lacunes dans les cristaux Verneuil laisse penser que certaines ont pu se regrouper pour former des nano-vides, non identifiés lors des contrôles visuels de par leur faible dimension. Ces défauts peuvent interagir avec les mouvements de dislocations.

### V.3.1.3 Interactions entre dislocations et défauts ponctuels

Tous les éléments dopants, quelle que soit leur nature, vont systématiquement ségréger sur les dislocations, impactant leur mobilité [Tochigi *et al.* 2017]. Cela s'explique en partie par la taille des dopants, dont les rayons sont supérieurs à celui de l'aluminium de 54 pm [Tochigi *et al.* 2017]. Les distorsions du réseau localisées autour des dislocations engendrent des sites cationiques plus larges qu'ailleurs dans le cristal, et donc plus confortables pour des ions titane ou chrome de 61 pm et 62 pm de rayon.

Plusieurs études ont montré le durcissement du saphir par des éléments dopants. De manière générale dans les oxydes, ce sont les impuretés aliovalentes (Mg<sup>2+</sup> ou Ti<sup>4+</sup> par exemple) qui permettent un durcissement, tandis que les impuretés isovalentes

(Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ti<sup>3+</sup>, etc..) participent très peu [Pletka *et al.* 1977]. Ce sont donc les interactions, élastiques et électrostatiques, entre la dislocation et le cation associé à un défaut de compensation de charge qui durcissent l'oxyde [Mitchell *et al.* 1979].

Les interactions électrostatiques sont trop faibles pour expliquer à elles seules un durcissement des cristaux [Mitchell & Heuer 1977]. Les forces d'interactions élastiques entre les dislocations et les distorsions du cristal autour des dislocations, montrent que ce sont les dislocations coin qui ont la plus forte interaction, et qui participent donc plus fortement au durcissement du cristal, par rapport aux dislocations vis [Mitchell & Heuer 1977]. La résolution atomique du STEM (Scanning Transmission Electron Microscopy) révèle que les dopants ne sont pas tous distribués de la même manière autour des dislocations [Tochigi *et al.* 2017]. Certains se situent préférentiellement sur l'une des dislocations partielles, alors que d'autres sont distribués équitablement le long de la ligne de dislocation, expliquant pourquoi certains éléments dopants bloquent mieux les dislocations que d'autres.

Comme discuté au paragraphe précédent, le dopage est plus important dans les cristaux Verneuil, dans lesquels le titane est dix fois plus présent que ceux EFG, et le chrome passe au-dessus du seuil de détection. De plus, dans les cristaux EFG, le titane se trouve dans la même valence que l'aluminium qu'il remplace : un ion Ti<sup>3+</sup> prend la place d'un ion Al<sup>3+</sup>. En revanche, dans les cristaux Verneuil, le titane est présent sous ses deux valences. Les ions Ti<sup>4+</sup> sont associés à un défaut de compensation de charge pour maintenir l'équilibre électrique du cristal et induisent un durcissement.

Ainsi, le dopage plus important des cristaux Verneuil, combiné à la présence de titane en valence IV permet d'expliquer la différence de comportement entre les cristaux Verneuil et EFG. Les dislocations sont immobilisées par ces dopants, retardant la plasticité dans les cristaux Verneuil. D'autres défauts ponctuels peuvent venir impacter la mobilité des dislocations dans les cristaux Verneuil, comme la présence des nombreuses lacunes d'oxygènes, les potentiels nano-vides, ou les atomes d'hydrogène interstitiels. Des essais complémentaires, en maîtrisant la quantité de chacun de ces défauts ponctuels introduits dans des échantillons témoins seraient nécessaires pour confirmer ces hypothèses.

Dans les cristaux Verneuil, la nature des dislocations n'a pas été identifiée, contrairement à ceux EFG. En effet, l'imagerie aux rayons X a révélé qu'elles se situent dans le plan basal et entraînent une rotation du cristal autour de l'axe  $\vec{c}$ . Ces dislocations, majoritairement vis, semblent avoir une structure parfaite, contrairement à la plupart des autres dislocations, qui se dissocient en dislocations partielles délimitant une faute d'empilement [Tochigi *et al.* 2018]. L'absence de faute d'empilement rendrait les dislocations vis du plan basal plus mobiles. Dans l'hypothèse où les dislocations des cristaux Verneuil ne sont pas de la même nature que celles observées dans les cristaux EFG, la différence de mobilité induite par les fautes d'empilement pourrait également participer à la différence des déformations élastiques encaissées par les deux types de cristaux. Afin de vérifier la nature des dislocations présentes dans les cristaux Verneuil, et donc la validité de cette hypothèse, il faudrait être en mesure de les observer individuellement. Malheureusement, leur trop forte densité n'a pas permis de les distinguer lors des mesures faites au synchrotron. Des échantillons plus minces pourraient être utilisés en

observation par rayons X ou en microscopie électronique à transmission, afin que peu de dislocations soient présente dans l'épaisseur de l'échantillon.

### V.3.2 Autres remarques concernant les cristaux EFG

L'échantillon témoin parmi les cristaux EFG étudié en nano-indentation est prélevé en début de cristallisation de la filière centrale d'un tirage de 8 mm d'épaisseur dans le four n°7. Cet échantillon est prélevé sur le même cristal, à quelques centimètres seulement de celui observé en rocking curve imaging, qui présentait des franges d'interférences dynamiques. Ce phénomène, dont la Figure V-9 est un rappel, est la signature d'une excellente qualité cristalline. Les dislocations visibles individuellement lors de la diffraction d'un plan prismatique, ont permis de compter une densité de,  $1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ .

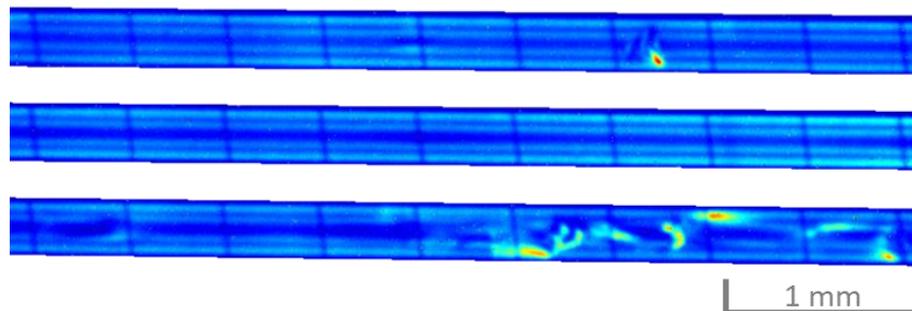


Figure V-9 : Franges d'interférences visibles sur la cartographie d'intensité intégrée de la rocking curve en sections de l'échantillon prélevé en début de cristallisation de la filière intérieure d'un tirage du four 7 par diffraction (0006). Les franges horizontales sont perturbées à proximité des défauts cristallins. Les traits verticaux sont l'ombre des fils d'or qui supportent les fentes permettant de diviser le faisceau de lumière.

Les trois autres échantillons étudiés en nano-indentation correspondent également à des cristaux observés en rocking curve imaging. Systématiquement prélevés sur les mêmes cristaux à quelques centimètres d'écart. Les franges d'interférences visibles sur l'échantillon témoin n'ont pu être identifiées sur aucun des trois autres échantillons, témoignant d'une meilleure qualité cristalline dans l'échantillon témoin. La densité de dislocations n'a pu être comptée que pour l'échantillon prélevée en début de cristallisation de la filière centrale dans le four n° 4, où elle est de  $4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ . Pour les deux autres échantillons nous pouvons simplement affirmer qu'elle est supérieure à  $1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ .

La faible densité de dislocations de l'échantillon témoin par rapport aux trois autres cristaux est parfaitement corrélée avec la valeur élevée de la force critique d'initiation de la plasticité. La plasticité débute à une valeur de force plus élevée dans les cristaux à faible densité de dislocations, car celles-ci doivent d'abord être nucléées avant de se mouvoir [Hainsworth & Page 1994], comme discuté précédemment à travers le mécanisme de Johnson-Gilman.

La faible densité de dislocations dans le témoin retarde le début de la plasticité dans le cristal (7mN), par rapport aux autres échantillons (4mN), car les dislocations ne sont pas présentes en nombre suffisant pour accommoder la déformation imposée par le contact avec l'indenteur. Tandis que les trois autres échantillons possèdent suffisamment de dislocations pour que la plasticité débute sous une contrainte moins importante. Soit les dislocations sont suffisamment nombreuses pour se mettre en

mouvement sans nécessité d'en créer de nouvelles ; soit des dislocations sont également nucléées, dans une proportion bien inférieure à l'échantillon témoin, expliquant la diminution de la force critique d'apparition des pop-ins.

Les résultats des pop-ins, bien qu'uniquement qualitatifs, confirment ceux obtenus à l'ESRF qui montrent que la qualité d'un tirage EFG se dégrade du début vers la fin, et de l'intérieur vers l'extérieur d'un tirage. La meilleure qualité cristalline des cristaux prélevés dans le four n° 7 par rapport à ceux du four n° 4 est également confirmée, puisque l'échantillon prélevé dans le four n° 4, correspondant à la partie de cristal avec la meilleure qualité cristalline (début de cristallisation de la filière interne), présente la même valeur moyenne de pop-in de 4 mN que ceux prélevés en fin de cristallisation, ou sur la filière externe du four n° 7.

### V.3.3 Autres remarques concernant les cristaux Verneuil

Le même phénomène est observé pour les cristaux Verneuil, entre l'échantillon témoin, et celui cristallisé avec les gaz Arkema à une vitesse plus élevée. Les mesures des densités de dislocations géométriquement nécessaires sur ces deux échantillons sont de  $8 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$  pour le témoin, et  $3 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$  pour le second. Les valeurs moyennes de force des premiers pop-in sont respectivement de 10 mN et 13 mN. Les résultats de nano-indentation indiquent donc que le cristal obtenu avec les gaz Arkema possède moins de dislocations que l'échantillon témoin, puisque le premier pop-in apparaît pour une force plus importante, et donc qu'une quantité plus importante de dislocations doit être nucléée pour initier la plasticité. Jusqu'à présent, aucune technique de caractérisation n'avait permis de confirmer la cohérence entre densités de dislocations géométriquement nécessaires et densités réelles. Le retard de la plasticité mesuré pour l'échantillon cristallisé avec les gaz Arkema permet de le confirmer.

Les deux autres échantillons, prélevés en fin de cristallisation, ou de cycle isolant, présentent des forces au premier pop-in plus faibles par rapport au témoin. Ils s'en différencient principalement par des joints de grains plus nombreux (fin de cycle isolant) ou plus fortement désorientés (tête de boule). Ces observations laissent présager que les joints de grains se comportent principalement comme des sources de dislocations, et non comme des obstacles à leurs mouvements. Dès que le cristal est mis en charge, des dislocations sont émises des joints de grains et se mettent en mouvement pour accommoder la déformation. Plus les joints de grains sont désorientés, plus ils contiennent des dislocations potentiellement mobiles. De la même manière, les cristaux possédant de nombreux joints de grains possèdent une grande réserve de dislocations.

Les joints de grains ont également la particularité d'élargir la dispersion des valeurs par rapport aux cristaux EFG, particulièrement bien visible avec le diagramme en boîte de la Figure V-2. Ce phénomène peut s'expliquer par la distance variable entre le point d'indentation, et le joint de grain le plus proche. Ce qui est cohérent avec la faible dispersion des valeurs pour l'échantillon en fin de cycle isolant, possédant les plus petits grains et donc une plus faible dispersion des distances entre indentations et joints de grains.

## V.4 Influence des dislocations sur la rupture

Lors du régime plastique, ce sont les mouvements de dislocations qui permettent d'accommoder les déformations imposées par le chargement appliqué. Les liaisons ioniques qui font la cohérence du saphir n'autorisent que très peu de directions de glissement pour les dislocations. À température ambiante, ce sont les systèmes de glissement prismatiques qui sont les plus facilement activés. Lorsque les mouvements de dislocations ne sont plus possibles, la dernière réponse possible pour le cristal soumis à un chargement d'amplitude toujours croissante est la rupture.

### V.4.1 Différence entre les deux procédés

La différence de comportement mécanique identifiée entre les cristaux des deux procédés s'explique naturellement par la différence de densité de dislocations. Celle-ci est accrue par la présence de joints de grains dans les cristaux Verneuil, qui d'après les essais de nano-indentation se comportent comme des réservoirs à dislocations.

Les essais de flexion quatre points et bille sur trois billes ont tous deux montrés que les cristaux Verneuil ont une meilleure résistance à la rupture que les cristaux EFG, comme le rappellent les graphiques de la Figure V-10. La valeur moyenne de contrainte à la rupture en flexion quatre points est 8 % plus importante pour les cristaux Verneuil. En flexion bille sur trois billes la différence est de 5 % après correction des valeurs Verneuil pour prendre en compte l'anisotropie du cristal.

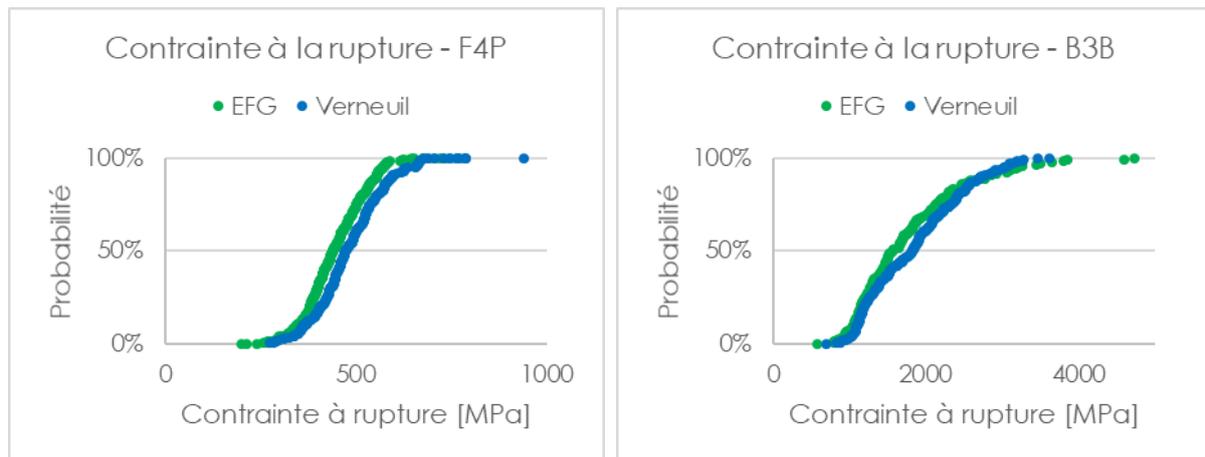


Figure V-10 : Courbes de probabilité cumulée des contraintes à la rupture en flexion des cristaux obtenus par les deux procédés.

L'imagerie aux rayons X menée à l'ESRF a permis de mettre en évidence une différence de densité de dislocations de deux ordres de grandeur entre les procédés de fabrication. Les densités de dislocations mesurées sur les cristaux EFG en rocking curve imaging sont de  $4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ , alors qu'avec cette même technique nous mesurons des densités allant jusqu'à  $9 \cdot 10^9 \text{ m}^{-2}$  pour les cristaux Verneuil. La topographie en lumière blanche confirme cet ordre de grandeur pour les cristaux Verneuil, avec des densités de dislocations géométriquement nécessaires de l'ordre de  $10^9 \text{ m}^{-2}$ . De plus, les cristaux Verneuil possèdent également des joints de grains qui représentent des réserves de dislocations, comme l'ont montré les essais de nano-indentation. Les dislocations qui se sont rassemblées lors de la formation des joints de grains s'en échappent lorsque le niveau de la contrainte appliquée est suffisant.

Les différences de comportement mécanique identifiées au sein de chaque procédé mettent également en évidence le lien entre la densité de dislocations et la contrainte à la rupture.

#### V.4.2 Parmi les cristaux EFG

Parmi les cristaux EFG, deux paramètres de croissance sont identifiés comme étant à l'origine des différences de comportement mécanique : la position de la filière en flexion quatre points, et le four de cristallisation en flexion bille sur trois billes. Les distributions ayant permis d'identifier ces différences sont rappelées en Figure V-11. Elles montrent des meilleures résistances à la rupture pour les cristaux du four n°4, ou ceux de la filière externe.

