



**HAL**  
open science

# Réalisation de joint de scellement céramique par projection plasma et caractérisation thermomécanique

Victor Badea

► **To cite this version:**

Victor Badea. Réalisation de joint de scellement céramique par projection plasma et caractérisation thermomécanique. Matériaux. Université de Limoges, 2022. Français. NNT : 2022LIMO0065 . tel-03789597

**HAL Id: tel-03789597**

**<https://theses.hal.science/tel-03789597v1>**

Submitted on 27 Sep 2022

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

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

Université de Limoges

ED 609 - Sciences et Ingénierie des Matériaux, Mécanique, Énergétique  
(SIMME)

Institut de Recherche sur les Céramiques - UMR CNRS 7315

Thèse pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université de Limoges  
Matériaux Céramiques et Traitements des Surfaces

Présentée et soutenue par  
**Victor Badea**

Le 10 juin 2022

**Réalisation de joint de scellement céramique par projection plasma  
et caractérisation thermomécanique**

Thèse dirigée par Thierry Chotard, Alain Denoirjean et co-encadré par Guy Antou

JURY :

**Président du jury**

**Rapporteurs**

Mme. Marie Pierre Planche    Professeure des universités    Université Technologique Belfort Montbéliard

M. Zoheir Aboura    Professeur des universités    Université Technologique de Compiègne

**Examineurs**

M. Jean Marc Heintz    Professeur des Universités    Ecole Nationale Supérieure de Chimie, de  
Biologie et de Physique - Bordeaux INP

M. Guy Antou    Maître de Conférence    Université de Limoges

M. Thierry Chotard    Professeur des Universités    Université de Limoges

M. Alain Denoirjean    Directeur de Recherche  
CNRS

Invité  
ANDRA











# Remerciements

Ce doctorat a été une expérience enrichissante et stimulante dans ma carrière. Les obstacles que j'ai rencontrés tout au long de ma thèse, je n'ai réussi à les surmonter qu'avec l'aide de personnes formidables que je voudrais remercier.

Je tiens tout d'abord à remercier mes encadrants Dr. Guy Antou, Dr. Thierry Chotard et Dr. Alain Denoijrean pour leur soutien tout au long de ma thèse tant sur les parties pratiques que théoriques. J'ai beaucoup appris de leurs connaissances et de leur expérience et de leur volonté de trouver des solutions dans les moments difficiles. Ils ont toujours été désireux de m'aider et ont cru en moi même quand je ne croyais pas en moi.

Je tiens ensuite à remercier tous les partenaires impliqués dans le projet Scellma : Nathalie Texier-Mandoki de l'Andra, Charles Aharonian et Charles Bernardaud de Bernardaud, Daniel Bernard de TCPP, Sara Mercado du CETIM, Gregory Rosenblat de PPA et Fabrice Rossignol de l'IRCER. Ils ont été désireux de créer une équipe solide pour ce projet et ont réussi à coopérer même dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier mes collègues et amis (Alberto, Adrian, Camelia, Geoffroy, Simon, Hanna) pour leur soutien et tous les bons moments que nous avons passés au laboratoire de l'IRCER à Limoges.

Enfin, je tiens à remercier les personnes travaillant à l'IRCER avec qui j'ai collaboré et m'ont formé aux différents appareils et expérimentations.







## Table des matières

---

Partie I. Etude bibliographique.....	39
I.1. Introduction.....	39
I.2. Déchets de haute activité et leur stockage.....	39
I.3. Céramiques aluminosilicates pour applications structurales.....	41
I.3.1. Généralités concernant la composition des phases.....	41
I.3.1.1. Alumine.....	41
A. Synthèse.....	41
B. Structure cristalline.....	42
C. Transitions de phase de l'alumine.....	42
I.3.1.2. Silice – polymorphisme et transition de phases.....	43
A. Quartz.....	44
B. Tridymite.....	46
C. Cristobalite.....	47
I.3.1.3. Mullite.....	47
I.3.1.4. Phase vitreuse.....	48
I.3.1.5. Évolutions microstructurales lors du processus de fabrication des céramiques aluminosilicates.....	51
I.3.2. Comportement thermomécanique des céramiques aluminosilicates.....	52
I.3.2.1. Dilatation thermique.....	53
I.3.2.2. Influence des grains d'alumine sur les propriétés des céramiques aluminosilicates.....	55
A. Obstacle à la propagation de la fissuration.....	55
B. Influence de l'alumine sur les propriétés élastiques.....	56
I.3.2.3. Influence des cristaux de mullite dans les céramiques aluminosilicates.....	58
I.3.2.4. Influence des grains de quartz.....	59
A. Mécanisme de propagation des fissures.....	60
B. Influence du quartz sur les propriétés élastiques.....	61
C. Phénomènes d'endommagement observés.....	63
I.3.2.5. Influence de la phase amorphe.....	64
I.3.2.6. Influence de la porosité.....	65
I.4. Méthode de scellement des matériaux céramiques.....	66
I.4.1. Contexte scientifique – différents procédés utilisés dans le soudage de céramique.....	66
I.4.2. Principe de la projection plasma.....	68
I.4.3. Revêtements à base d'alumine.....	69
I.4.3.1. Projection plasma de poudres composites d'alumine-silice et d'alumine-mullite.....	70
I.4.3.2. Fabrication par projection plasma de composites alumine-verre.....	72
I.4.3.3. Poudres de kaolinite.....	74
I.4.3.4. Revêtements d'alumine-dioxyde de titane.....	75
I.5. Conclusion et démarche proposée.....	81
Partie II. Développement d'un procédé de chauffage et de soudage par projection thermique.....	85
II.1. Introduction.....	85
II.2. Système de projection plasma.....	86
II.3. Comportement des particules dans le jet plasma.....	89
II.4. Procédure de préchauffage des assemblages céramiques.....	90
II.4.1. Mesure de l'émissivité thermique du matériau de l'assemblage.....	91