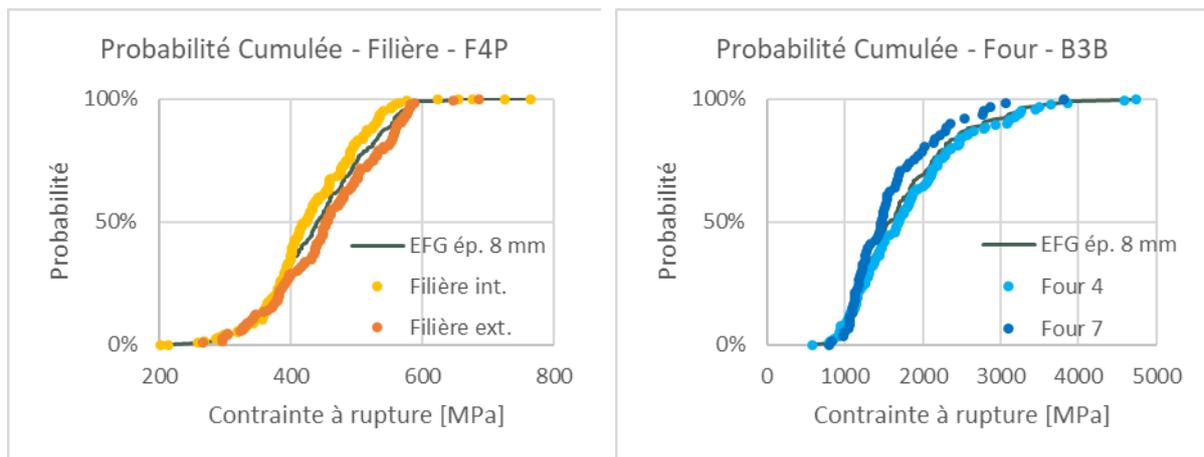


Figure V-11 : Distributions significativement différentes identifiées lors des essais de flexion sur les cristaux EFG.

Les caractérisations au synchrotron ont cette fois encore permis de mettre en évidence la corrélation avec les densités de dislocations. Tout d'abord avec les images de diffraction en section du plan  $\{11\bar{2}0\}$  en rocking curve imaging, sur lesquelles les dislocations peuvent être comptées individuellement. Deux cristaux ont été observés de cette manière, prélevés en début de cristallisation de la filière interne, dans chacun des deux fours. L'image d'une section pour chaque échantillon est rappelée en Figure V-12, chaque point correspondant à l'intersection entre une dislocation et la section de cristal imagée. L'échantillon du four n° 4 ( $\rho = 4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ ) possède quatre fois plus de dislocations que celui du four n° 7 ( $\rho = 1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ ). Un joint de grains a également été identifié sur le cristal issu du four n°4, d'une désorientation très faible (5 minutes d'arc) par rapport à celles des cristaux Verneuil (plusieurs degrés), lui ayant permis d'être approuvé lors des contrôles qualités visuels. Son observation aux rayons X permet de confirmer que le joint de grains est composé de dislocations, puisque localement la densité augmente fortement.

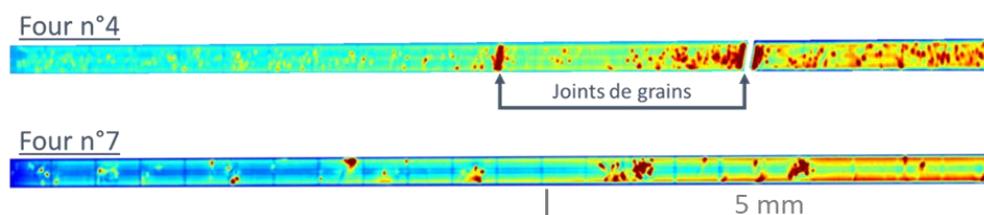


Figure V-12 : Images de sections en rocking curve imaging du plan  $\{11\bar{2}0\}$  de cristaux EFG prélevés dans les deux fours de croissance.

La différence de qualité cristalline entre les filières interne et externe est également mise en évidence par les mesures de rocking curve, par diffraction (0006), dont les cartographies sont présentées dans le chapitre précédent. Les dislocations ne sont plus visibles individuellement, ce sont donc les largeurs de pics de diffraction qui sont comparées. La différence est particulièrement flagrante sur les images correspondant aux cristaux du four n°4, pour lesquelles l'échelle de couleur doit être adaptée entre les deux filières, comme rappelé par la Figure V-13. L'élargissement des pics de diffraction indique une augmentation de la densité de dislocations.

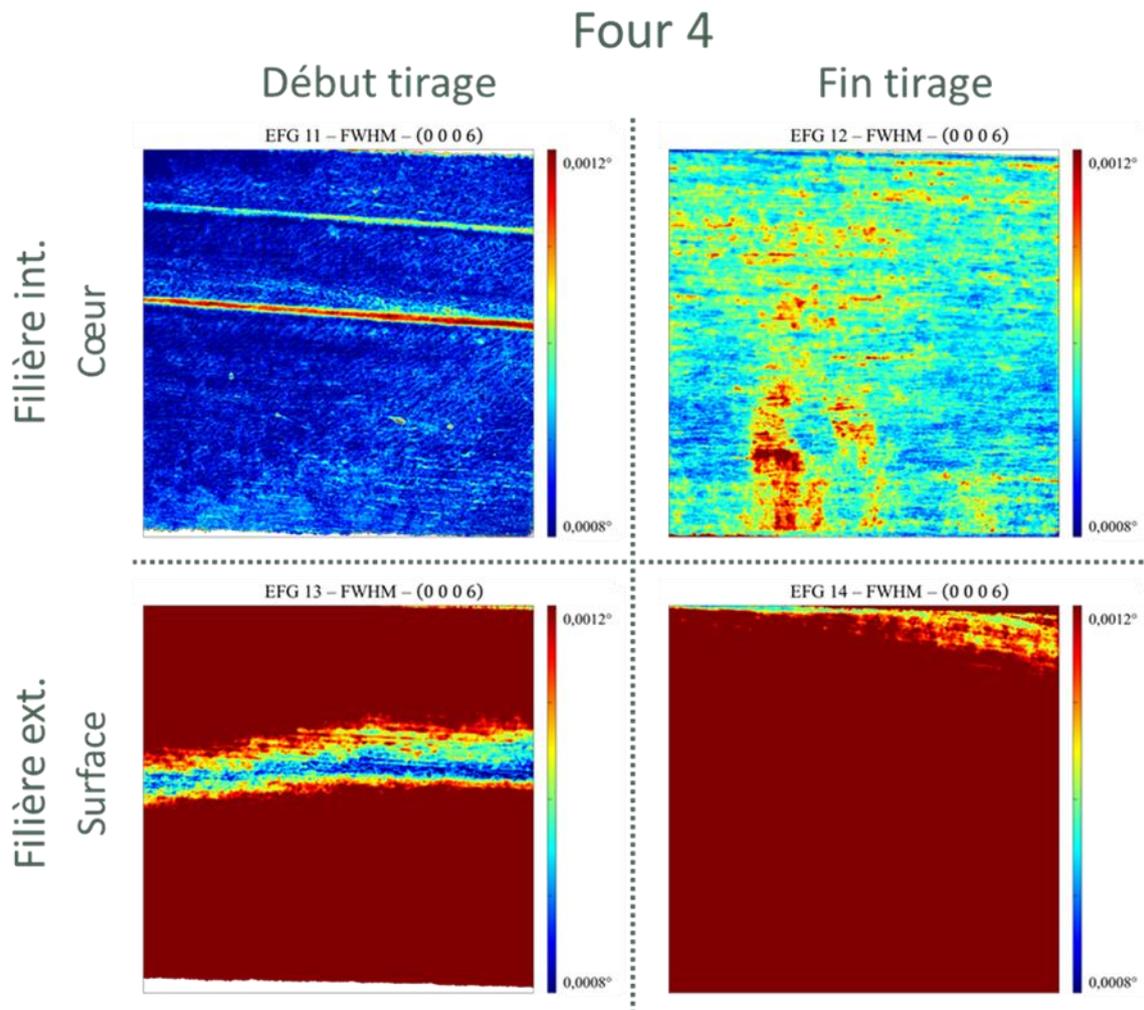


Figure V-13 : Cartographies en rocking curve imaging par diffraction (0006) des cristaux du four n°4, obtenues avec le détecteur 10×10 mm<sup>2</sup>.

Ces observations sur les cristaux EFG confirment donc que la valeur de la contrainte à la rupture augmente avec la densité de dislocations, même en l'absence de joints de grains. Tout d'abord, car la désorientation du joint de grain présent dans les cristaux du four n° 4, est extrêmement faible comparée à celles mesurées dans les cristaux Verneuil. Mais aussi parce que l'orientation des éprouvettes est dans la même direction que l'axe de croissance, et donc que le joint de grain. Celui-ci n'est donc présent que dans très peu d'éprouvettes. Enfin, la présence d'un joint de grains dans le tirage du four n° 4 peut être liée à la différence de comportement entre les deux fours, mais pas celle entre deux filières d'un même tirage.

### V.4.3 Au sein du procédé Verneuil

L'influence des dislocations sur la rupture est également observée dans les cristaux Verneuil, notamment à travers les résultats de la flexion bille sur trois billes des boules cristallisées avec des qualités de gaz différentes. Les cristaux obtenus avec les gaz RSA ont des valeurs de contrainte à la rupture plus élevées que ceux cristallisés avec les gaz Arkema, comme mis en évidence sur la Figure V-14.

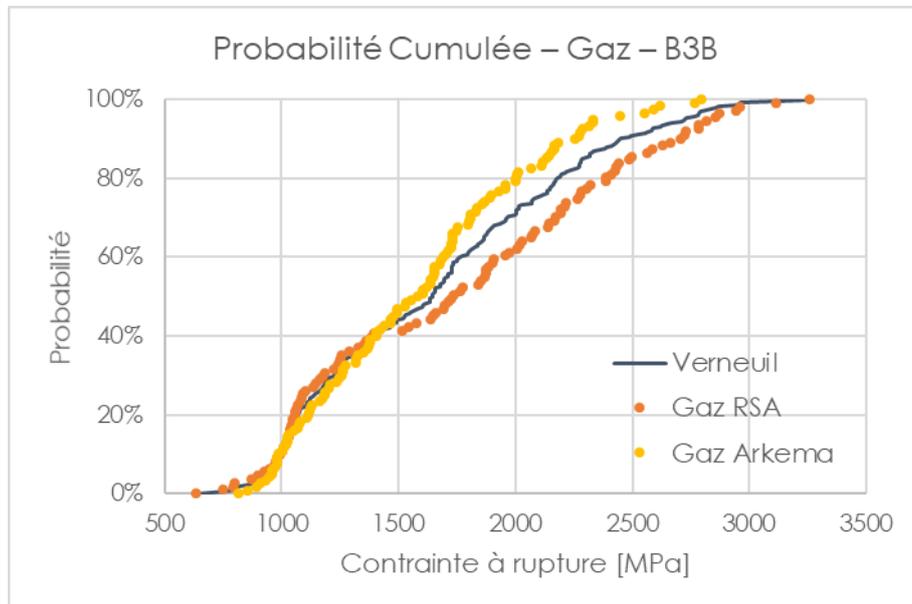


Figure V-14 : Valeurs de contrainte à la rupture en flexion bille sur trois billes des cristaux Verneuil en fonction de la qualité des gaz.

Les densités maximales de dislocations géométriquement nécessaires mesurées à l'ESRF sont de  $2$  à  $3 \cdot 10^9$   $m^{-2}$  pour les cristaux obtenus avec les gaz Arkema, tandis qu'elles sont de  $4$  à  $8 \cdot 10^9$   $m^{-2}$  pour ceux avec les gaz RSA. Les résultats de nano-indentation ont permis de confirmer la plus forte densité de dislocations des saphirs cristallisés avec les gaz RSA à travers des valeurs plus faibles des forces critiques de pop-in. Ces valeurs sont donc représentatives des densités de dislocations. En revanche, aucune différence en termes de quantité ou désorientation de joint de grains n'a été identifiée entre ces cristaux, confirmant que seule la densité de dislocations a un impact sur la contrainte à la rupture.

#### V.4.3.1 Le rôle des joints de grains

Les différences notables en termes de joints de grains identifiées dans les cristaux Verneuil sont les fortes désorientations des grains en tête par rapport au pied de boule, et la plus grande quantité de grains (donc de plus petites tailles) en fin de cycle isolant.

Les essais mécaniques ont révélé une différence de contrainte à la rupture en bille sur trois billes entre pied et tête de boule, mais celle-ci est principalement liée à la présence de défauts de types bulle et voile. En effet, la différence des distributions de valeur des contraintes à la rupture est significative entre celles de pied et de tête, mais elle ne l'est plus lorsque seules les valeurs d'échantillons sans défauts sont prises en compte. Les trois courbes de probabilité cumulée en Figure V-15 permettent de le visualiser.

Entre le début et la fin du cycle isolant, la différence de comportement mécanique s'illustre par la dispersion des valeurs, comme le montrent les courbes en Figure V-16. Parmi ces huit distributions, cinq paires ont été identifiées comme significativement différentes, comparant systématiquement des cristaux en début et fin de cycle isolant. L'augmentation du nombre de joints de grains dans le cristal impliquerait donc une plus forte dispersion des valeurs, sans pour autant influencer sur la valeur moyenne de la contrainte à la rupture.

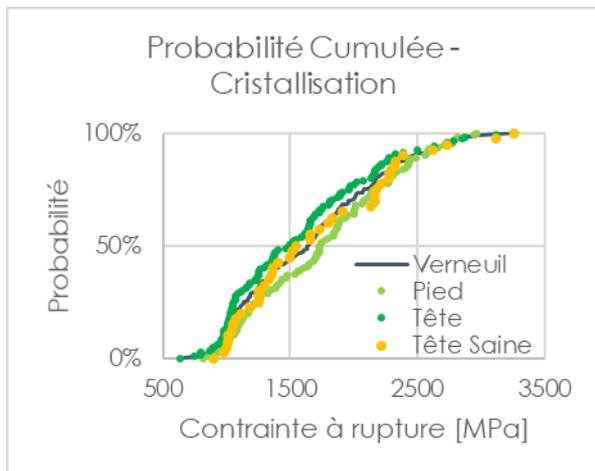


Figure V-15 : Distribution des valeurs de contraintes à la rupture en flexion bille sur trois billes des cristaux Verneuil en fonction de la position dans le cristal.

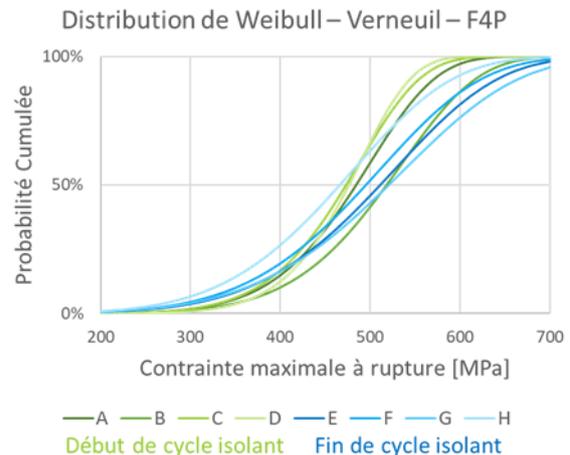


Figure V-16 : Distribution suivant une loi de Weibull des valeurs de contraintes à la rupture en flexion quatre points des cristaux Verneuil.

Deux hypothèses permettent de l'expliquer, la première est que les joints de grains sont suffisamment espacés pour ne pas influencer sur les mouvements de dislocations. Une seconde explication est que les joints de grains qui ont libéré des dislocations lors de l'initiation de la déformation plastique, se comportent ensuite comme des barrières à leurs mouvements, ainsi les deux effets se compensent. Dans les deux cas, la présence de joints de grains ne joue pas particulièrement de rôle sur la valeur de la contrainte à la rupture.

La dispersion plus importante des valeurs mesurées pour les cristaux obtenus en fin de cycle de vie des isolants, montre principalement une moins bonne homogénéité de la qualité cristalline. En effet, l'isolation des fours est de moins en moins efficace au fur et à mesure des cycles d'élaboration, c'est pourquoi ils sont renouvelés lorsque la qualité des cristaux se dégrade. Cette dispersion est plus liée aux conditions de croissance, qu'à une différence de structure cristalline.

D'une manière générale, la rupture d'un matériau a lieu lorsque celui-ci ne peut plus accommoder les contraintes autrement. Les dislocations, par leurs mouvements, permettent cette accommodation pendant le régime plastique. Cependant, dans le saphir, les dislocations sont initialement bloquées par les défauts ponctuels ségrégués autour d'elles, et doivent se libérer de leur atmosphère de Cottrell. Ensuite, leur mouvement peut être ralenti par d'éventuels défauts ponctuels présents sur leur parcours. Leur trajet se termine à la fin du domaine cristallin, qui peut être l'extrémité du cristal ou un joint de grains. Le saphir possédant peu de dislocations, le taux de déformation plastique qu'il est possible de cumuler par leurs mouvements reste limité, c'est pourquoi la rupture apparaît peu de temps après le début de la plasticité.

Les saphirs présentant une plus forte densité de dislocations ont une contrainte à la rupture plus élevée, car plus de dislocations se déplacent, permettant une plus grande déformation plastique, et ainsi d'encaisser un peu plus de contrainte. Les joints de grains ont un effet sur le début de la plasticité, en libérant des dislocations, cependant ils ne semblent pas avoir d'effet sur la rupture. L'impact qu'ils ont sur le libre parcours moyen des dislocations, est donc compensé par la libération de nouvelles dislocations pour initier la plasticité.

## V.5 Apparition des dislocations au cours de la croissance

Nous avons vu que les dislocations ont un rôle crucial dans le comportement mécanique des cristaux. Leur densité influe à la fois sur la transition élastique-plastique, mais aussi sur la valeur de la contrainte à la rupture. Les dislocations ont besoin d'énergie pour nucléer, ne serait-ce que pour la formation des fautes d'empilement situées entre les dislocations partielles d'une même dislocation [Tochigi *et al.* 2018]. C'est pourquoi elles se forment plus facilement à haute température grâce à l'agitation thermique. De plus, la diffraction du plan  $\{11\bar{2}0\}$  en rocking curve imaging a permis d'identifier l'organisation dans le plan basal des dislocations dans les cristaux EFG. Les mouvements de dislocations étant facilités dans ce système au-dessus de 700°C, nous pouvons en déduire que les dislocations ne se forment et ne sont en mouvement qu'au-delà de cette température, c'est-à-dire lors de la phase de croissance, du maintien en température, ou en début de refroidissement. Lors de la fin du refroidissement, en dessous de 700 °C, le cristal n'est pas sollicité mécaniquement au point que des mouvements de dislocations soient nécessaire, elles restent donc à leur dernière position : dans le plan basal.

Lors de la croissance d'un cristal, si le gradient de température est constant, la dilatation thermique correspond à la déformation totale du cristal, et aucune contrainte thermoélastique ne se développe [Indenbom *et al.* 1973]. Dans les procédés de croissance Verneuil et EFG, la chaleur est apportée dans le cristal par l'interface avec le liquide, et elle s'évacue par radiation des surfaces libres, le gradient de température n'est donc pas constant. Le cœur du cristal est plus chaud que sa surface ; les courbes isothermes sont concaves. La dilatation thermique inhomogène dans une section de cristal induit des contraintes, qui à haute température sont immédiatement relaxées par multiplication des dislocations.

Lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante, le cœur de l'échantillon se contracte plus que la surface, puisque la différence de température est plus importante. Cette différence de retrait induit des contraintes en traction au centre du cristal, et des contraintes en compression sur la surface [Billig 1956]. Ces contraintes ne sont plus compensées par l'apparition de nouvelles dislocations, car l'apport d'énergie nécessaire n'est plus suffisant. De plus, les dislocations créées pour accommoder la dilatation thermique à haute température induisent elles aussi des contraintes dans le cristal froid.

### V.5.1 Entre les deux procédés

Les caractérisations structurales montrent une densité de dislocations plus élevée dans les cristaux Verneuil, de l'ordre de  $10^9 \text{ m}^{-2}$ , par rapport à celle des cristaux EFG de  $10^7 \text{ m}^{-2}$ . Cette différence s'explique par les gradients de température lors de la croissance, puisque c'est à haute température que les dislocations se forment et se

déplacent facilement. Or, les gradients de température sont complètement différents entre les deux procédés. Le chauffage inductif de la croissance EFG n'est pas comparable avec la flamme utilisée en Verneuil. Les valeurs des gradients de température à l'interface de solidification sont similaires : de l'ordre de  $4 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$  [Theodore 1998] à  $5 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$  [Carroz 2016] dans le procédé EFG, et entre  $2 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$  et  $4 \text{ K}\cdot\text{mm}^{-1}$  en Verneuil [Barvinschi *et al.* 1999]. Les valeurs mentionnées pour le procédé EFG correspondent au tirage d'un seul cristal, elles sont toutefois cohérentes avec la simulation multifilières [Stelian *et al.* 2018] discuté au paragraphe V.5.2.

Cependant, les cristaux ont des géométries très différentes, ce qui impacte les gradients de température transversaux, qui sont à l'origine de la formation des dislocations [Indenbom *et al.* 1973]. En effet, les cristaux EFG étudiés sont des plaques dont l'épaisseur maximale est de 8 mm, tandis que les boules Verneuil sont des cylindres d'un diamètre minimum de 34 mm. La chaleur s'évacue beaucoup plus rapidement vers la surface libre des cristaux EFG que Verneuil. En effet, pour une section de cristal perpendiculaire à l'axe de croissance, le point le plus chaud se situe au centre du cristal. Celui-ci évacue sa chaleur par conduction vers les parois du cristal. La conduction du saphir restant inchangée, l'écart de température entre le centre et la surface des cristaux lors de la croissance est donc beaucoup plus important dans les cristaux Verneuil que ceux EFG. Le rapport du périmètre sur la surface d'une section n'est que de 11% en Verneuil, quand il est au minimum de 30% en EFG. Ainsi, de plus nombreuses dislocations sont formées au cours de la croissance dans les cristaux Verneuil, en réponses aux contraintes thermiques plus importantes.

Les refroidissements des cristaux ne sont pas non plus comparables entre les deux procédés. Les cristaux EFG sont refroidis lentement sous atmosphère contrôlée, tandis que les cristaux Verneuil subissent un choc thermique lors de l'arrêt de flamme. Les cristaux Verneuil sont donc plus contraints, à la fois par le choc thermique, mais aussi par les nombreuses dislocations formées lors de la croissance. C'est pourquoi un recuit de stabilisation est nécessaire lors duquel les dislocations se réorganisent dans le cristal. Elles se regroupent au niveau des joints de grains dont les désorientations augmentent. Ce regroupement est partiellement réversible ; il permettra de libérer des dislocations lors de sollicitations mécaniques.

### V.5.2 Parmi les cristaux EFG

Les différentes caractérisations ont montré que la qualité cristalline des saphirs obtenus par EFG se dégrade de l'intérieur vers l'extérieur du tirage, et du début vers la fin de la cristallisation. Afin de mieux comprendre l'origine de ces différences, la simulation des échanges thermiques dans un quart de four lors d'un tirage de plaque de saphir de 8mm d'épaisseur a été réalisé par Carmen Stelian [Stelian *et al.* 2018]. Quelques simplifications ont été appliquées à la géométrie de la filière : l'interface solide-liquide est considérée plane et les courbures de la filière sont supprimées. La géométrie de la filière réelle est proche de l'isotherme de solidification représenté en Figure V-17, le centre étant plus bas que l'extérieur.

Le modèle utilisé prend en compte les transferts de chaleur par conduction et le rayonnement thermique du four comme des cristaux en croissance. Le saphir est considéré comme une source de rayonnement,  $Q_r$  (milieu participatif) dont la valeur est calculée à l'aide du coefficient d'absorption  $a$ , du rayonnement incident  $G$ , de

l'indice de réfraction  $n$ , de la constante de Stefan-Boltzmann  $\sigma$  et de la température  $T$ , par la formule :  $Q_R = a(G - 4n^2\sigma T^4)$ . Dans cette simulation simplifiée, l'alumine liquide est considérée opaque.

Les cartographies de température présentées en Figure V-17 montrent entre autres que le cristal en croissance sur la filière extérieure reçoit plus de chaleur que ceux au centre du tirage. Le rayonnement des parois du four est plus important que celui du saphir ; ainsi la plaque externe se comporte comme un écran, isolant le reste du tirage. Une centaine de degrés d'écart est calculée entre les germes des plaques internes et externes.

La plaque externe est donc soumise à un gradient de température transversal plus important que le centre du tirage, où la température est homogénéisée par les rayonnements équivalents des plaques. La plaque externe au tirage contient donc légèrement plus de dislocations, en réponse à ce gradient plus élevé par rapport à celle prélevée au cœur du tirage.

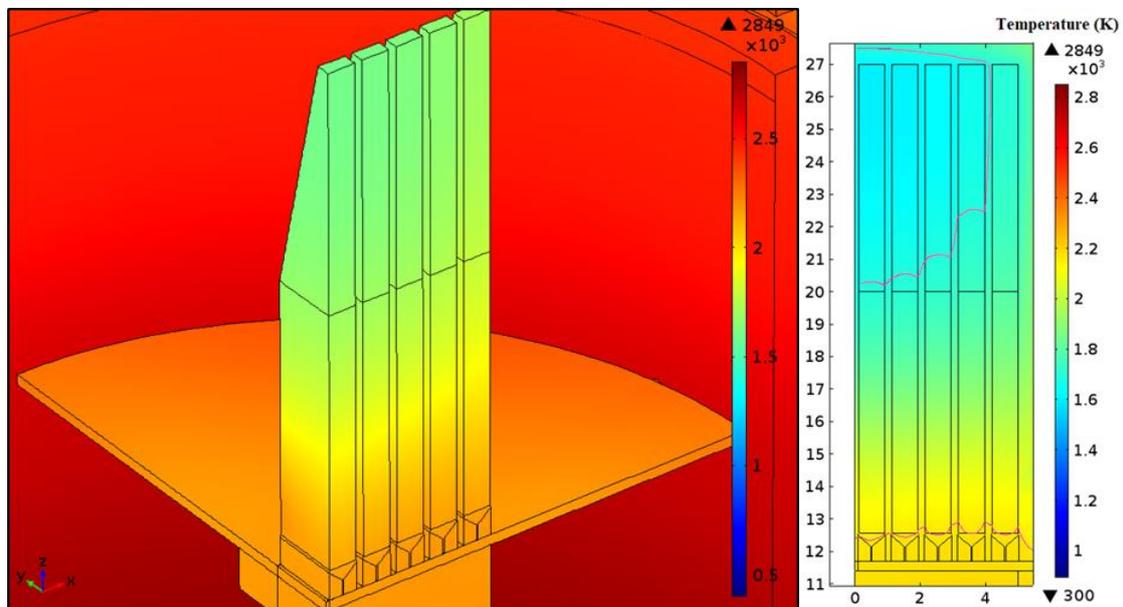


Figure V-17 : Modélisations de la répartition des températures lors d'un tirage EFG par Carmen Stelian. Modélisation d'un quart de four à gauche, et vue en coupe des cristaux avec courbes isothermes à 1400°C et 2000°C à droite [Stelian et al. 2018].

La différence de qualité cristalline entre début et fin de tirage s'explique alors par la combinaison de deux phénomènes : la propagation des dislocations lors de la croissance, et la génération de nouvelles dislocations. Ainsi, la fin de tirage présente à la fois les dislocations qui se sont propagées tout au long du tirage, ainsi que celles qui sont apparues au cours de la croissance [Theodore 1998]. Les contraintes thermomécaniques ont été également simulées pour un instant donné du tirage, elles sont présentées en Figure V-18.

Les contraintes internes sont principalement localisées à l'interface de croissance, et sont comparables dans les différentes plaques. Elles sont faibles (60 MPa au maximum) comparées à celles calculées pour des cristaux Czochralski (plus de 200 MPa sur la quasi-totalité du lingot) [Stelian et al. 2018]. D'après la Figure V-17, le refroidissement des plaques est équivalent à proximité de la filière, ce qui explique les faibles différences de contraintes thermomécaniques observées entre les plaques.

Cette simulation met en évidence la formation de dislocations au cours de la croissance. En effet, elle correspond à un instant donné du tirage, lorsque des dislocations sont nucléées dans la partie la plus contrainte du cristal, proche de la filière. Puis, la croissance se poursuivant, de nouvelles dislocations se forment en dessous des précédentes dans le cristal.

La différence de densité de dislocations entre début et fin de tirage peut être accentuée par le temps passé à haute température du début de cristallisation. En effet, le tirage durant plusieurs heures, les premiers instants de croissance sont maintenus à haute température. Ainsi, les dislocations formées en début de cristallisation pourraient avoir l'opportunité de se combiner et de s'annihiler par montée ou glissement dévié, abaissant ainsi la densité de dislocations.

Les caractérisations ont également mis en évidence une différence de qualité cristalline entre les deux fours, avec des cristaux de meilleure qualité dans le four n° 7. Celui-ci est plus large, il a donc plus d'inertie, et potentiellement une température plus homogène. Des simulations thermiques ont également été réalisées pour ce four, mais malheureusement pour un montage de filière totalement différent. Les températures ne peuvent donc pas être comparées, car la géométrie de la filière est liée au système d'écrantage qui joue un rôle crucial sur les gradients de température.

Enfin, les essais mécaniques ont mis en évidence une différence de comportement pour le tirage de 3,3 mm d'épaisseur dans le four n° 7. Les cristaux prélevés en fin de cristallisation de la filière interne, ont un comportement significativement différent du reste du tirage, sans que les caractérisations structurales n'aient révélées de différences particulières. Un nouvel essai mécanique est nécessaire pour s'assurer du phénomène avant de chercher à l'expliquer. Cette différence est probablement liée à un défaut non identifié lors des contrôles qualité, qui n'est pas forcément corrélée avec les paramètres procédés.

### V.5.3 Au sein du procédé Verneuil

Les cristaux Verneuil possèdent des joints de grains parallèles à la direction  $\vec{z}$ , dont le nombre et les désorientations augmentent au cours de la croissance. Ce phénomène déjà observé dans la littérature [Rinaudo & Orione 2000] s'explique par l'accumulation de contraintes lors de la croissance des cristaux Verneuil. Lorsque le cristal ne peut plus les absorber, un joint de grains est créé pour les relaxer. L'observation en rocking curve imaging le confirme, notamment grâce à l'image en section rappelée ci-dessous. Le joint de grains horizontal est orthogonal à l'axe de croissance, il correspond donc à l'instant de formation d'un nouveau grain pour accommoder les contraintes.

Les cristaux Verneuil ont des défauts plus nombreux en fin qu'en début de cristallisation, comme c'est le cas dans une moindre mesure pour les cristaux EFG. Cela s'explique de la même manière : la propagation des défauts cristallins lors de la phase

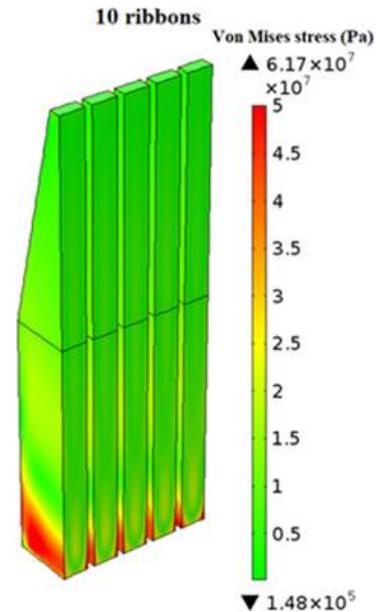


Figure V-18 : Simulation des contraintes thermomécaniques dans les cristaux en croissance [Stelian et al. 2018].

de croissance combinée à la formation de nouveaux défauts accommodant les contraintes thermiques lors du refroidissement. Lors du recuit de stabilisation, les dislocations peuvent facilement se déplacer et se regroupent aux joints de grains. En fin de cristallisation, les dislocations plus nombreuses qu'en début de cristallisation forment des joints de grains plus désorientés. De plus, la distance d'une dislocation jusqu'au joint de grains le plus proche est plus importante en début de cristallisation, où les joints de grains sont moins nombreux, et les grains plus larges. Le pied de boucle présente donc des rotations des plans cristallins à l'intérieur des grains, car les dislocations ne peuvent pas migrer jusqu'aux joints de grains trop éloignés.

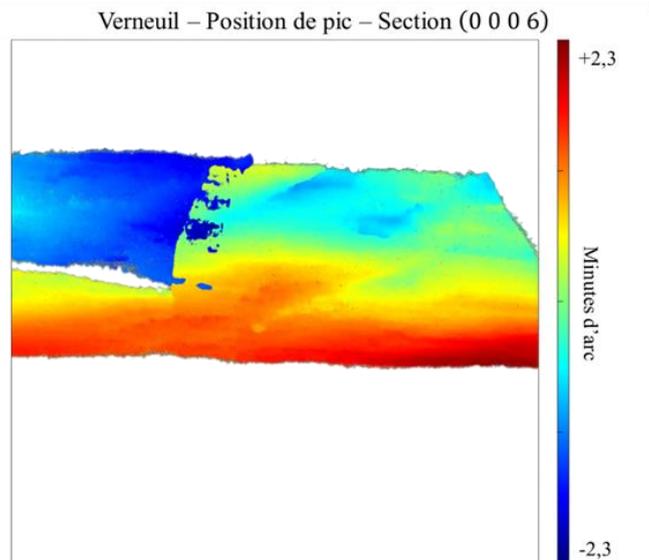


Figure V-19 : Cartographie de position de pic d'une section virtuelle d'un cristal Verneuil en Rocking curve Imaging, obtenue avec le détecteur  $1,5 \times 1,5 \text{ mm}^2$ .