II.4.2. Préchauffage d'échantillons 3D .....	91
II.4.2.1. Essai 45-15-600 .....	92
II.4.2.2. Essai 33-10-500 .....	94
II.4.3. Simulation numérique .....	96
II.4.3.1. Définition du matériau .....	97
II.4.3.2. Conditions initiales et aux limites .....	97
II.4.3.3. Maillage .....	99
II.4.3.4. Résultats de l'étude temporelle .....	99
II.5. Elaboration des dépôts par projection thermique .....	100
II.5.1. Préparation des poudres .....	101
II.5.1.1. Atomisation/séchage des poudres PO48, PO72 et POAV .....	101
II.5.1.2. Analyses morphologiques et microstructurales .....	102
II.5.1.3. Mesures de la vitesse et de la température des particules lors de la projection thermique .....	107
II.5.2. Montage expérimental .....	109
II.5.3. Paramètres de projection .....	109
II.5.4. Procédure de projection .....	110
II.5.5. Cordons obtenus par projection plasma .....	112
II.5.6. Assemblage par projection plasma d'échantillons cylindriques sectionnés .....	113
II.6. Conclusions .....	115
Partie III. Caractérisation de la composition et de la microstructure .....	119
III.1. Introduction .....	119
III.2. Techniques de caractérisations microstructurales .....	119
III.2.1. Diffraction des rayons X .....	119
III.2.1.1. Principe de la méthode de Rietveld .....	120
III.2.1.2. Calcul du profil des pics .....	121
III.2.1.3. Correction du fond .....	121
III.2.1.4. Analyse quantitative des phases cristallines .....	121
III.2.1.5. Critère d'ajustement du raffinement de Rietveld .....	122
III.2.1.6. Calcul de la proportion entre les phases amorphe et cristalline .....	122
III.2.2. Spectrométrie par fluorescence X .....	122
III.2.3. Microscopie électronique à balayage .....	123
III.2.4. Mesures de porosité et de masse volumique .....	124
III.3. Analyses microstructurales des céramiques massives .....	124
III.3.1. Fritté B50 .....	124
III.3.1.1. Identification des phases .....	124
III.3.1.2. Microstructure et porosité .....	126
III.3.2. Fritté P72 .....	127
III.3.2.1. Identification des phases .....	127
III.3.2.2. Microstructure et porosité .....	128
III.3.3. Comparaison des microstructures des frittés B50 et P72 .....	130
III.4. Analyses microstructurales des dépôts projetés .....	132
III.4.1. PP48 .....	133
III.4.1.1. Identification des phases .....	133
III.4.1.2. Microstructure et porosité .....	134
III.4.2. PP72 .....	136
III.4.2.1. Identification des phases .....	136
III.4.2.2. Microstructure et porosité .....	137

III.4.3. PPAV.....	139
III.4.3.1. Identification des phases.....	139
III.4.3.2. Microstructure et porosité.....	141
III.4.4. PPAT.....	143
III.4.4.1. Identification des phases.....	143
III.4.4.2. Microstructure et porosité.....	144
III.4.5. Comparaison des microstructures des dépôts.....	145
III.5. Conclusions.....	146
Partie IV. Comportement mécanique à température ambiante et à haute température.....	151
IV.1. Introduction.....	151
IV.2. Moyens expérimentaux et méthodes de mesure.....	152
IV.2.1. Analyse dilatométrique.....	152
IV.2.2. Détermination des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore.....	152
IV.2.2.1. Essais ultrasonores à température ambiante.....	152
IV.2.2.2. Essais à haute température.....	153
IV.2.3. Emission acoustique.....	154
IV.2.3.1. Principe et mise en œuvre.....	154
IV.2.3.2. Mesure de l'émission acoustique à haute température.....	157
IV.2.4. Test de flexion couplé à un suivi d'émission acoustique.....	157
IV.2.4.1. Dispositif expérimental.....	158
IV.2.4.2. Détermination des modules d'élasticité apparents.....	158
IV.3. Résultats expérimentaux, interprétation et discussion.....	159
IV.3.1. Fritté B50.....	159
IV.3.1.1. Comportement en flexion.....	159
IV.3.1.2. Caractérisation et identification des signaux EA au cours de l'essai de flexion 4 points.....	161
IV.3.1.3. Analyse dilatométrique.....	164
IV.3.1.4. Elasticité à haute température.....	165
IV.3.1.5. Activité acoustique.....	166
IV.3.1.6. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique.....	167
IV.3.2. Fritté P72.....	170
IV.3.2.1. Comportement en flexion.....	170
IV.3.2.2. Analyse dilatométrique.....	173
IV.3.2.3. Elasticité à haute température.....	173
IV.3.2.4. Activité acoustique.....	174
IV.3.2.5. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique.....	175
IV.3.2.6. Comparaison des propriétés mécaniques entre les frittés.....	177
IV.3.3. PP48.....	178
IV.3.3.1. Comportement en flexion.....	178
IV.3.3.2. Analyse dilatométrique.....	180
IV.3.3.3. Elasticité à haute température.....	181
IV.3.3.4. Activité acoustique.....	183
IV.3.3.5. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique.....	184
IV.3.4. PP72.....	185
IV.3.4.1. Comportement en flexion.....	185
IV.3.4.2. Analyse dilatométrique.....	188
IV.3.4.3. Comportement à haute température.....	189
IV.3.4.4. Activité acoustique.....	190



IV.3.5. PPAV .....	192
IV.3.5.1. Comportement en flexion.....	192
IV.3.5.2. Analyse dilatométrique.....	195
IV.3.5.3. Elasticité à haute température .....	195
IV.3.5.4. Activité acoustique.....	196
IV.3.6. PPAT .....	198
IV.3.6.1. Comportement en flexion.....	198
IV.3.6.2. Analyse dilatométrique.....	200
IV.3.6.3. Elasticité à haute température .....	201
IV.3.6.4. Activité acoustique.....	202
IV.3.6.5. Comparaison des propriétés mécaniques des dépôts.....	203
IV.4. Comparaison globale Frittés/Dépôts.....	204
IV.4.1. A température ambiante (F4P).....	204
IV.4.2. A haute température .....	205
IV.4.2.1. Dilatation thermique.....	205
IV.4.2.2. Evolution de l'élasticité lors d'un cycle thermique.....	205
IV.4.2.3. Activité acoustique pendant un cycle thermique.....	206
IV.5. Conclusion.....	206





# Nomenclature

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Mullite
Al	Aluminium
$\text{Al}_2\text{O}_3$	Alumine
$\text{Al}_2\text{TiO}_5$	Titanate d'aluminium
APS	Projection
Ar	Argon
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
B50	Echantillon aluminosilicate fritté avec 50% en masse d'alumine
BF	Signal de Basse Fréquence
Ca	Calcium
CaO	Oxyde de calcium
CET	Coefficient d'expansion thermique
Cp	Capacité thermique
E	Module d'élasticité longitudinal : module d'Young
EA	Emission acoustique
EF	Effet Felicity
EK	Effet Kaiser
ER	Électrons rétrodiffusés
F4P	Flexion 4 points
FFT	Transformation de Fourier rapide
G	Module d'élasticité transversal module de Coulomb
$\text{H}_2$	Hydrogène
HA	Déchets de Haute Activité
HDT	Hit Definition Time
HF	Signal de Haute Fréquence
HLT	Hit lockout time
K	Potassium
$\text{K}_2\text{O}$	Oxyde de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MF	Signal de Fréquence Moyenne
Mg	Magnésium
$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	Indialite
MgO	Oxyde de magnésium
Na	Sodium
$\text{Na}_2\text{O}$	Oxyde de sodium
$\text{NaAl}(\text{OH})_4$	Aluminate de sodium hydraté
NaOH	Hydroxyde de sodium
O	Oxygène
P72	Echantillon aluminosilicate fritté avec 72% en masse d'alumine
PDT	Peak definition time
PEG	Polyéthylène glycol
PO48	Poudre de départ aluminosilicate avec 48% en masse alumine
PO72	Poudre de départ aluminosilicate avec 72% en masse alumine
POAT	Poudre de départ alumine-dioxyde de titanium avec 87% en masse alumine
POAV	Poudre de départ alumine-verre avec 82% en masse alumine
PP48	Dépôt obtenu à partir de la poudre PO48
PP72	Dépôt obtenu à partir de la poudre PO72
PPAT	Dépôt obtenu à partir de la poudre POAT
PPAV	Dépôt obtenu à partir de la poudre POAV
PVA	Alcool polyvinylique

$R_f$	Rapport Felicity
Si	Silicium
$SiO_2$	Silice
t	Temps
T	Température
$T_g$	Température de transition vitreuse
$TiO_2$	Dioxyde de titanium
US	Ultrasons
XRD	Diffraction des rayons-X
XRF	Fluorescence X
$\alpha_a$	Coefficient d'expansion thermique sur l'axe a
$\alpha_c$	Coefficient d'expansion thermique sur l'axe c
$\epsilon$	Déformation
$\epsilon_{max}$	Déformation maximale
$\kappa$	Conductivité thermique
$\nu$	Coefficient de Poisson
$\sigma$	Contrainte normale
$\sigma_{max}$	Contrainte normale maximale
$\lambda$	Longueur d'onde





# Introduction Générale

L'énergie nucléaire est une source importante d'électricité en raison de son très faible coût de production. Environ 75% de l'électricité produite en France provient des centrales nucléaires.

Les déchets de type HA (haute activité) sont issus du retraitement des combustibles usés (après utilisation dans un réacteur nucléaire). Il s'agit de résidus hautement radioactifs provenant de la dissolution chimique des combustibles usés. Ils sont aujourd'hui confinés dans une matrice en verre. Ces déchets vitrifiés sont coulés dans des fûts en acier inoxydable qui constituent les colis primaires. Après une période de décroissance thermique en entreposage, ces colis sont prévus pour rejoindre à terme le site de stockage profond des déchets radioactifs Cigeo à Bure, Haute-Marne, France.