Au cours du vieillissement de l'isolant, le nombre de joints de grains augmente dans les cristaux Verneuil. La dégradation du pouvoir isolant de l'installation influe sur les transferts de chaleur par augmentation du rayonnement entre le cristal et les parois du four. Ces échanges sont liés au gradient de température radial dans le cristal [Zeligman *et al.* 1975], qui devient plus importants. Le cristal est donc soumis à de plus fortes contraintes thermiques. Celles-ci ne peuvent être accommodées par les dislocations seules, de plus nombreux joints de grains sont alors formés.

Enfin, les cristaux obtenus avec les gaz RSA, avec une vitesse de cristallisation deux fois moins importante ont montré une plus forte densité de dislocations, que ce soit à travers les caractérisations au synchrotron, ou par nano indentation. Cette différence peut s'expliquer soit par la vitesse de croissance, soit par la qualité des gaz utilisés. Concernant la vitesse de croissance, le maintien plus long des cristaux dans les forts gradients de température créés par la flamme tend à favoriser la génération de nombreuses dislocations pour la vitesse lente de cristallisation. La qualité des gaz a également une influence sur les gradients de température générés par la flamme. Celle-ci est plus compliquée à estimer et demande une étude de la flamme Verneuil ; sujet sur lequel une thèse est en cours à RSA.

## V.6 Conclusion

Des dislocations, et des joints de grains qui sont des regroupements de dislocations, se forment lors de la croissance des cristaux en réponse aux variations de gradients de température. Le fort diamètre des boules Verneuil en comparaison à la faible épaisseur des plaques EFG, induit des gradients de température plus importants, et donc la multiplication de plus nombreuses dislocations. C'est pourquoi cent fois plus de dislocations sont mesurées dans les cristaux Verneuil par diffraction des rayons X.

Ces dislocations jouent ensuite un rôle sur les déformations des cristaux en réponses aux éventuelles sollicitations mécaniques. Leur densité détermine l'ampleur du domaine élastique : plus la densité de dislocations est faible, plus les déformations élastiques sont importantes avant de nucléer les dislocations mobiles nécessaires à la déformation plastique. Cependant, la plasticité peut également être retardée par l'atmosphère de Cottrell présente autour des dislocations, créée par la ségrégation de défauts ponctuels ou de micro-vides. Lors des essais, nous supposons que ce sont les ions  $Ti^{4+}$  et le défaut de compensation de charge associé, ainsi que les lacunes d'oxygènes qui viennent bloquer les dislocations et retarder la plasticité des cristaux Verneuil. Cependant, les atomes d'hydrogène peuvent également jouer un rôle. Une campagne de mesures de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permettrait d'en comparer la présence dans différents cristaux.

La contrainte à la rupture est également liée à la densité de dislocations : un cristal avec une forte densité de dislocations résiste mieux à la rupture. En effet, plus la densité de dislocations augmente, plus le cristal peut se déformer plastiquement et donc résister plus longtemps à la charge à laquelle il est soumis. Ce phénomène est observé entre les cristaux Verneuil et EFG, les cristaux Verneuil possèdent en moyenne cent fois plus de dislocations et ont montrés des contraintes à la rupture 5 % à 8 % supérieures dans les essais de flexion bille sur trois billes et quatre points. Le phénomène est également observé entre des cristaux issus d'un même procédé, obtenus sur différents four ou filières de croissance EFG, ou par la qualité des gaz utilisés en Verneuil.

Cependant, la différence de comportement entre les cristaux Verneuil et EFG pourrait également être liée à des natures de dislocations différentes. En effet, l'imagerie aux rayons X a montré que les dislocations sont organisées dans le plan basal dans les cristaux EFG. La nature des dislocations n'a pas été identifiée pour les cristaux Verneuil, et pourrait être différentes, ce qui expliquerait une différence de comportement mécanique. Pour cela, l'observation doit être réalisée sur un échantillon suffisamment mince afin que les dislocations ne soient pas superposées dans l'épaisseur. L'imagerie en transmission pourrait à nouveau se faire au synchrotron de Grenoble, ou par de la microscopie électronique en transmission à haute résolution.

## Conclusion

Les propriétés mécaniques des saphirs varient en fonction de leurs conditions d'élaboration, que ce soit par différents procédés, ou au sein d'un même procédé. Ainsi, les cristaux produits par R.S.A. Le Rubis ne passent pas tous avec la même facilité les contrôles qualités horlogers. Les propriétés mécaniques du saphir sont déjà largement étudiées, cependant elles fluctuent énormément en fonction de leur élaboration (procédé ou fournisseur par exemple) et préparation (polissage, précautions de mise en forme, stockage, etc...) ne permettant pas de répondre à une problématique industrielle. D'où la nécessité d'approfondir la compréhension des mécanismes physiques, à l'origine des différences de comportement mécaniques, des saphirs R.S.A à travers des essais dédiés. Ainsi, la corrélation entre le comportement mécanique des cristaux et leur élaboration, à travers la connaissance de leur qualité cristalline, a pu être établie.

Ceci passe par la caractérisation de cristaux à la traçabilité complète. Dans cette optique, deux mille éprouvettes ont été préparées, dont mille trois cents ont effectivement été testées mécaniquement. Pour chacune d'entre elles, une traçabilité exhaustive a été conservée tout au long de la mise en forme. Par exemple, la boule Verneuil dont est issu un disque de flexion bille sur trois billes est parfaitement connue (date de fabrication, rampe et chalumeau de croissance, géométrie du cristal, débits de gaz, etc...). Ces informations ont été conservées lors des étapes de préparation, à savoir : la rectification cylindrique effectuée chez un sous-traitant ; la découpe en tranches réalisée en interne, et le polissage chez un partenaire industriel. Ces informations sont ensuite complétées par les contrôles préliminaires aux essais. Une identification unique par éprouvette permet donc de répertorier ses dimensions exactes, son orientation cristalline et la présence de chaque type de défaut en plus de son origine.

La préparation minutieuse des éprouvettes permet d'établir un lien direct entre le comportement mécanique et la qualité cristalline des saphirs. Alors que la plupart des travaux connus étudient le durcissement des cristaux par des éléments externes tels que le dopage ou les revêtements de surface par exemple, nous n'avons trouvé aucun document mettant en question les défauts cristallins. L'originalité de cette thèse est donc d'étudier le durcissement lié uniquement à la qualité cristalline. Les essais de flexion quatre points et bille sur trois billes, tous deux imaginés, conçus et mis en œuvre lors de la thèse, ont mis en évidence des différences de résistance à la rupture entre cristaux. Ces résultats sont ensuite mis en perspectives avec ceux obtenus à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) par topographie en lumière blanche et Rocking Curve Imaging.

La principale différence observée est celle entre les deux procédés de croissance : la contrainte à la rupture des cristaux Verneuil est plus importante que celle des cristaux EFG quel que soit le test utilisé. Ce comportement est lié à la structure des cristaux, et plus particulièrement à la densité de dislocations cent fois plus importante dans les cristaux Verneuil. Les autres résultats mécaniques viennent confirmer que la contrainte à la rupture augmente avec la densité de dislocations.

Les essais de flexion sur les cristaux EFG ont mis en évidence deux différences de comportement mécanique qui peuvent être liées à la densité de dislocations. La

première, révélée par la flexion bille sur trois billes, est la meilleure résistance à la rupture des cristaux issus du four n° 4. Les images de Rocking Curve Imaging ont montré une densité de dislocations quatre fois supérieure ( $4 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ ) dans le tirage étudié par rapport à celui du four n° 7 ( $1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-2}$ ), expliquant la différence de comportement mécanique. La seconde différence a été révélée par la flexion quatre points, elle montre une meilleure résistance de la filière externe par rapport à la filière interne. Encore une fois, la diffraction des rayons X a montré que la qualité cristalline se dégrade de l'intérieur vers l'extérieur du tirage.

Parmi les cristaux Verneuil, ceux prélevés en tête de boule ont une meilleure résistance à la rupture liée à la plus forte densité de joints de grains, qui sont des amas de dislocations. De même, les saphirs obtenus avec les gaz RSA ont également des contraintes à la rupture et des densités de dislocations plus élevées que les cristaux obtenus avec les gaz Arkema. Quant à l'isolation du four, son vieillissement induit une plus forte dispersion des valeurs, liée à l'inhomogénéité des fours d'une même rampe.

La réponse à la problématique industrielle nécessite d'élargir le champ de vision en incluant les procédés d'élaboration, et leurs paramètres, dans la réflexion. La formation des dislocations, qui sont responsables du comportement mécanique des cristaux, a lieu lors de la croissance cristalline. Les dislocations se multiplient pour compenser des variations de gradient de température. Les cristaux Verneuil, soumis lors de leur croissance à de plus fortes variations de gradient de température que les cristaux EFG, possèdent une plus forte densité de dislocations. Cette densité plus élevée de deux ordres de grandeur leur confère une meilleure résistance à la rupture. Industriellement, il peut donc être intéressant de créer des variations de gradients de température, judicieusement optimisées, pour multiplier les dislocations, et optimiser la résistance des cristaux. À cet effet, l'utilisation de la simulation numérique des transferts de chaleur est un outil précieux.

Des essais de nano-indentation viennent approfondir la connaissance des mouvements de dislocations à travers l'étude de pop-in. Ce phénomène est une signature de l'initiation de la plasticité dans les cristaux. Leur étude a permis d'avancer l'hypothèse d'une interaction entre défauts ponctuels et dislocations. En effet, les éléments dopants et lacunes d'oxygène peuvent venir ségréger autour des dislocations, les immobilisant. Ainsi, la déformation plastique des cristaux Verneuil, dont des mesures de thermoluminescence ont montré qu'ils possèdent plus de défauts ponctuels, est retardée par rapport à celle des cristaux EFG.

Les différents mécanismes de déformation sont abordés dans cette thèse uniquement de manière qualitative, et non quantitative, à travers de nombreuses hypothèses. L'un des points stratégiques à approfondir est l'interaction entre les dislocations et les défauts ponctuels. En effet, les essais n'ont pas permis d'identifier le type de défaut interagissant majoritairement avec les dislocations. De plus, nous avons identifié que ces défauts retardent la plasticité, mais ils peuvent également continuer à interagir avec les dislocations lors des déformations plastiques. De nouveaux essais sur des cristaux présentant des défauts ponctuels ciblés permettraient d'approfondir ce point. Les travaux menés à l'Université de Tokyo [Nakamura *et al.* 2017 ; Tochigi *et al.* 2017 ; Tochigi *et al.* 2018] ont également montré l'intérêt de la

microscopie électronique en transmission pour étudier les interactions entre défauts ponctuels et dislocations. Ce genre d'essai peut donc être également envisagé.

La formation des dislocations lors de la croissance des cristaux est également étudiée de manière qualitative. La connaissance des échanges de chaleur au sein du procédé EFG est actuellement plus complète que celle du procédé Verneuil. L'approfondissement de l'interaction entre la flamme et le cristal lors de la croissance Verneuil permettra entre autres de mieux comprendre la distribution des dislocations dans le cristal. Ce travail est en cours à travers la thèse de Khiscia Utria Salas.

Enfin, les densités de dislocations mesurées à l'ESRF sont peu représentatives des cristaux, puisqu'elles n'ont été réalisées que sur très peu d'échantillons. L'approfondissement du protocole d'attaque chimique, notamment en assurant sa reproductibilité, permettrait des mesures plus représentatives. En effet, cette technique est moins coûteuse que l'utilisation d'un faisceau synchrotron. Ainsi, de nombreux cristaux pourraient être testés, fournissant la statistique nécessaire à l'estimation représentative d'une densité de dislocations.

Les résultats obtenus lors de ce travail de thèse offrent à l'entreprise R.S.A Le Rubis une meilleure connaissance du comportement mécanique de ses cristaux. En effet, des différences de résistances à la rupture ont été identifiées entre les cristaux. Ces différences ont pu être reliées à des densités de dislocations, et donc aux variations de gradients de température lors de l'élaboration. Des pistes de compréhension des mécanismes physiques à l'origine des différences de résistance ont été élaborées de manière uniquement qualitative. En attendant de les approfondir, le producteur de saphir peut déjà envisager des modifications sur ses procédés pour améliorer la résistance de ces cristaux, à travers des densités de dislocations plus élevées.



## Bibliographie

NF EN 843-1:2007-09 - Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante, 2007

[Alford & Stephens 1963]

W. J. Alford & D. L. Stephens "Chemical polishing and etching techniques for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 46, no. 4, pp. 193–194, 1963.

[Alombert-Goget *et al.* 2016]

G. Alombert-Goget, H. Li, J. Faria, S. Labor, D. Guignier & K. Lebbou "Titanium distribution in Ti-sapphire single crystals grown by Czochralski and Verneuil technique", *Optical Materials*, vol. 51, pp. 1–4, 2016.

[Azdari *et al.* 1998]

A. Azdari, S. Nemat-Nasser & J. Rome "Experimental observations and computational modeling of fracturing in an anisotropic brittle crystal (Sapphire)", *International Journal of Fracture*, vol. 94, pp. 251–266, 1998.

[Baudot 2008]

J. Y. Baudot, "Techniques et concepts de l'entreprise, de la finance et de l'économie (et fondements mathématiques)", 2008. <http://jybaudot.fr>

[Becher 1976]

P. F. Becher "Fracture-Strength Anisotropy of Sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, no. 1-2, pp. 59-61, 1976.

[Billig 1956]

E. Billig "Some defects in crystals grown from the melt. I. Defects caused by thermal stresses", *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, vol. 235, no. 1200, pp. 37-55, 1956.

[Black 2001]

D. Black "Strength-Limiting Surface Damage in Single-Crystal Sapphire Imaged by X-ray Topography", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 84, no. 10, pp. 2351-2355, 2001.

[Bodur *et al.* 2005]

C. T. Bodur, J. Chang & A. S. Argon "Molecular dynamics simulation of basal and pyramidal system edge dislocations in sapphire", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, pp. 1431-1439, 2005.

[Börger *et al.* 2002]

A. Börger, P. Supancic & R. Danzer "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1425–1436, 2002.

[Börger *et al.* 2004]

A. Börger, P. Supancic & R. Danzer "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 2917–2928, 2004.

[Bouteille 2019]

V. Bouteille "Comportement mécanique du saphir synthétique", *Rapport de stage de DUT SGM*, Université Savoie Mont Blanc, 2019.

- [Bunoiu 2003]  
O. M. Bunoiu "Influence des conditions hydrodynamiques et thermodynamiques sur la répartition des microbulles dans le saphir préformé", *Thèse de doctorat de l'INPG et de Universitatea de Vest Timisoara*, 2003.
- [Cadoz *et al.* 1981]  
J. Cadoz, J. Castaing & J. Philibert "Glissement prismatique de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> déformé par compression", *Revue de Physique Appliqué*, vol. 16, pp.135-144, 1981.
- [Capolo 2007]  
L. Capolo "Contribution à l'étude des hétérogénéités de déformation viscoplastique e la glace lh mono et multi cristalline : essais de compression in-situ sous rayonnement X", *Thèse de doctorat de l'Université Joseph-Fourier – Grenoble I*, 2007.
- [Carroz 2016]  
L. Carroz "Etude et mise en œuvre d'un procédé de préformage d'un alliage eutectique d'oxydes", *Thèse de doctorat la communauté univeristaité Grenoble Alpes*, 2016.
- [Champion & Clemence 1967]  
J. A. Champion & M. A. Clemence "Etch pits in flux-grown corundum", *Journal of Materials Science*, vol. 2, pp. 153–159 , 1967.
- [Chan & Lawn 1988]  
H. M. Chan & B. R. Lawn "Indentation deformation and Fracture of Sapphire", *Journal of the american Ceramic Society*, vol. 71, no. 1, pp. 29-35, 1988.
- [Choi *et al.* 1997]  
J.-H. Choi, D.-Y. Kim, B. J. Hockey, S. M. Wiederhorn, C. A. Handwerker, J. E. Blendell, W. C. Carter & A. R. Roosen "Equilibrium Shape of Internal Cavities in Sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, no. 1, pp. 62-68, 1997.
- [Czochralski 1918]  
J. Czochralski, "Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 92U , pp. 219–221, 1918 ; cité dans [Duffar 2010].
- [Danzer *et al.* 2006]  
R. Danzer, P. Supancic & W. Harrer "Biaxial Tensile Strength Test for Brittle Rectangular Plates", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. 114, no. 11, pp. 1054–160, 2006.
- [Danzer *et al.* 2007]  
R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic, T. Lube, Z. Wang & A. Börger "The ball on three balls test – Strength and failure analysis of different materials", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 1481–1485, 2007.
- [Denape 1996]  
J. Denape "Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques", *Techniques de l'ingénieur*, ref. A2O1OA, 1996.
- [Dixon 1951]  
W. J. Dixon "Ratios involving extreme values" *The Annals of Mathematical Statistics*, vol. 22, no. 1, pp. 68–78, 1951.
- [Dobrovinskaya *et al.* 2009]  
E. R. Dobrovinskaya, L. A. Lytvynov & V. Pishchik "Sapphire: Material, Manufacturing, Applications", *Springer*, 2009.
- [Duffar 2010]  
T. Duffar "Crystal Growth Processes Based en Capillarity", John Wiley & Sons, 2010.

- [Evans et al. 1994]  
B. D. Evans, G. J. Pogatshnik & Y. Chen "Optical properties of lattice defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. 91, pp. 258–262, 1994.
- [Fischer et al. 1990]  
J. W. Fischer, W. R. Compton, N. A. Jaeger & D. C. Harris "Strength of sapphire as a function of temperature and crystal orientation", *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Window and Dome Technologies and Materials II*, vol. 1326, pp. 11-22, 1990 ; 34th Annual International Technical Symposium on Optical and Optoelectronic Applied Science and Engineering, San Diego, CA, United States.
- [Gay et al. 1953]  
P. Gay, P. B. Hirsch & A. Kelly "The estimation of dislocation densities in metals from X-ray data", *Acta Metallurgica*, vol. 1, pp. 315–319, 1953.
- [Gaydon & Wolfhard 1979]  
A. G. Gaydon & H. G. Wolfhard "Flames, Their Structure, Radiation, and Temperature" Chapman & Hall, 1979.
- [Giroud 2018]  
L. Giroud "Révélation et étude des dislocations dans le saphir synthétique", *Rapport de stage de DUT Chimie*, Université Grenoble Alpes, 2018.
- [Glandus 1986]  
J. Glandus "Meaning of the biaxial flexure tests of discs for strength measurements", *Journal de Physique Colloques*, vol. 47, no. C1, pp. C1-595-C1-600, 1986.
- [Graça et al. 2014]  
S. Graça, V. Trabadelo, A. Neels, J. Kuebler, V. Le Nader, G. Gamez, M. Döbeli & K. Wasmer "Influence of mosaicity on the fracture behavior of sapphire", *Acta Materialia*, vol. 67, pp. 67–80, 2014.
- [Gurjyants et al. 1999]  
P. A. Gurjyants, M. Y. Starostin, V. N. Kurlov, F. Theodore & J. Delepine "Effect of growth conditions on the strength of shaped sapphire", *Journal of Crystal Growth*, vol. 198–199, pp. 227–231, 1999.
- [Hainsworth & Page 1994]  
S. V. Hainsworth & T. F. Page "Nanoindentation studies of the chemomechanical effect in sapphire", *Journal of Materials Science*, vol. 29, no. 21, pp. 5529–5540, 1994.
- [Harrer et al. 2007]  
W. Harrer, R. Danzer, P. Supancic, T. Lube "The ball on three balls test: Strength testing of specimens of different sizes and geometries", *10 th International Conference of the European Ceramic Society, At Baden-Baden*, pp. 1271–1275, 2007.
- [Harris 2009]  
D. C. Harris "Evolution of the sapphire industry: Rubicon Technology and Gavish", *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Window and Dome Technologies and Materials XI*, vol. 7302, pp. 730202.1-12, 2009 ; *SPIE Defense, Security, and Sensing*, Orlando, Florida, United States.
- [Heuer et al. 1998]  
A. H. Heuer, K. P. D. Lagerlöf & J. Castaing "Slip and twinning dislocations in sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", *Philosophical Magazine A*, vol. 78, no. 3, pp. 747-763, 1998.
- [Hirth & Lothe 1982]  
J. P. Hirth & J. Lothe "Theory of dislocations", *John Wiley and Sons*, New-York, 1982 ; cité dans [Nakamura et al. 2017].

- [Hoaglin 2003]  
D. C. Hoaglin "John W. Tukey and data analysis" *Statistical Science*, vol. 18, no. 3, pp. 311–318, 2003.
- [Hull & Bacon 2011]  
D. Hull & D. J. Bacon "Introduction to dislocations", fifth Edition, Butterworth-Heinemann, 2011.
- [Indenbom et al. 1973]  
V. L. Indenbom, I. S. Zhitomirskii & T. S. Chebanova "Internal stresses developing during crystal growth under a steady-state regime", *Kristallografiya*, n° 18, pp.39-48, 1973.
- [Iost 2013]  
A. Iost "Détermination de la ténacité de matériaux fragiles ou ductiles à partir de l'essai d'indentation", *Revue de Métallurgie*, n° 110, pp.215-233, 2013.
- [Iwasa et al. 1981]  
M. Iwasa, T. Ueno & R. C. Bradt "Fracture Toughness of Quartz and Sapphire Single Crystals at Room Temperature", *Journal of the Society of Materials Science, Japan*, vol. 30, no. 337, pp. 1001–1004, 1981 ; Cité dans [Salem 2006].
- [Jacoby & Goodrich 2005]  
K. T. Jacoby & S. M. Goodrich "How Edge Finish Affects the Strength of Sapphire", *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Window and Dome Technologies and Materials IX*, vol. 5786, pp.188-194, 2005 ; *Defense and Security*, Orlando, Florida, United States.
- [Janowski & Conrad 1964]  
J. R. Janowski & H. Conrad "Dislocations in ruby laser crystals", *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, vol. 230, pp. 717–725, 2004.
- [Johnson 1985]  
K. L. Johnson "Contact mechanics", *Cambridge University Press*, 1958.
- [Johnson & Moran 1999]  
L. F. Johnson & M. B. Moran "Compressive coatings for strengthened sapphire", *Proceedings of SPIE – The International Society for Optical Engineering, Window and Dome Technologies and Materials VI*, vol. 3705, pp. 130-141, 1999 ; *AeroSense '99*, Orlando, FL, United States.
- [Klein & Gentilman 2001]  
C. A. Klein & R. L. Gentilman "Flexural strength of sapphire: measurements performed at SoRI UMass, and UDRI", *Inorganic Optical Materials III*, vol.4452, 2001.
- [Klein et al. 2002]  
C. A. Klein, R. P. Miller & R. L. Gentilman "Characteristic strength and Weibull modulus of selected infrared-transmitting materials", *Optical Engineering*, vol. 41, no. 12, 2002.
- [Klein 2004]  
C. A. Klein "Flexural strength of sapphire: Weibull statistical analysis of stressed area, surface coating, and polishing procedure effects", *Journal of Applied Physics*, vol. 96, no. 6, pp. 3172–3179, 2004.
- [Kortov et al. 2017]  
V. Kortov, A. Lushchik, V. Nagirnyi, D. Ananchenko & I. Romet "Spectrally resolved thermally stimulated luminescence of irradiated anion-defective alumina single crystals", *Journal of Luminescence*, vol. 186, pp. 189-193, 2017.

- [Krell & Schulze 1979]  
A. Krell & D. Schulze "<1210> Zone fracture anisotropy of sapphire", *Physica Status Solidi(a)*, vol. 52, no. 1, pp. K45–K48, 1979.
- [Kronberg 1957]  
M. L. Kronberg "Plastic deformation of single crystals of sapphire: Basal Slip and Twinning", *Acta Metallurgica*, vol. 5, no. 9, pp. 507-524, 1957.
- [Kronenberg et al. 2000]  
A. K. Kronenberg, J. Castaing, T. E. Mitchell & S. H. Kirby "Hydrogen defects in  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and water weakening of sapphire and alumina ceramics between 600 and 1 000°C – I. Infrared characterization of defects", *Acta Materialia*, vol. 48, pp. 1481-1494, 2000.
- [Kotchick & Tressler 1980]  
D. M. Kotchick & R. E. Tressler "Deformation Behavior of Sapphire via the Prismatic Slip System", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 63, no. 7–8, pp. 429–434, 1980.
- [Labor 2003]  
S. Labor "Étude expérimentale d'une flamme de diffusion oxygène-hydrogène ensemencée en particules solides d'alumine", *Thèse de doctorat de l'École centrale de Lyon*, 2003.
- [Lagerlof et al. 1994]  
K. P. D. Lagerlof, A. H. Heuer, J. Castaing, J. P. Riviere & T. E. Mitchell "Slip and Twinning in Sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 2, pp. 385–397, 1994.
- [Lamon 2016]  
J. Lamon "Chapter 2 - Statistical probabilistic approaches to brittle fracture: The Weibull model" dans "Brittle Fracture and Damage of Brittle Materials and Composites" *ISTE Press - Elsevier*, pp. 35–49 , 2016.
- [Lanin et al. 2003]  
A. G. Lanin, E. L. Muravin, V. P. Popov & V. N. Turchin "Thermal shock resistance and thermal-mechanical processing of sapphire", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 23, no. 3, pp. 455–468, 2003.
- [Lartigue-Korinek & Castaing 2003]  
S. Lartigue-Korinek & J. Castaing "Slip and twinning in polycrystalline alumina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) deformed under hydrostatic pressure between 600°C and 1 000°C", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 4, pp. 566–573, 2003.
- [Lube et al. 2016]  
T. Lube, S. Rasche & T. G. T. Nindhia "A fracture toughness test using the ball-on-three-balls test", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 99, no. 1 , pp. 249-256, 2016.
- [Ma et al. 2020]  
Y. Ma, L. Cao, W. Hang, T. Zhang & J. Yuan "Crystallographic orientation effect on the incipient plasticity and its stochastic behavior of a sapphire single crystal by spherical nanoindentation", *Ceramics International*, 2020.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.102>.
- [Maciejak & Aubert 2007]  
O. Maciejak & P. Aubert "Mesure de dureté par nano-indentation", *Techniques de l'ingénieur*, réf. NM7200 V1, 2007.
- [Mao & Shen 2012]  
W. Mao & Y. Shen "Nanoindentation Study of Pop-in Phenomenon Characteristics and Mechanical Properties of Sapphire (10-12) crystal", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 95, no. 11, pp. 3605-3612, 2012.

- [Mitchell & Heuer 1977]  
T. E. Mitchell & A. H. Heuer "Solution Hardening by aliovalent cations in ionic crystals", *Materials Science and Engineering*, vol. 28, pp. 81–97, 1977.
- [Mitchell et al. 1979]  
T. E. Mitchell, L. W. Hobbs, A. H. Heuer, J. Castaing, J. Cadoz & J. Philibert "Interaction between point defects and dislocations in oxides", *Acta Metallurgica*, vol. 27, pp. 1677–1691, 1979.
- [Mizumoto et al. 2017]  
Y. Mizumoto, P. Maas, Y. Kakinuma & S. Min "Investigation of the cutting mechanisms and the anisotropic ductility of monocrystalline sapphire", *CIRP Annals - Manufacturing Technology*, vol. 66, no. 1, pp. 89–92, 2017.
- [Montagne et al. 2014]  
A. Montagne, S. Pathak, X. Maeder & J. Michler "Plasticity and fracture of sapphire at room temperature: Load-controlled microcompression of four different orientations", *Ceramics International*, vol. 40, no. 1, pp. 2083–2090, 2014.
- [Nakamura et al. 2017]  
A. Nakamura, K. Matsunga, E. Tochigi, N. Shibata, Y. Ikuhara & K. P. D. Lagerlöf "Another origin of yield drop behavior in sapphire deformed via basal slip: Recombination of climb-dissociated partial dislocations", *Scripta Materialia*, vol. 138, pp. 109–113, 2017.
- [Newcomb & Tressler 1994]  
S. A. Newcomb & R. E. Tressler "High-Temperature Fracture Toughness of Sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 77, no. 11, pp. 3030–3032, 1994.
- [Nowak et al. 1992]  
R. Nowak, K. Ueno, M. Kinoshita "Indentation fracture of pure and MeV energy ion implanted sapphire", *Fracture Mechanics of Ceramic*, vol. 10, Edited by R.C. Bradt, D. P. H. Hasselman, D. Munz, M. Sakai & V. Ya. Shevchenko, *Springer Science + Business Media*, New-York, originally published by *Plenum Press*, New York, 1992.
- [Nowak & Sakai 1994]  
R. Nowak & M. Sakai "The anisotropy of surface deformation of sapphire: continuous indentation of triangular indenter", *Acta Metallurgica et Materialia*, vol. 42, no. 8, pp. 2879–2891, 1994.
- [Nye 1985]  
J. F. Nye "Physical properties of crystals, Their representation by tensors and matrices", Oxford Science Publications, 2010.
- [Oliver & Pharr 1992]  
W. C. Oliver & G. M. Pharr "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments", *Journal of Materials Research*, vol. 7, no. 6, pp. 1564–1583, 1992.
- [Oliver & Pharr 2004]  
W. C. Oliver & G. M. Pharr "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology", *Journal of Materials Research*, vol. 19, no. 1, pp. 3–20, 2004.
- [Patel et al. 2000]  
P.J. Patel, J. J. Swab & G. A. Glide "Fractures properties and behaviour of transparent ceramics", *Inorganic Optical Materials II*, vol. 4102, 2000.
- [Patzelt 1985]  
W. J. Patzelt "Polarized light microscopy : Principles, instruments, applications" 3rd Edition, *Ernst Leitz Wetzlar GmbH*, 1985.

- [Pinkas *et al.* 2010]  
M. Pinkas, H. Lotem, Y. Golan, Y. Einav, R. Golan, E. Chakotay, A. Haim, E. Sinai, M. Vaknin, Y. Hershkovitz & A. Horowitz "Thermal healing of the sub-surface damage layer in sapphire", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 124, pp. 323-329, 2010.
- [Pletka *et al.* 1977]  
B. J. Pletka, T. E. Mitchell & A. H. Heuer "Solid solution hardening of sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)", *Physica Status Solidi (a)*, vol. 39, pp. 301–311, 1977.
- [Quispe-Cancapa *et al.* 2005]  
J. J. Quispe-Cancapa, A. R. de Arellano-López, J. Martínez-Fernández & A. Sayir "Tensile strength of directionally solidified chromia-doped sapphire", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 25, no. 8, pp. 1259–1268, 2005.
- [Quispe-Cancapa *et al.* 2008]  
J.-J. Quispe-Cancapa, J.-M. López-Cepero, A. R. de Arellano-López & J. Martínez-Fernández "High-temperature fracture toughness of chromium-doped sapphire fibers", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 12, pp. 3994–4002, 2008.
- [Ricard & Cioccolani 1972]  
J. Ricard & A. Cioccolani "Croissance industrielle et caractérisation de grands monocristaux de saphir par la méthode de Verneuil", *Journal of Crystal Growth*, vol. 13/14, pp. 718-722, 1972.
- [Rinaudo & Orione 2000]  
C. Rinaudo & P. Orione "Characterization of Verneuil red corundum by X-ray topography", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 66, pp. 143-148, 2000.
- [Roberts *et al.* 1993]  
S. G. Roberts, M. Ellis & P. B. Hirsch "Dislocation dynamics and brittle-to-ductile transitions", *Materials Science and Engineering*, vol. A164, pp. 135-140, 1993.
- [Royer & Dieulesaint 2001]  
D. Royer & E. Dieulesaint "Acoustique – Propagation dans un solide", *Techniques de l'ingénieur*, réf. AF3814 V1, 2001.
- [Rudolph 2016]  
P. Rudolph "Fundamentals and engineering of defects", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, vol. 62, pp. 89-110, 2016.
- [Salem 2006]  
J. A. Salem "Slow crack growth and fracture toughness of sapphire for the international space station fluids and combustion facility", *National Aeronautics and Space Administration*, ref. NASA/TM–2006-214023, 2006.
- [Savrun *et al.* 2001]  
E. Savrun, C. Toy, W. D. Scott & D. C. Harris "The effect of titanium doping on the high-temperature rhombohedral twinning of sapphire", *Journal of Materials Science*, vol. 36, no. 9, pp. 2295–2301, 2001.
- [Scheel 2000]  
H. J. Scheel "Historical aspects of crystal growth technology", *Journal of Crystal Growth*, vol. 211, pp.1-12, 2000.
- [Scheuplein & Gibbs 1960]  
R. Scheuplein & P. Gibbs "Surface structure in Corundum: I, Etching of dislocations", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 43, no. 9, pp. 458–472, 2004.
- [Schmid & Harris 1998]  
F. Schmid & D. C. Harris "Effects of Crystal Orientation and Temperature on the Strength of Sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 4, pp. 885–893, 1998.