Avant stockage, ces colis primaires fortement irradiants et exothermiques seront conditionnés dans des surconteneurs de stockage. Le surconteneur doit protéger les déchets HA vitrifiés d'une arrivée d'eau pendant la phase dite « thermique », c'est-à-dire jusqu'à ce que la température du verre soit de l'ordre de 70 à 50 °C. Cette période peut atteindre 500 à 1000 ans. Cette fonction nécessite une exigence d'étanchéité du surconteneur de stockage. Leur conception doit par ailleurs permettre la mise en alvéole et autoriser un retrait sur une durée *a minima* séculaire. Le choix actuel s'est porté sur un surconteneur de stockage en acier non allié. La corrosion en conditions anoxiques de ces surconteneurs métalliques, solution de référence pour l'alvéole de stockage des déchets HA, pourrait générer des quantités non négligeables d'hydrogène dans la zone de stockage.

Les premiers déchets vitrifiés de haute activité seront stockés à partir de 2075. Une des voies d'optimisation du stockage est de développer et étudier des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques de l'alvéole HA (R&D actuellement en TRL 3 à 4). Ces matériaux doivent répondre aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux actuellement définis et devront, de plus, être relativement inertes vis-à-vis de l'altération des déchets et de l'argilite du site. A l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des déchets radioactifs), la faisabilité d'un surconteneur de stockage en céramique, fait l'objet d'études depuis 2007. Ces développements ont montré la faisabilité du corps et du couvercle d'un surconteneur de stockage à l'échelle 1/2 et d'épaisseur 4 cm, en céramique alumino-silicatée. La problématique majeure actuelle reste la fermeture d'un tel système, avec des contraintes en termes d'étanchéité, de tenue mécanique, de température d'élaboration, de caractérisation des défauts...

Une des méthodes envisagées à ce jour est la projection par torche à plasma. Cette méthode consiste à faire fondre des poudres dans un jet de plasma créé par la dissociation de gaz plasmagènes dans un arc électrique. Celles-ci se déposent sur la zone de soudage du récipient où elles se solidifient puis refroidissent. L'épaisseur du dépôt augmentera avec l'ajout de particules fondues permettant la création d'une soudure ou brasure entre le corps et le couvercle du surconteneur de stockage.

Un des verrous de cette procédure est d'ajuster les paramètres de la torche à plasma afin d'éviter les chocs thermiques induits au surconteneur, tout en maintenant une puissance suffisamment élevée pour permettre la fusion des particules.

Le deuxième aspect considéré est le choix du matériau de scellement qui doit garantir une bonne adhérence aux surfaces à sceller et une résistance à la compression de 150 MPa à l'ensemble.



L'objectif de cette étude est de développer un procédé de scellement de surconteneurs en céramique pour le stockage de déchets radioactifs, utilisant la technologie du plasma thermique. L'ensemble final composé d'un corps et d'un couvercle doit être étanche et durable. Les propriétés de l'assemblage scellé doivent être évaluées dans cette étude pour ses propriétés mécaniques d'échauffement de l'assemblage lors du processus de scellement.

Pour cela l'étude s'est particulièrement concentrée sur les aspects suivants :

- la mise en œuvre d'un procédé contrôlé de chauffage, projection et refroidissement d'un assemblage céramique massif. L'ensemble est cylindrique et est constitué d'un corps et d'un couvercle en aluminosilicate.
- la projection plasma de 4 dépôts à base d'alumine comme candidats possibles pour la zone d'étanchéité entre le corps et le couvercle du massif précité.
- la caractérisation microstructurale et mécanique de 2 massifs céramiques d'aluminosilicate et des 4 dépôts obtenus par projection plasma dans le but de choisir les meilleurs candidats pour les matériaux de surconteneur et de scellement.

Le premier chapitre de la thèse est constitué d'une étude bibliographique divisée en deux parties : les céramiques aluminosilicatées pour applications structurales et les revêtements à base d'alumine obtenus par projection plasma. La première partie consiste à caractériser les céramiques aluminosilicatées en présentant l'influence des différents composants principaux constituant ce matériau (grains d'alumine et de silice, cristaux de mullite, matrice vitreuse et pores) sur son comportement thermomécanique (module d'élasticité, dilatation thermique). La deuxième partie de ce chapitre présente la fabrication par projection thermique de revêtements à partir de poudres à base d'alumine. Les différentes microstructures de revêtements, obtenus à partir de mélanges de poudres tels que alumine-silice, alumine-kaolinite, alumine-verre sodocalcique, alumine-oxyde de titane, y sont détaillées.

Le deuxième chapitre est divisé en deux grandes parties. La première concerne le chauffage par projection plasma de pièces céramiques massives qui représentent la zone d'étanchéité du surconteneur, tandis que la seconde partie présente la fabrication de cordons céramiques par projection plasma à partir de poudres à base d'alumine. La première partie prévoit la mise en œuvre d'une procédure de préchauffage/refroidissement du massif cylindrique en aluminosilicate P72 (72% alumine) représentant la zone de scellement du surconteneur. Cette procédure est nécessaire afin d'atténuer l'éventuel choc thermique subi par la céramique du fait des forts gradients thermiques et des vitesses relativement élevées de montée en température générées par le jet de plasma. Le deuxième segment de ce chapitre présente la fabrication de revêtements céramiques par projection plasma à partir de mélanges de poudres avec les compositions chimiques suivantes : alumine-kaolinite-feldspath-silice (avec 48% et 72% en masse d'alumine), alumine-verre sodocalcique (avec 85 % en masse d'alumine), alumine-oxyde de titane (à 87 % en masse d'alumine). Ces revêtements sont réalisés et caractérisés afin de sélectionner celui qui répondra le mieux au cahier des charges défini pour le scellement du surconteneur. Le processus de fabrication est présenté de l'étape d'atomisation de la poudre à la procédure de projection comprenant des étapes : préchauffage contrôlé, chauffage aux paramètres de projection et de refroidissement contrôlé.