- [Scholz *et al.* 2004]  
T. Scholz, G. A. Schneider, J. Muñoz-Saldaña & M. V. Swain "Fracture toughness from submicron derived indentation cracks", *Applied Physics Letters*, vol. 84, no. 16, pp. 3055–3057, 2004.
- [Sen 2018]  
S. Gourav "Kyropoulos Growth and Characterizations of Titanium doped Sapphire", *Thèse de doctorat de la Communauté Université Grenoble Alpes*, 2018.
- [Shi *et al.* 2015]  
X. Shi, G. Pan, Y. Zhou, L. Xu, C. Zou & H. Gong "A study of chemical products formed on sapphire (0001) during chemical-mechanical polishing" *Surface & Coating Technology*, vol. 270, pp. 206–220, 2015.
- [Stelian *et al.* 2018]  
C. Stelian, J. Muzy, S. Labor, M. Fivel, H. Cabane & T. Duffar "Numerical analysis of thermal stress in semi-transparent oxide crystals grown by Czochralski and EFG methods", *Crystal Research and Technology*, vol. 54, no. 1, pp. 1800219, 2018.
- [Strobl *et al.* 2014]  
S. Strobl, S. Rasche, C. Krautgasser, E. Sharova & T. Lube "Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 34, pp. 1637-1642, 2014.
- [Tatarchenko 2005]  
V.A. Tatarchenko "Chapter 10: Sapphire Crystal Growth and Applications", in P. Capper édition "Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical & Optoelectronic Materials", pp. 299-338, John Wiley & Sons, 2005.
- [Theodore 1998]  
F. Theodore "Préformage de cristaux de saphir optique : Optimisation de la croissance hors fissuration par simulation numérique du problème thermomécanique", *Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble*, 1998.
- [Tochigi *et al.* 2017]  
E. Tochigi, Y. Kezuka, A. Nakamura, A. Nakamura, N. Shibata & Y. Ikuhara "Direct observation of impurity segregation at dislocation cores in ionic crystal", *Nano Letters*, vol. 17, pp. 2908-2912, 2017.
- [Tochigi *et al.* 2018]  
E. Tochigi, A. Nakamura, N. Shibata & Y. Ikuhara "Dislocation structures in low-angle grain boundaries of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>", *Crystals*, vol. 8, no. 3, pp. 133, 2018.
- [Tomaszewski 2002]  
P. E. Tomaszewski "Jan Czochralski – father of the Czochralski method", *Journal of Crystal Growth*, vol. 236, pp1-4, 2002.
- [Vardiman 1971]  
R. G. Vardiman "The chemical polishing and etch pitting of sapphire", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 118, no. 11, pp. 1804–1809, 1971.
- [Verneuil 1902]  
A. Verneuil, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, T.135, pp. 791–794, 1902.
- [Vodenitcharova *et al.* 2007]  
T. Vodenitcharova, L. C. Zhang, I. Zarudi, Y. Yin, H. Domyo, T. Ho & M. Sato "The effect of anisotropy on the deformation and fracture of sapphire wafers subjected to thermal shocks", *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 194, no. 1–3, pp. 52–62, 2007.

[Wiederhorn 1969]

S. M. Wiederhorn "Fracture of Sapphire", *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, no. 9, pp. 485–491, 1969.

[Wilson 1992]

A. J. C. Wilson, *International Tables for Crystallography*, volume C. Mathematical, Physical and Chemical Tables, Dordrecht Boston London: Kluwer academic, 1992.

[Winey et al. 2001]

J. M. Winey, Y. M. Gupta & D. E. Hare "r-axis sound speed and elastic properties of sapphire single crystals", *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 6, pp. 3109–3111, 2001.

[Wunderlich & Awaji 2001]

W. Wunderlich & H. Awaji "Molecular dynamics-simulations of the fracture toughness of sapphire", *Materials & Design*, vol. 22, no. 1, pp. 53–59, 2001.

[Xiao et al. 2004]

J. Xiao, S. Yin, M. Shao & X. Zhang "Observation of dislocation etch pits in a sapphire crystal grown by Cz method using environmental SEM", *Journal of Crystal Growth*, vol. 266, pp. 519–522, 2004.

[Yaroshevsky 2006]

A. A. Yaroshevsky "Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust", *Geochemistry International*, vol. 44, no. 1, pp. 48-55, 2006.

[Zeligman et al. 1975]

É. B. Zeligman, B. K. Kazurov & S. D. Krasnenkova "Some physicochemical growth conditions for single crystals in Verneuil's method", *Growth of Crystals*, vol. 9, Edited by N. N. Sheftal' & E. I. Givargizov, Translated by J. E. S. Bradley, Consultants Bureau – New-York and London, pp. 179–183, 1975.

[Zhang et al. 1990]

Q. Zhang, P. Deng & F. Gan "A new surface-polishing and defect-revealing etchant for sapphire", *Materials Letters*, vol. 9, no. 4, pp. 128–132, 1990.



## Annexe 1 : Essai de flexion quatre points non symétrique

Le positionnement des cylindres d'appuis est crucial en flexion quatre points. Nous résolvons ici un système dans lequel les appuis supérieurs sont décentrés par rapport à ceux inférieurs. L'essai est représenté en figure 1 avec  $a_1 < a_2$  ; et nous définissons  $a_2 - a_1 = \Delta a$

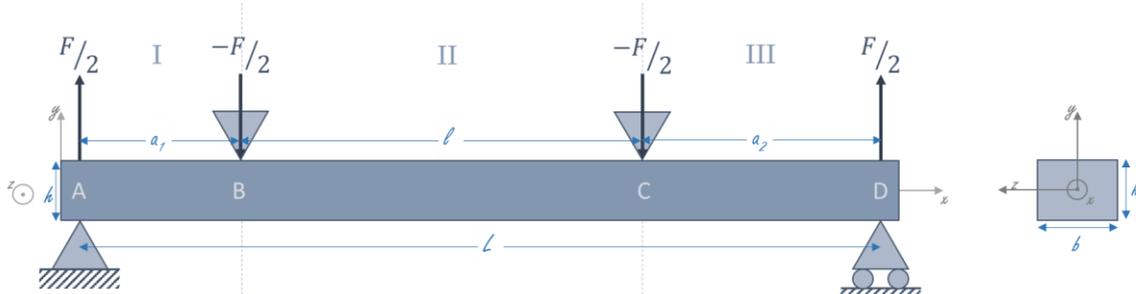


Figure 1 : Schéma de l'essai de flexion 4 points décentré.

Les torseurs des efforts intérieurs (forces et moments) dans chaque zone sont indiqués dans les équations suivantes. La théorie de la résistance des matériaux permet d'établir les évolutions de l'effort tranchant selon l'axe  $\vec{y}$  et du moment fléchissant autour de l'axe  $\vec{z}$  tels que représentés graphiquement en figure 2.

$$\tau_I \begin{cases} T_I = -(1/2 + \Delta a/L)F\vec{y} \\ M_I = (1/2 + \Delta a/2L)Fx\vec{z} \end{cases} \quad \tau_{II} \begin{cases} T_{II} = -F\Delta a/2L\vec{y} \\ M_{II} = (a_1/2 + \Delta ax/2L)F\vec{z} \end{cases}$$

$$\tau_{III} \begin{cases} T_{III} = (1/2 - \Delta a/L)F\vec{y} \\ M_{III} = ((L-x)/2 + \Delta a(L-x)/2L)F\vec{z} \end{cases}$$

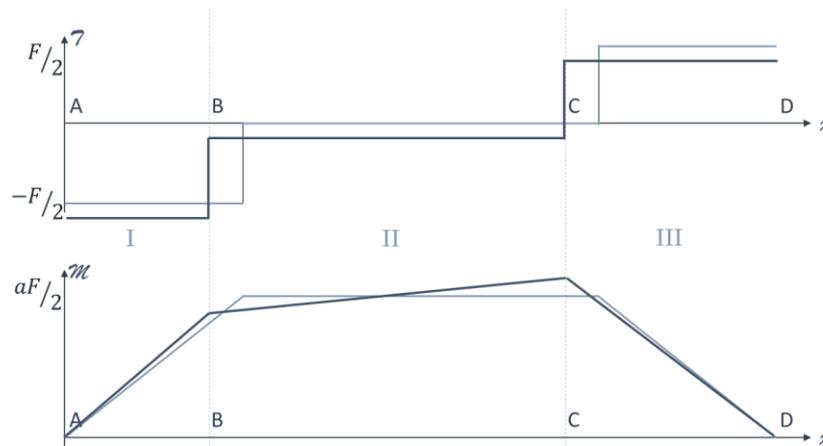


Figure 2 : Représentation graphique de l'effort tranchant  $T$  et du moment fléchissant  $M$  le long de la poutre sollicitée en flexion 4 points.

La contrainte maximale est alors :

$$\sigma_{xx_{max}} = -M \frac{y}{I_{Gz}} = 3 \frac{F}{bh^2} \left( a_1 - \Delta a \frac{a_2}{L} \right)$$

avec le moment d'inertie :

$$I_{Gz} = \iint y^2 dS = \frac{bh^3}{12}$$

La déformation de l'éprouvette dans les trois zones est calculée à partir des conditions limites suivantes :

- ❖ La continuité de la déformation de l'échantillon et de sa dérivée première :  $y_I(a) = y_{II}(a)$  et  $y_I'(a) = y_{II}'(a)$
- ❖ La déformation de l'échantillon sur les appuis inférieurs est nulle :  $y(0) = y(L) = 0$
- ❖ La symétrie de l'essai :  $y'(L/2) = 0$

$$M = E \cdot I_{Gz} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2$$

$$y_I(x) = \frac{F}{Ebh^3} \left[ x^3 \left( 1 + \frac{\Delta a}{L} \right) + \alpha_I x \right]$$

$$y_{II}(x) = \frac{F}{Ebh^3} \left[ \frac{x^3 \Delta a}{L} + 3x^2 a_1 + \alpha_{II} x + a_1^3 \right]$$

$$y_{III}(x) = \frac{F}{Ebh^3} \left[ x^3 \left( \frac{\Delta a}{L} - 1 \right) + 3x^2 [L - \Delta a] + \alpha_{III} x + [(L - a_2)^3 - a_1^3] \right]$$

Avec :

$$\alpha_I = \alpha_{II} + 3a_1^2$$

$$\alpha_{II} = \alpha_{III} + 3(L - a_2)^2$$

$$\alpha_{III} = 2L^2 \Delta a - 2L^3 - (L - a_2)^3 + a_1^3$$

La flèche maximale de l'éprouvette se situe en zone II, son abscisse se trouve en résolvant le polynôme du second degré suivant :

$$\frac{F}{Ebh^3} \left[ \frac{3x^2 \Delta a}{L} + 6x a_1 + \alpha_{II} \right]$$

## Annexe 2 : Protocole d'essai de flexion quatre points

### Description de l'essai

#### Sollicitation d'une poutre en flexion 4 points

L'essai de flexion 4 points, comme schématisé dans la figure 1, consiste à appliquer sur une poutre de section  $b \times h$  une force  $-F$  répartie sur les points B et C espacés d'une distance  $l$ . Par équilibre, une force  $F/2$  apparaît aux points d'appuis A et D espacés d'une distance  $L$ . La symétrie de l'essai permet de calculer la distance entre les points A et B :  $a = \frac{L-l}{2}$ .

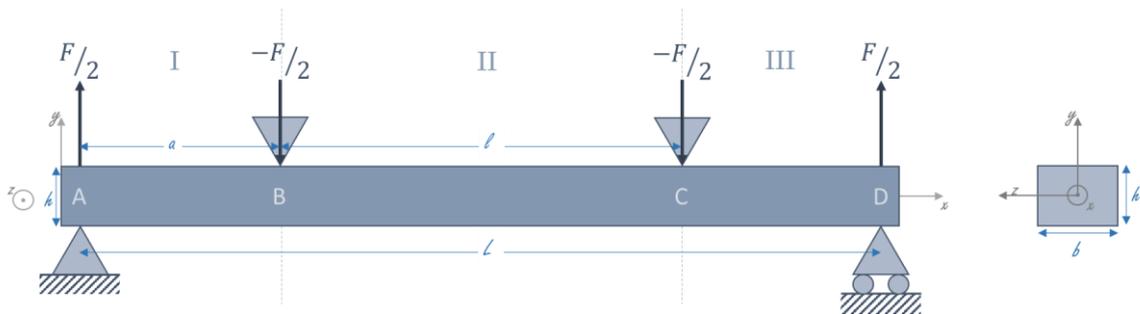


Figure 1 : schéma de l'essai de flexion 4 points

Trois zones sont identifiables sur l'essai : la zone I entre les points A et B, la zone II entre les points B et C, et la zone III entre les points C et D. Les torseurs des efforts intérieurs (force et moments) dans chaque zone sont indiqués dans l'équation (1). Les évolutions de l'effort tranchant selon l'axe  $\vec{y}$  et du moment fléchissant autour de l'axe  $\vec{z}$  sont représentés graphiquement en figure 2.

$$\tau_I \begin{cases} T_I = -F/2 \vec{y} \\ M_I = xF/2 \vec{z} \end{cases}$$

$$\tau_{II} \begin{cases} T_{II} = \vec{0} \\ M_{II} = aF/2 \vec{z} \end{cases}$$

$$\tau_{III} \begin{cases} T_{III} = F/2 \vec{y} \\ M_{III} = -xF/2 \vec{z} \end{cases}$$

(1)

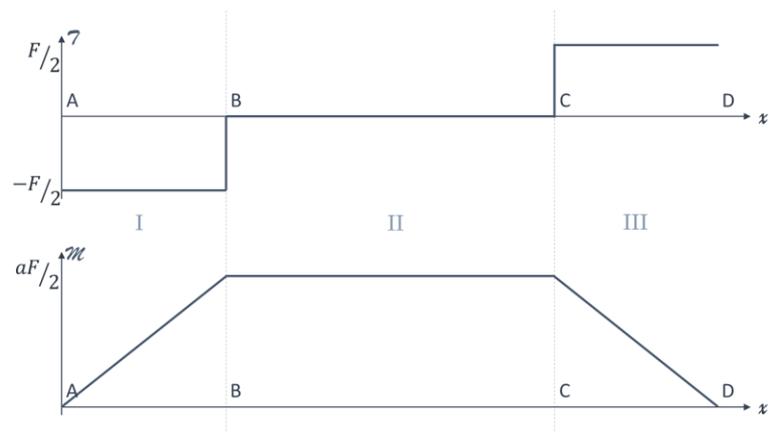


Figure 2 : Représentation graphique de l'effort tranchant  $T$  et du moment fléchissant  $M$  le long de la poutre AD sollicitée en flexion 4 points

L'un des avantages de l'essai de flexion 4 points est le régime de flexion pure entre les deux appuis supérieurs, dans la zone II, où le moment fléchissant est constant, et l'effort tranchant nul. Dans toute section de la poutre de normale  $\vec{n} = \vec{x}$ , le moment

de flexion induit une contrainte de traction qui varie linéairement avec la distance à la fibre neutre (voir équation (2)), comme représenté dans la figure 3. La partie supérieure de l'échantillon est sollicitée en compression, tandis que la partie inférieure est sollicitée en traction pure. La contrainte est maximale à la surface de l'échantillon, pour  $y = \pm h/2$ , sa valeur dépend de la géométrie de l'éprouvette, des distances entre appuis, et de la force appliquée. Elle peut être calculée grâce à l'équation (2).

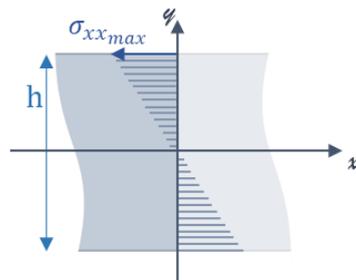


Figure 3 : représentation graphique de  $\sigma_x$

$$\sigma_{xx} = -M_{II} \frac{y}{I_{Gz}}$$

$$\sigma_{xx_{max}} = 3 \frac{aF}{bh^2}$$

avec le moment d'inertie :

$$I_{Gz} = \iint y^2 dS = \frac{bh^3}{12}$$

(2)

Dans chacune des trois zones de l'essai, la déformation de l'échantillon au cours de l'essai dépend du moment fléchissant  $M$ , du module d'Young  $E$ , et le moment d'inertie  $I_{Gz}$ . Elle peut être calculée à l'aide de l'équation (3), et les conditions limites suivantes :

- La continuité de la déformation de l'échantillon et de sa dérivée première :  $y_I(a) = y_{II}(a)$  et  $y_I'(a) = y_{II}'(a)$
- La déformation de l'échantillon sur les appuis inférieurs est nulle :  $y(0) = y(L) = 0$
- La symétrie de l'essai :  $y'(L/2) = 0$

$$M = E \cdot I_{Gz} \left( \frac{dy}{dx} \right)^2 \quad (3)$$

Après intégration, la déformée de la poutre dans chacune des trois zones correspond aux équations (4) à (6).