Le troisième chapitre présente les études microstructurales effectuées sur deux frittés d'aluminosilicates (B50 - à 50 % en masse d'alumine et P72 - à 72 % en masse d'alumine) et 4 revêtements obtenus à partir du procédé de projection plasma présenté au chapitre II (PP48, PP72 - dépôts en aluminosilicates à 48 % et respectivement 72 % en masse d'alumine, PPAV - dépôts en alumine-verre avec 81% en masse d'alumine et PPAT - dépôt alumine-dioxyde de titane avec 87%

en masse d'alumine). Deux compositions pour pièces céramiques massives ont été étudiées dans les chapitres III et IV (B50 et P72) afin de choisir celle qui convient le mieux au surconteneur d'un point de vue microstructural et mécanique. L'étude présente plusieurs propriétés des matériaux, telles que : (I) leur composition chimique et la proportion massique de chaque composant (par diffraction des rayons X et analyse Rietveld), (II) leurs caractéristiques microstructurales analysées par microscopie électronique à balayage combinée aux techniques de poussée d'Archimède, pycnométrie à l'hélium et analyse d'images (*via* le logiciel Image-J).

Le quatrième chapitre se concentre sur les propriétés mécaniques à la fois des massifs céramiques et des revêtements projetés par plasma. Certaines de ces caractérisations sont réalisées à température ambiante et d'autres lors d'un cycle thermique jusque 1200°C. A température ambiante, le comportement mécanique est étudié lors d'essais de flexion 4 points (sous chargement cyclique) couplés à un monitoring par émission acoustique. Le suivi par émission acoustique a pour rôle de caractériser les changements microstructuraux intervenant dans le matériau lors du chargement mécanique. Une comparaison est faite entre les frittés aluminosilicatés et les revêtements de composition équivalente. Les analyses réalisées à haute température ont été la dilatométrie, le module d'Young en mode barre longue et l'émission acoustique. Ces essais ont été réalisés à la fois sur les massifs céramiques frittés et sur les dépôts afin de déterminer les éventuels matériaux compatibles pour le surconteneur et le matériau de scellement.







## Table des illustrations

Figure I-1. Surconteneur en acier inoxydable [1].	39
Figure I-2. Surconteneur en acier non-allié[1].	40
Figure I-3. Prototype d'un surconteneur en céramique [1].	40
Figure I-4. Applications courantes des matériaux aluminosilicates [5] : a) vaisselle, b) couvertures réfractaires [6], c) isolant électrique pour lignes de chemins de fer [7].	41
Figure I-5. Structure cristalline de l'alumine- $\alpha$ et de l'alumine- $\gamma$ [15].	42
Figure I-6. Diagramme de phases de la silice à différentes températures, pressions et profondeurs auxquelles elle se trouve dans la croûte terrestre [20].	43
Figure I-7. Projection selon le plan 0001 de $\alpha$ et quartz- $\beta$ [19].	44
Figure I-8. Evolution du rapport des paramètres du réseau, $c/a$ , pour $\beta$ et quartz- $\alpha$ en fonction de la température [19], [21].	45
Figure I-9. Dépendance en température des longueurs des liaisons Si-O dans les tétraèdres de quartz	45
Figure I-10. Couche idéalisée de la structure tridymite- $\beta$ [19].	47
Figure I-11. Structures de mullite vue de a) l'axe c et b) l'axe a et de sillimanite vue de c) l'axe c et d) l'axe a. Tétraèdre $\text{SiO}_4$ - jaune, tétraèdre $\text{AlO}_4$ et octaèdre $\text{AlO}_6$ - turquoise, $\square$ - vacance d'oxygène [14], [24].	48
Figure I-12. Évolution volume-température lors de la cristallisation d'un verre : 1-liquide, 2 liquides surfondus, 3-verres refroidis rapidement, 4- verres refroidis lentement, 5-cristaux; Température de fusion- $T_s$ , température de transition vitreuse- $T_g$ [25].	49
Figure I-13. Structure du verre sodo-calcique [26].	50
Figure I-14. a) Coefficient d'expansion thermique et b) masse volumique en fonction du rapport $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ dans les verres CS et CAS.	50
Figure I-15. Représentation schématique du processus de frittage des corps céramiques en aluminosilicate [8], [29].	52
Figure I-16. Courbes dilatométriques de porcelaines a) riche en silice – C-110, et b) riche en alumine C-120 [3].	54
Figure I-17. Contraintes résiduelles formées lors du refroidissement d'un composite à matrice renforcée par des particules[30].	55
Figure I-18. Micrographie électronique de l'interaction microfissure-alumine au cours d'un test d'indentation [9].	56
Figure I-19. a) Micrographie MEB après attaque thermique d'un échantillon d'alumine polycristallin fritté à 1500°C pendant 1,5 heures [34]; b) Evolution du module d'Young avec la température de frittés d'alumine polycristallins [33]–[35].	57
Figure I-20. Evolution en température du module d'Young d'échantillons d'alumine polycristallins présentant différents taux de porosité [10], [36].	57

Figure I-21. Evolution du module d'Young au cours d'un cycle thermique à 1400°C de réfractaires d'alumine-silice contenant 3% en masse de silice. Les échantillons ont été soit séchés à 110°C pendant 24h ou cuits à 1400°C pendant 5 heures avant le test [37].	58
Figure I-22. a) Micrographies MEB de cristaux de mullite dans des échantillons de porcelaine frittés à : 1200°C, 1230°C, 1260°C, 1300°C. Les rapports d'aspect sont présentés dans le coin inférieur droit de chaque image[38]. b) Variation du rapport d'aspect des cristaux de mullite avec la résistance à la flexion des carreaux de sol en céramique. Les chiffres sur les courbes du graphe représentent les pressions de moulage alors que les dimensions dans la légende représentent l'épaisseur des échantillons[39], [40].	59
Figure I-23. Micrographie par MEB d'une microstructure de porcelaine avec des fissures intra-granulaires (1) et des décohésions inter-granulaires (2) à l'interface des grains de quartz et de la matrice vitreuse [44].	60
Figure I-24. a) Courbes charge - déformation de trois échantillons en porcelaine cuits à 1000°C contenant 5, 15 et 25% vol. de quartz. La partie de la courbe à propagation stable de fissure est représentée par une zone hachurée [44]. b) Résistance à la rupture des échantillons en porcelaine (test de flexion en 4 points) en fonction de la taille des grains et de la fraction volumique de quartz [43].	60
Figure I-25. Comparaison entre l'évolution de $\Delta E = f(T)$ dans le cristal de quartz et une céramique aluminosilicate (AS contenant 25% en vol. de particules de quartz) [46].	62
Figure I-26. Distribution relative des salves d'émission acoustique pendant le refroidissement par étapes à partir de la température de palier de 950°C : a) température décroissante et b) à température ambiante.	63
Figure I-27. Distribution relative des salves d'émission acoustique pendant les cycles successifs à basse température (500°C) [47].	64
Figure I-28. Résistance à la flexion en fonction de la teneur en verre (% en masse) sur des corps frittés à 1100°C [48].	65
Figure I-29. Types de porosité dans un carrelage en porcelaine : a) porosité ouverte, b) porosité fermée fine, c) porosité fermée grossière, d) porosité inter-particulaire [39].	65
Figure I-30. a) Module d'élasticité en fonction du taux de porosité d'une céramique aluminosilicate et b) Résistance à la rupture (essai de flexion en 4 points) [51].	66
Figure I-31. Tige de soudage utilisée lors de travaux de réparation d'une céramique réfractaire employée dans les fours verriers industriels [54].	67
Figure I-32. Schéma des différentes étapes du procédé de projection plasma lorsque la poudre est injectée radialement dans le jet plasma, (b) revêtement typique [58].	69
Figure I-33. a) Panneau pour un véhicule spatial de rentrée dans l'atmosphère terrestre (composite C / C – SiC revêtu de mullite) et sa microstructure (b). Le revêtement de mullite est obtenu par projection plasma sous vide.	70
Figure I-34. Images MEB des coupes transversales des revêtements obtenues pour différentes températures de substrat : (a) mullite 25°C, (b) mullite 300°C, (c) mullite 600°C, (d) mélange alumine-silice 25°C, (e) mélange alumine-silice 300°C, et (f) mélange alumine-silice 600°C[64]	71
Figure I-35. Diffractogrammes représentant : a) le mélange de poudre d'alumine-silice ; les revêtements d'alumine-silice obtenus pour des températures de substrat de : b) 25°C, c) 300°C et	

d) 600°C. L'intensité de la raie de  $\gamma$ -alumine à 45,8° (bleu) diminue avec l'augmentation de la température du substrat comparativement à l'intensité de la raie à 26,3° de la mullite (rouge)[64].

.....72

Figure I-36. Interfaces revêtement-substrat : A) composite à 80% m d'alumine-20% m de verre: bonne adhérence à l'interface (flèche jaune); B) revêtement d'alumine pure: décollement du revêtement (flèche jaune) ; C) 40% en masse d'alumine-60% de verre : bonne cohésion entre les lamelles de verre (flèche rouge) et bonne adhérence des lamelles de verre au substrat (flèche jaune); D) 40% en masse d'alumine-60% de verre : bonne cohésion entre les lamelles de verre et les lamelles d'alumine et mauvaise adhérence des lamelles d'alumine au substrat (flèches rouges) [67].

.....73

Figure I-37. Micrographies MEB : a) revêtement de verre pur (flèches rouges : particules de verre non fondues); b) revêtement composite d'alumine-verre avec 40% en masse d'alumine et des particules de verre <45  $\mu\text{m}$ . Flèches noires : fissures propagées à travers la phase vitreuse (gris clair) et arrêtées par la phase riche en alumine (gris plus foncé) [67].

.....74

Figure I-38. a) Microstructure d'un revêtement de la mélange kaolinite-quartz-muscovite(KP) réalisé avec une torche à plasma b) Courbes de dilatation thermique des revêtements KP et de méta-kaolin (MK) de la température ambiante jusqu'à 1550°C [70].

.....75

Figure I-39. Structure cristalline du titanate d'aluminium : (a) octaèdres [AlO<sub>6</sub>] et [TiO<sub>6</sub>] reliés par les arêtes (b) les liaisons oxygène-métal (vert: Al, violet: Ti, rouge: O). Les structures carrées noires représentent une seule cellule unitaire. [72].

.....76

Figure I-40. a) Applications de la tialite : a) filtre à particules de moteurs diesels [75], b) creuset [76], c) revêtements supérieurs CVD pour têtes de piston de moteur[77].