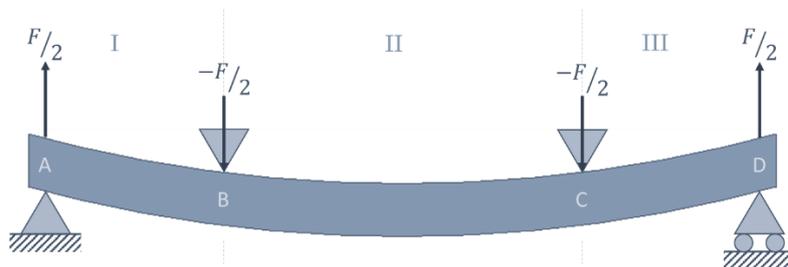


Figure 4 : déformation d'une poutre sollicitée en flexion quatre points

$$y_I(x) = \frac{F}{Ebh^3} [x^3 + 3ax(a-L)] \quad (4)$$

$$y_{II}(x) = \frac{Fa}{Ebh^3} [3x^2 - 3Lx + a^2] \quad (5)$$

$$y_{III}(x) = y_I(L-x) \quad (6)$$

La flèche maximale correspond à la déformation de l'échantillon en son centre :  $y_{II}(L/2) = \frac{Fa}{Ebh^3} \left( a^2 - \frac{3}{4}L^2 \right)$ . Une mesure précise de la déformation de l'échantillon permet de calculer le module d'Young pour chaque échantillon en inversant les formules. En suivi optique, une mesure de la déformée au niveau des points d'appuis est plus facile à mettre en œuvre :  $y(a) = \frac{Fa^2}{EBh^3} (4a - 3L)$

### Domaine d'application

Cet essai est applicable aux matériaux fragiles pour lesquels la rupture apparaît brutalement dès que la contrainte à la rupture du matériau est atteinte dans l'échantillon. Les échantillons testés sont des prismes pouvant prendre deux géométries : A [26 × 2,5 × 2 mm] ou B : [46 × 4 × 3 mm]. Les échantillons doivent présenter le meilleur état de surface possible sur les quatre faces principales afin de limiter la dispersion des résultats induite par des amorçages de fissures sur la rugosité de surface. L'essai permet de déterminer la contrainte à la rupture du matériau,  $\sigma_r$ , à partir de la force maximale relevée au moment de la rupture, par la relation  $\sigma_r = 3 \frac{aF_{max}}{bh^2}$

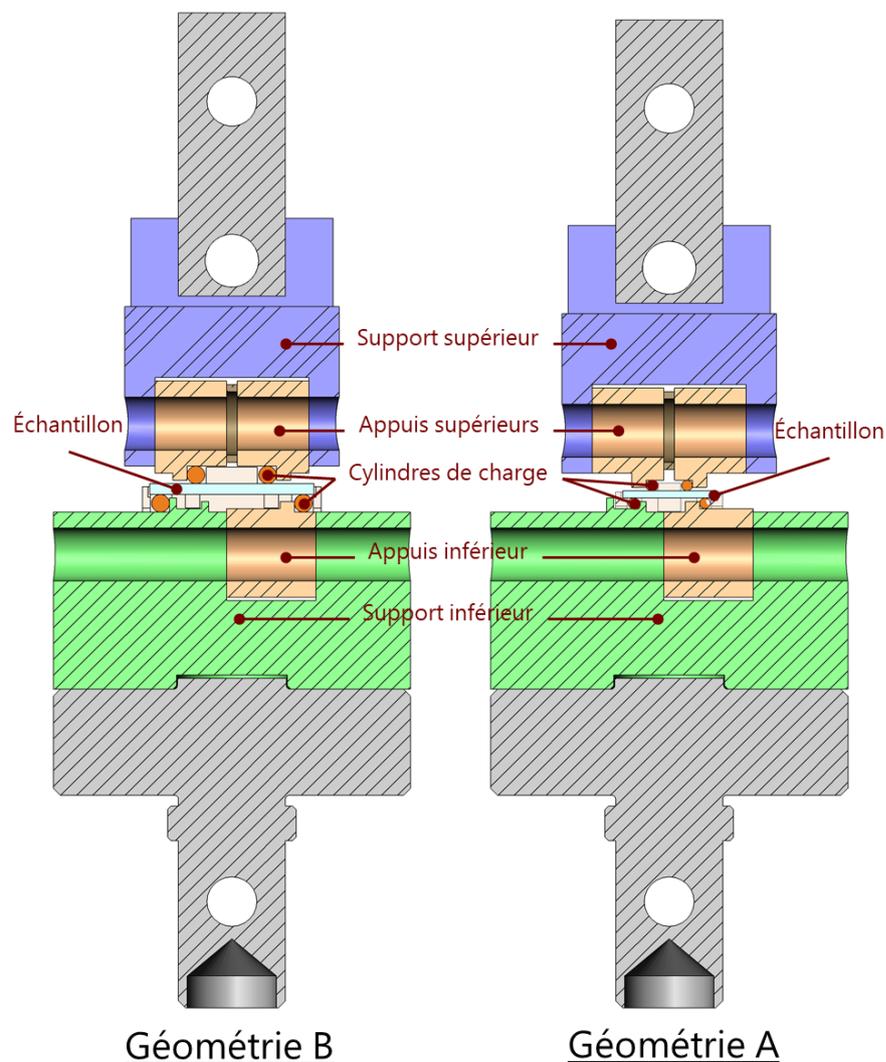


Figure 5 : Vues en coupe du montage de flexion 4 points pour les deux géométries d'éprouvettes

## Protocole d'essai

### Équipements nécessaires

- Un banc de traction compression équipé d'une cellule de force 2 kN
- Support supérieur
- 2 appuis supérieurs
- Support inférieur
- Appui inférieur
- Guide d'alignement
- 4 cylindres de charge en alumine

Le guide d'alignement ainsi que les cylindres de charge en alumine sont à choisir en fonction des dimensions des éprouvettes à tester, comme indiqué dans le tableau suivant. Le sens des appuis supérieurs et de l'appui inférieur est également à adapter à la géométrie de l'éprouvette, comme visible sur la figure 5.

<u>Dimensions de l'éprouvette :</u>	<u>Dimensions des cylindres de charge :</u>	<u>Guide adapté :</u>
[A] 26,0 x 2,5 x 2,0 mm	Ø 3 mm – Longueur 40 mm	[A]
[B] 46,0 x 4,0 x 3,0 mm	Ø 5 mm – Longueur 40 mm	[B]

Tableau 1 : Tableau de correspondance entre les dimensions des éprouvettes et les dimensions de cylindres et guides adaptés

### Vérification préliminaire

Les éprouvettes sont numérotées avant d'effectuer les contrôles suivants :

- Contrôle dimensionnel  
largeur (b) et hauteur (h) des éprouvettes sont mesurées au micromètre au centième
- Contrôle visuel des défauts  
la présence de bulles ou autres défauts doit être vérifiée en utilisant un faisceau de lumière
- Contrôle de l'orientation cristalline  
la désorientation des plans cristallin par rapport aux faces de l'éprouvette est mesurée à l'aide du goniomètre.

## Mise en place de l'essai

- Préparer le banc de traction avec la cellule de force 2kN et les supports adéquats. En fonction de la dimension de l'éprouvette, les supports doivent être adaptés comme indiqué dans le tableau 1
- S'assurer que les dimensions de l'échantillon ont été relevées ainsi que l'absence de défaut interne. Un dernier contrôle visuel de l'état de surface est recommandé
- Mettre en place l'échantillon sur deux rouleaux en céramiques maintenus à l'aide du guide, puis poser les deux autres cylindres au-dessus.
- Appliquer une précontrainte de **30 N**, en approchant la traverse à une vitesse de **1 mm·min<sup>-1</sup>**, de manière à maintenir les cylindres en position
- Enlever la cale en plastique et vérifier que le montage tient en place, puis placer la protection en plastique autour de l'essai
- Lancer l'essai, en imposant une vitesse de déplacement de la traverse de **1,8 mm min<sup>-1</sup>** [30 μm·s<sup>-1</sup>] jusqu'à rupture de l'éprouvette. Attention, le déplacement de la traverse ne s'arrête pas automatiquement mais manuellement.
- Relever la force maximale enregistrée par la machine
- Identifier les différents fragments de l'éprouvette, et les conserver.
- Nettoyer le montage à l'aide de gants, chiffon et aspirateur.

## Traitement des résultats

La contrainte à la rupture en flexion 4 points est calculée à partir de la force à rupture en utilisant la formule suivante :

$$\text{Contrainte à rupture} = \frac{3 \cdot \text{Force} \cdot (\text{distance appuis inf} - \text{distance appuis sup})}{2 \cdot \text{largeur éprouvette} \cdot \text{épaisseur éprouvette}^2} \quad (3)$$

Un traitement statistique des valeurs de contraintes est ensuite nécessaire. En fonction de l'étude la loi utilisée peut être : loi de Weibull, fonction de distribution cumulée.

## Suivi du matériel

Les cylindres sont à changer tous les 100 essais, un suivi du nombre d'essais réalisé est effectué et gardé à proximité des cylindres en usage.

## Références associées à l'essai

- Norme NF EN 843-1 : 2007 Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante – Partie 1 : Détermination de la résistance à la flexion
- Norme NF EN 843-5 : 2007 Propriétés mécaniques des céramiques monolithiques à température ambiante – Partie 5 : Analyse statistique



## Annexe 3 : Protocole d'essai de flexion bille sur trois billes

### Description de l'essai

#### Flexion bi-axiale

Les tests de flexion bi-axiale consistent à déposer un échantillon, souvent circulaire, sur un support annulaire, sur lequel une charge est appliquée au centre de la face supérieure. Le support peut être un anneau, ou au moins trois billes disposées circulairement. La charge peut être appliquée par une bille (charge ponctuelle), un anneau (charge linéaire), ou un poinçon plat (charge surfacique). La mise en contrainte d'un échantillon selon plusieurs axes a différents avantages :

- L'essai est plus pertinent par rapport au cycle de vie des objets qui sont rarement sollicités dans une unique direction
- Les contraintes sont localisées à une grande distance des bords de l'échantillon, ce qui permet de s'affranchir des défauts créés lors de l'usinage
- La technique est plus révélatrice de défauts que les essais uni-axiale (toutes les orientations de défauts sont révélées)
- 

#### Ball on three balls test

Comme son nom l'indique, dans l'essai B3B l'échantillon est comprimé entre une bille d'une part, et trois billes en contact de l'autre. Il présente plusieurs avantages comparé aux autres essais de flexion bi-axiale, notamment la grande tolérance géométrique, et la facilité de mise en œuvre. Le principe de l'essai est schématisé dans la figure 1.

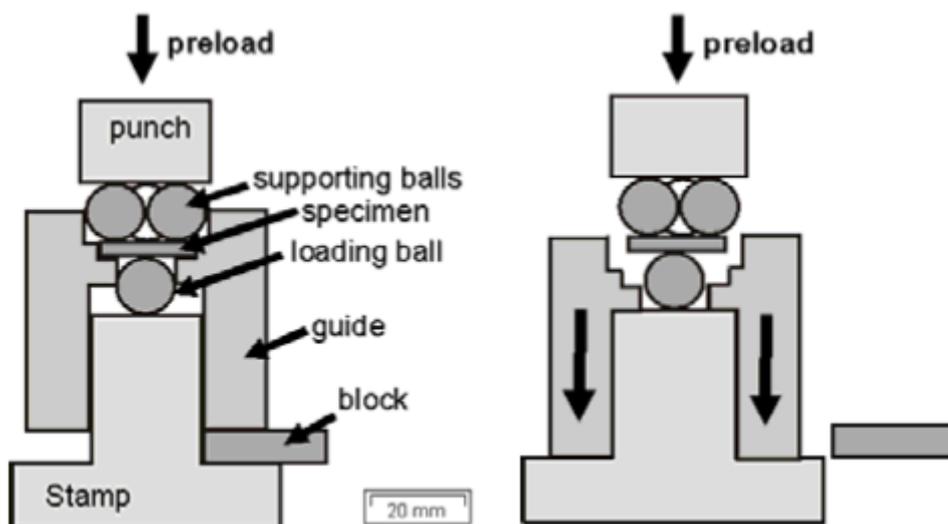


Figure 1 : Schéma de principe du test B3B [Harrer et al. 2007]

## Domaine d'application

Cet essai est applicable aux matériaux fragiles. Les échantillons testés sont des disques de diamètre 30,6 ; 32,7 ; 33,3 ; 34,0 ; 35,0 mm  $\pm_{-0,3}^{+0,1}$ , d'épaisseur allant jusqu'à 2,5 mm. Les échantillons doivent présenter le meilleur état de surface possible afin de limiter la dispersion des résultats, et les deux faces doivent être parallèles. D'autres géométries d'éprouvettes peuvent être testées à l'aide d'éléments de guidage adaptés. L'essai permet de déterminer la contrainte à la rupture du matériau par le biais de la mesure de la force à rupture.

## Protocole d'essai

### Équipements nécessaires

- Un banc de traction compression équipé d'une cellule de force 10 kN minimum (Précision +/- 10N)
- Support inférieur
- Guide
- Cale
- Support supérieur
- 4 billes de charge en acier 100 C 6 Ø17 mm
- 1 bille rotule en acier 100 C 6 Ø12 mm
- ÉPI : gants anti-coupure et protection auditive

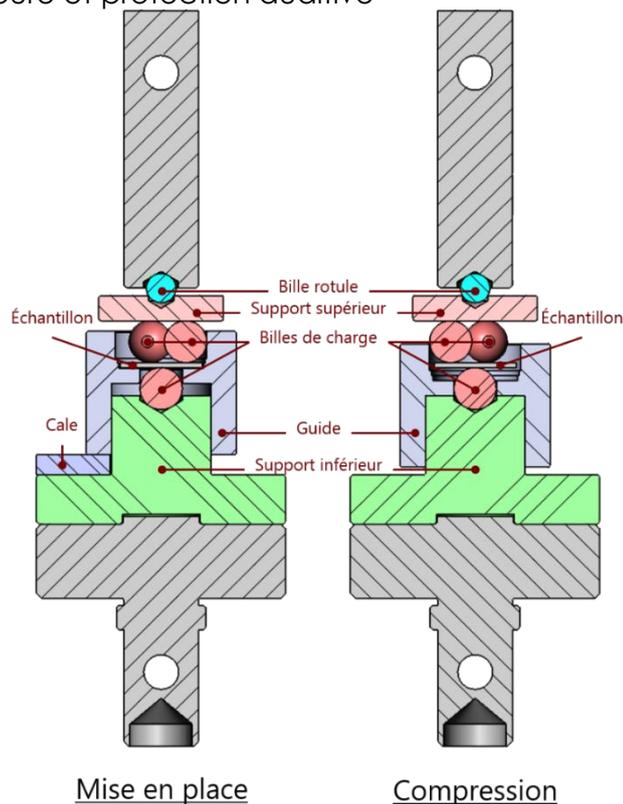


Figure 2 : vues en coupe du montage de flexion B3B, lors de la mise en place à gauche, et lors de l'essai à droite

## Contrôles préliminaires

Si ce n'est pas déjà le cas, les éprouvettes sont numérotées avant de contrôler les éprouvettes

- Contrôle dimensionnel  
L'épaisseur moyenne des éprouvettes est mesurée au micron à l'aide d'un micromètre. Les diamètres minimum et maximum sont mesurés au centième de millimètre à l'aide d'un micromètre adapté. Lors des calculs de contrainte, le diamètre moyen sera utilisé.
- Contrôle visuel des défauts  
La présence de bulles ou autres défauts est vérifiée en utilisant un faisceau de lumière. Les éprouvettes sont au préalable nettoyées afin d'éliminer au maximum les traces de solution de polissage et poussières de la surface, et pouvoir mieux visualiser des défauts de types bulle ou voile
- Contrôle de la cristallinité  
Pour les éprouvettes issues du procédé Verneuil, une tranche par boule est prise en photo en polarisation croisée afin de conserver une trace de la qualité cristalline des échantillons.
- Contrôle de l'orientation cristalline  
La désorientation du plan cristallin le plus proche de la surface par rapport à la surface est mesurée au goniomètre. L'axe de désorientation est d'abord recherché avant de mesurer la désorientation maximale. La projection de l'axe C est également relevée en polarisation croisée

## Mise en place de l'essai

- Préparer le banc de traction avec la cellule de force 10kN, et les supports adéquats (se référer au tableau 1).
- Positionner les outillages de la manière suivante : poser une bille de charge ( $\varnothing$  17 mm) sur le support inférieur, positionner la cale sur la base, et poser le guide sur l'ensemble.
- S'assurer de la réalisation des contrôles préliminaires
- Mettre en place le disque à tester, et vérifier qu'il est libre en le faisant tourner avec le doigt, il ne doit reposer que sur la bille de charge
- Disposer les trois autres billes de charge sur l'échantillon.
- Appliquer une précontrainte de **50 N**, en approchant la traverse à une vitesse de **1 mm·min<sup>-1</sup>**.
- Enlever la cale et descendre le guide jusqu'à ce qu'il repose sur le support inférieur. La précontrainte peut diminuer légèrement lors de cette étape.
- Lancer la compression, en imposant une vitesse de déplacement de la traverse de **4,8 mm·min<sup>-1</sup>** [0,8 mm·s<sup>-1</sup>] jusqu'à rupture du disque. Attention, le déplacement de la traverse ne s'arrête pas automatiquement mais manuellement.
- Relever la force maximale enregistrée par la machine.
- Démontez et nettoyez minutieusement l'outillage et les billes, à l'aide de gants, chiffon et aspirateur.