.....76

Figure I-41. Structures cristallines de : a) rutile, b) brookite, c) anatase [79].

.....77

Figure I-42. Représentation schématique des poudres utilisées par Wang et al. AT13 : poudres submicroniques, Metco 130 : particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrométriques et de TiO<sub>2</sub> submicroniques, 730P : poudres micrométriques [71].

.....79

Figure I-43. Micrographies MEB des dépôts : a) Metco 130, b) 730P et c) AT13. Les régions en gris foncé sont constituées de solutions solides de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les régions en gris clair sont des solutions solides de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> riches en TiO<sub>2</sub> et les régions blanchâtres correspondent au TiO<sub>2</sub>.79

Figure I-44. a) Valeurs moyennes de dureté Vickers des revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (tests effectués uniquement sur des régions entièrement fondues)[71]. b) Représentation schématique des microstructures des revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [71].

.....80

Figure I-45. a) Evolution de la dureté Vickers et b) du taux d'usure en fonction du paramètre critique du jet plasma [85].

.....81

Figure II-1. Représentation schématique d'un système de projection plasma [92].

.....86

**Figure II-2. Schéma d'une torche à plasma** [93].

.....86

Figure II-3. Dépendance à la température de la conductivité thermique totale,  $K_{\text{totale}}$  (W·m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) du mélange Ar-H<sub>2</sub>, avec des pourcentages en volume variant entre 0 et 100 %, à la pression atmosphérique [92].

.....87

Figure II-4. Conductivité thermique intégrée ( $k'$ ) en fonction de la température pour un mélange de gaz Ar-H<sub>2</sub> [92].

.....88



Figure II-5. Trajectoires d'une seule particule injectée radialement avec la même masse mais avec des vitesses d'injection variées [92].....	90
Figure II-6. Dessin d'ensemble de l'assemblage en céramique corps-couvercle. ....	92
Figure II-7. Vue de dessus du système de chauffage de l'assemblage 3D – Essai 45-15-600. Les distances sont en mm.....	93
Figure II-8. Parties inférieure (a) et supérieure (b) du massif P72– 45-15-600 .....	94
Figure II-9. Vue de dessus du système de chauffage du massif– Essai 33-10-500. ....	94
Figure II-10. Partie supérieure de l'assemblage présentant un défaut de fabrication initiale – essai 33-10-500.....	96
Figure II-11. Vues en coupe (a) et volumique (b) de l'assemblage en céramique modélisé. .	96
Figure II-12. Zone soumise au flux de chaleur imposé par la torche à plasma (en mauve)...98	
Figure II-13. Surfaces d'échange par convection forcée avec l'air (en mauve). ....	98
Figure II-14. Maillage de l'assemblage en céramique.....	99
Figure II-15. Champ de température simulé (en °C) pour l'assemblage en céramique après 30 min de chauffage par la torche à plasma.....	99
Figure II-16. Champ de contrainte (contrainte principale) simulé dans l'assemblage en céramique après chauffage par la torche à plasma pendant 30 min. ....	100
Figure II-17. Représentation schématique de l'atomiseur à flux mixte. ....	102
Figure II-18. Micrographie électronique (en électrons rétrodiffusés) d'une particule sectionnée de : a) poudre PO48 et b) poudre PO72 (A-alumine- $\alpha$ , Q- quartz- $\alpha$ , F-feldspath, K-kaolin) .....	103
Figure II-19. Micrographies par MEB (électrons secondaires) représentatives du mélange de poudre POAV : a) à faible grossissement (x2000); b) à fort grossissement (x10000). V-particules de verre broyées. ....	103
Figure II-20. Micrographies électroniques (en électrons rétrodiffusés) de la poudre POAT.104	
Figure II-21. Distributions granulométriques (en volume) des poudres a) PO48 et b) PO72, et micrographies électroniques (en électrons rétrodiffusés) des agglomérats c) PO48 et d) PO72. 105	
Figure II-22. a) Distribution granulométrique de la poudre POAV et b) micrographie électronique (en électrons secondaires) d'une particule correspondante. ....	106
Figure II-23. a) Distribution granulométrique et b) micrographie électronique (en électrons secondaires) d'une particule agglomérée de la poudre POAT. ....	106
Figure II-24. Schématisation des mesures de vitesse et température de particules dans le système Spray Watch [106].....	107
Figure II-25. Images de caméra CCD des particules en vol obtenues avec le système SprayWatch® pour les poudres : a) PO48, b) PO72, c) POAV, d) POAT. ....	108
Figure II-26. Montage de projection avec le support cylindrique utilisé : 1-support en rotation, 2-substrat de projection, 3-torche à plasma, 4-buses à air, 5-aspiration de gaz.....	109
Figure II-27. Image par caméra infrarouge des échantillons en rotation, avec indication du sens de rotation et des zones de mesure de la température : a - avant l'impact du plasma, b – au niveau de l'impact du plasma, c - après l'impact du plasma.....	111