<u>Diamètre de l'échantillon :</u>	<u>Guide adapté :</u>	<u>Cale adaptée :</u>
30,6 mm	A	n° 3 – ép. 6,80 mm
32,7 mm	B	n° 3 – ép. 6,80 mm
33,3 mm	A	n° 2 – ép. 4,80 mm
34,0 mm	B	n° 2 – ép. 4,80 mm
35,0 mm	A	n° 1 – ép. 2,80 mm

Tableau 1 : Supports à employer en fonction du diamètre de l'échantillon

## Traitement des résultats

La contrainte à la rupture est calculée à partir de la force à rupture en utilisant la formule suivante :

$$\text{Contrainte à rupture} = \text{facteur géométrique} \cdot \frac{\text{Force à rupture}}{\text{épaisseur}^2}$$

Le facteur géométrique peut être déterminé à l'aide du calculateur disponible à l'adresse : <http://www.isfk.at/de/960/>, ou par les calculs suivants.

### Calcul du facteur géométrique

Les travaux du Prof. Danzer ont permis la mise au point d'une formule calculant le facteur de géométrie  $f$  sur la plage d'estimation décrite dans le tableau 2. Celui-ci dépend du matériaux (coefficient de Poisson  $\nu$ ), de la géométrie de l'échantillon (rayon  $R$  et épaisseur  $t$ ), et du rayon de contact des billes avec le disque  $R_a = \frac{2\sqrt{3}}{3} R_b$ , avec  $R_b$  le rayon d'une bille lorsque les trois billes sont en contact.

Paramètre	Plage d'estimation	Avec :
Géométrie du support $R_a/R$	$0,55 < R_a/R < 0,90$	- $t$ l'épaisseur du disque - $R$ le rayon du disque
Géométrie du disque $t/R$	$0,05 < t/R < 0,60$	- $R_a$ le rayon de contact billes/disque
Coefficient de Poisson $\nu$	$0,20 < \nu < 0,35$	

Tableau 2 : Plage d'estimation du facteur  $f$

Le facteur adimensionnel  $f$  est donné par l'équation (1), et les valeurs estimées des paramètres  $c_1$  à  $c_6$  en fonction du coefficient de Poisson du matériau testé sont disponibles dans le tableau 3. Cette estimation de coefficient de proportionnalité a permis d'estimer la contrainte maximale avec moins de 1% d'erreur, en corrélant les essais mécaniques à des modélisations par éléments finis.

$$f\left(\frac{R_a}{R}, \frac{t}{R}, \nu\right) = c_0 + \frac{\left(c_1 + c_2 \frac{t}{R} + c_3 \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_4 \left(\frac{t}{R}\right)^3\right)}{1 + c_5 \frac{t}{R}} \times \left(1 + c_6 \frac{R_a}{R}\right) \quad (1)$$

	$\nu = 0,20$	$\nu = 0,25$	$\nu = 0,30$	$\nu = 0,35$
$c_0$	-12,354	-14,671	-17,346	-20,859
$c_1$	15,549	17,988	20,774	24,403
$c_2$	489,2	567,22	622,62	716,41
$c_3$	-78,707	-80,945	-76,879	-76,16
$c_4$	52,216	53,486	50,383	49,615
$c_5$	36,554	36,01	33,736	32,555
$c_6$	0,082	0,0709	0,0613	0,0523

Tableau 3 : Valeurs calculées des constantes  $c_1$  à  $c_6$  dans l'équation (A1)

Les travaux de Tanja LUBE en 2015 ont permis de mettre au point une l'équation (2) dont les coefficients ne dépendent plus du coefficient de Poisson, et tout aussi précise pour calculer le facteur  $f$ .

$$f\left(\frac{t}{R}, \frac{R_a}{R}, \nu\right) = c_0 + c_1 \cdot \left(\frac{t}{R}\right) + c_2 \cdot \left(\frac{R_a}{R}\right) + c_3 \cdot \nu + c_4 \cdot \left(\frac{t}{R}\right)^2 + c_5 \cdot \left(\frac{t}{R}\right) \cdot \nu + c_6 \cdot \left(\frac{R_a}{R}\right) \cdot \nu + c_7 \cdot \left(\frac{t}{R}\right)^2 \cdot \nu + c_8 \cdot e^{c_9 \cdot \left(\frac{t}{R}\right)} \quad (2)$$

Le tableau 4 présente les valeurs des coefficients de l'équation (2)

c <sub>0</sub>	1,12613	c <sub>5</sub>	-5,20337
c <sub>1</sub>	-2,00184	c <sub>6</sub>	0,253034
c <sub>2</sub>	0,993698	c <sub>7</sub>	5,58097
c <sub>3</sub>	1,91891	c <sub>8</sub>	1,12707
c <sub>4</sub>	0,89157	c <sub>9</sub>	-18,4977

Tableau 4 : Valeurs des constantes c<sub>1</sub> à c<sub>9</sub> dans l'équation (A2)

Une troisième méthode permet de calculer le facteur f : à l'aide du calculateur mis en place par l'université de Leoben à l'adresse : <http://www.isfk.at/de/960> .

L'estimation de la contrainte à la rupture dépend de la méthode choisie pour calculer le facteur f, toutefois la différence entre ces méthodes reste inférieure à 1%.

### Suivi du matériel

Les billes sont à changer tous les 100 essais

### Références associées à l'essai

- A. Börger, P. Supancic & R. Danzer "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: stress distribution in the disc", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 1425–1436, 2002.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.035>
- A. Börger, P. Supancic & R. Danzer "The ball on three balls test for strength testing of brittle discs: Part II: analysis of possible errors in the strength determination", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, pp. 2917–2928, 2004.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2003.10.035>
- R. Danzer, W. Harrer, P. Supancic, T. Lube, Z. Wang & A. Börger "The ball on three balls test – Strength and failure analysis of different materials", *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 27, pp. 1481–1485, 2007.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.034>
- W. Harrer, R. Danzer, P. Supancic, T. Lube "The ball on three balls test: Strength testing of specimens of different sizes and geometries", *10 th International Conference of the European Ceramic Society, At Baden-Baden*, pp. 1271–1275, 2007.  
<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.05.034>

## Annexe 4 : Photographies en polarisation croisée des tranches Verneuil.

### Lot A :

Tête de boule en début de cycle isolant avec gaz RSA.



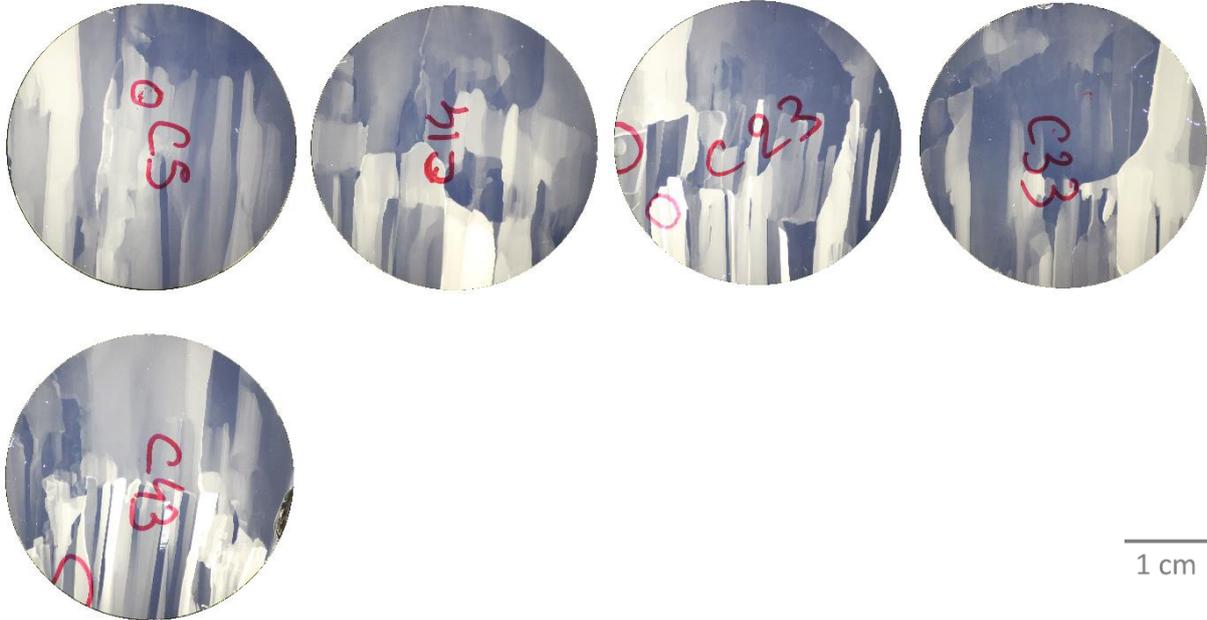
### Lot B :

Pied de boule en début de cycle isolant avec gaz RSA.



Lot C :

Tête de boule en début de cycle isolant avec gaz Arkema.



Lot D :

Pied de boule en début de cycle isolant avec gaz Arkema.



Lot E:

Tête de boule en fin de cycle isolant avec gaz RSA.



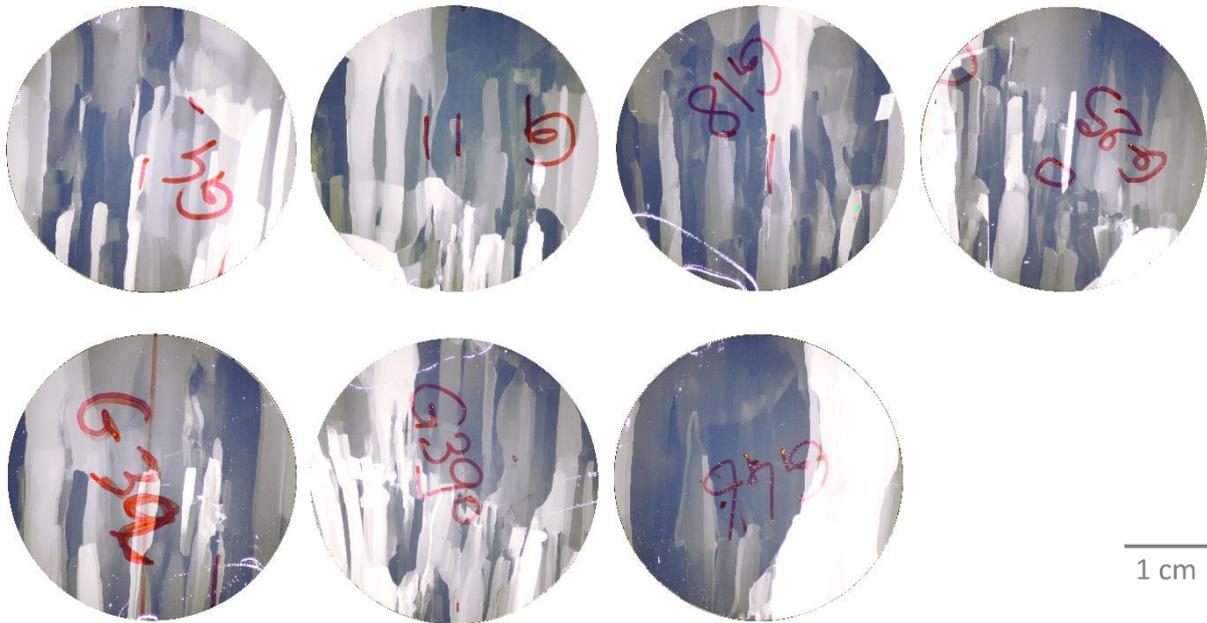
Lot F:

Pied de boule en fin de cycle isolant avec gaz RSA.



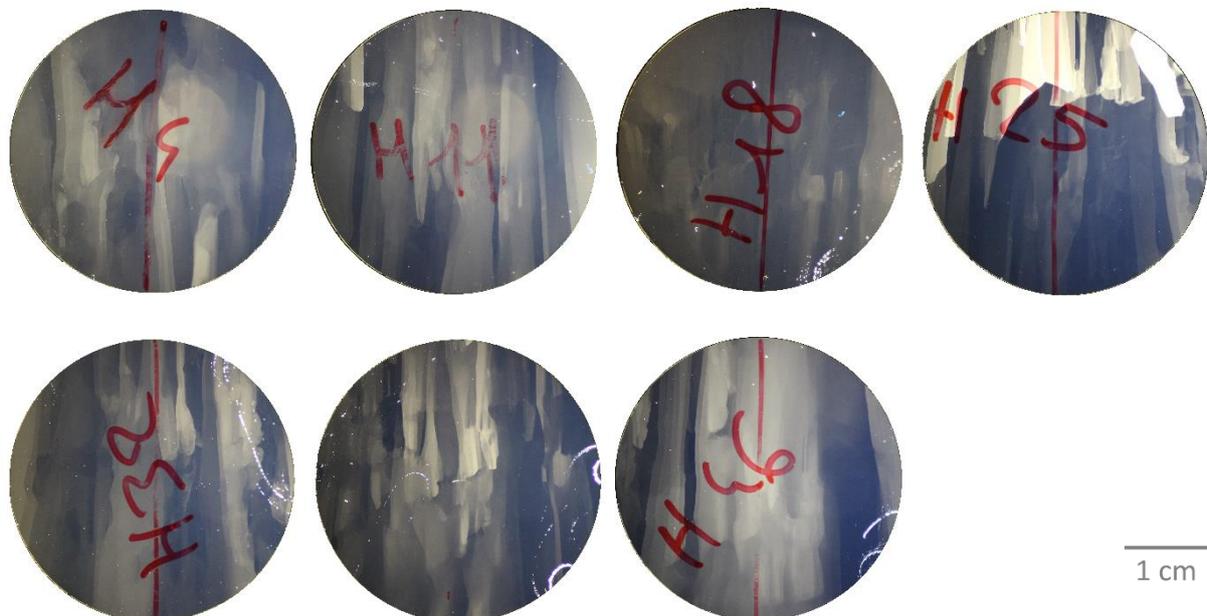
Lot G:

Tête de boule en fin de cycle isolant avec gaz Arkema.



Lot H:

Pied de boule en fin de cycle isolant avec gaz Arkema.





## Résumé

Le saphir synthétique incolore, d'une grande dureté, est notamment utilisé pour la production de glaces de montres in-rayables. La société RSA le Rubis, fournisseur de plusieurs horlogers suisses, souhaite améliorer sa connaissance du comportement mécanique des cristaux, pour limiter le risque de rupture sur le produit fini. Pour cela, il est nécessaire d'approfondir le lien entre la résistance à la rupture des saphirs, leurs conditions d'élaboration et leurs qualités cristallines.

Cette étude porte sur deux procédés de fabrication, Verneuil et EFG (Edge-defined Fed-film Growth), majoritairement utilisés pour la production des cristaux pour glaces de montres. Plusieurs conditions de croissance sont étudiées au sein de chacun, telles que la dimension des cristaux, leur positionnement dans le four, ou encore le vieillissement de certains éléments.

Les deux dispositifs de flexion imaginés et conçus pour étudier la rupture (la flexion quatre points, et la flexion bille sur trois billes), ont permis de révéler entre autres une meilleure résistance à la rupture des cristaux Verneuil par rapport à ceux obtenus par la méthode EFG. Des essais de nano-indentation ont également permis d'étudier le début de la plasticité dans les cristaux à travers une analyse des pop-ins.

Afin de comprendre ces différences de comportements, des caractérisations structurales des cristaux ont été menées à l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility), en topographie en lumière blanche, et en Rocking Curve Imaging.

Ainsi, il apparaît que la densité de dislocations cent fois plus élevée dans les cristaux Verneuil permet à ces cristaux d'accommoder une plus grande contrainte avant de rompre. Cette forte densité de dislocations est liée aux gradients de température, plus importants dans les fours de cristallisation Verneuil.

## Abstract

Synthetic sapphire is known for its high strength. Indeed, only diamond is susceptible to scratch it. Therefore, colourless sapphires are used as scratch-resistant Swiss watch glasses. In order to minimize shard appearance on watches, RSA Le Rubis, French sapphire manufacturer, wishes to improve its product mechanical property knowledge. Objectives are to understand how the fracture strength is related to the elaboration conditions, and what are the effects of the structural defects.

Clockmaking sapphires are mainly grown at R.S.A. by historical Verneuil process or Edge-defined Fed-film Growth (EFG). Several growing conditions are studied in both processes, such as crystals size, crystal position in the oven, and component ageing.

Further, two bending tests have been specifically designed for the study and massively performed : four point bending and ball on three balls test. Both show a higher fracture strength for Verneuil crystals compared to EFG ones. Transition between elastic and plastic deformation was also studied through nano-indentation analysis of pop-in events.

X-ray characterisations performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) helped to interpret the mechanical results by revealing structural defects in crystals. White beam topography and Rocking Curve Imaging were used, as they are complementary.

It appears that Verneuil crystals high fracture strength is due to higher dislocation densities, about one hundredth more than in EFG crystals. Dislocation formation results from temperature gradient developed during crystal growth. Higher gradients in Verneuil process temperature gradients lead to higher dislocations densities.