Figure II-28. La forme et les dimensions des échantillons obtenus par projection plasma. .	112
Figure II-29. Dépôts obtenus par projection thermique (vue de dessus) : a) PP48 ; b) PP72 ; c) PPAV ; d) PPAT. ....	113
Figure II-30. Fissures dans le revêtement PPAT sur la zone liée au substrat. ....	113
Figure II-31. Essai préliminaire de scellement par projection thermique de pièces cylindriques. ....	114
Figure II-32. Échantillons après la procédure de scellement avec la poudre POAT : a) échantillons entiers b) section transversale de l'échantillon scellé.....	114
Figure III-1. a) Surface globale et b) surface réduite dans un diffractogramme. ....	122
Figure III-2. Schéma de principe de la fluorescence X.....	123
Figure III-3. Diffractogramme X de la céramique B50. ....	125
Figure III-4. Micrographies MEB du fritté B50 à différents grossissements. Les figures a, b et c sont représentatives de l'échantillon sans attaque chimique, e et d est avec une attaque chimique à l'acide fluorhydrique.....	126
Figure III-5. Distribution en taille des pores de la céramique B50. ....	127
Figure III-6. Diffractogramme de rayons X obtenu pour le fritté P72. ....	128
Figure III-7. Micrographies par MEB de la céramique P72 à fort (a, b, c) et faible (d) grossissements. Sur la figure b) l'échantillon P72 a été soumis à une attaque chimique, ce qui n'est pas le cas pour les autres images. ....	129
Figure III-8. Distribution de la taille des pores pour le fritté P72. ....	130
Figure III-9. Micrographie obtenue par MEB des frittés B50 et P72 .....	131
Figure III-10. Grains de quartz de moins de 5 µm dans la poudre de départ de l'échantillon P72. ....	132
Figure III-11. Diffractogramme X du dépôt PP48. ....	133
Figure III-12. Micrographies du dépôt PP48 : a) microstructure du dépôt à faible grossissement ; b) pores globulaires induits par le piégeage de gaz dans la matrice vitreuse et grains de corindon infondus ; c) grain infondu de quartz; d) particule non-fondue. ....	135
Figure III-13. Distribution en taille des pores dans le dépôt PP48.....	136
Figure III-14. Diffractogramme X du dépôt PP72. ....	136
Figure III-15 Micrographies obtenues par MEB à différents grossissements du dépôt PP72.....	138
Figure III-16. Distribution en taille des pores du dépôt PP72. ....	139
Figure III-17. Diffractogramme par DRX du dépôt PPAV. ....	140
Figure III-18. Micrographies du dépôt PPAV : a) microstructure du dépôt à faible grossissement ; b) pores globulaires induits par le piégeage de gaz ; c) fissure inter-lamellaire arrêtée par une zone riche en alumine. ....	141
Figure III-19. Distribution en taille des pores des dépôts PP48, PP72 et PPAV. ....	142
Figure III-20. Diffractogramme par DRX du dépôt PPAT. ....	143
Figure III-21. Micrographies du dépôt PPAT.....	144

Figure III-22. Distribution en taille des pores au sein du dépôt PPAT. ....	145
Figure IV-1. Représentation schématique de la technique d'échographie ultrasonore au contact à température ambiante[142].....	152
Figure IV-2. Principe du montage expérimental pour la mesure du module de Young à haute température [143], [145]. ....	153
Figure IV-3. Définition des fenêtres temporelles pour la séparation des signaux. ....	155
Figure IV-4. Représentation de certaines caractéristiques d'émission acoustique extraites de chaque salve. ....	156
Figure IV-5. Représentation de la fréquence au pic et de la fréquence centroïde [158]. ....	156
Figure IV-6. a) Montage expérimental de la mesure EA haute température ; b) porte-échantillon. ....	157
Figure IV-7. Détermination des modules d'élasticité apparents.....	159
Figure IV-8. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon B50.....	160
Figure IV-9. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation (P72) pour le test de flexion 4 points a) chargement b) déchargement. Les salves cumulés sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	161
Figure IV-10. Graphe B50 (F4P) de l'amplitude des salves en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (MF et HF).....	163
Figure IV-11. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation pour le fritté B50 pendant les cycles de chargement a) et déchargement b) lors du test de flexion 4 points. Les salves cumulés sont classés en fonction de la gamme de fréquence (MF rouge, HF vert). ....	163
Figure IV-12. Micrographie MEB de l'échantillon B50 après essai F4P : a) chemin de la fissure, b) grain d'alumine fissuré.....	164
Figure IV-13. Courbe d'expansion thermique (B50). ....	165
Figure IV-14. Evolution du module d'Young (E) avec la température pour le matériau B50. Les lignes rouges / bleues représentent respectivement les sens du cycle de chauffage / refroidissement, la ligne bleue en pointillés représente la perte de signal pendant une partie de l'étape de refroidissement.....	166
Figure IV-15. Salves cumulées en fonction de la température pour le fritté B50. ....	166
Figure IV-16. Graphe B50 (cyclage thermique) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF, MF et HF). ....	168
Figure IV-17. Salves cumulées classées en fonction de la température pour le fritté B50 (BF bleu, MF rouge, HF vert). ....	169
Figure IV-18. Proportion de salves cumulées (B50) pendant le refroidissement de 1200°C170	
Figure IV-19. Micrographies de l'échantillon B50 après le cycle thermique à 1200°C : a) microfissure d'un grain d'alumine, b) microfissure d'un grain de quartz. ....	170
Figure IV-20. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon P72.....	171

Figure IV-21. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation (P72) lors du test de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	171
Figure IV-22. Graphe P72 (F4P) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF bleu, MF rouge et HF vert).....	172
Figure IV-23. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation pour le fritté P72 pendant les cycles de chargement a) et déchargement b) lors du test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont classées en fonction de la gamme de fréquence (BF bleu, MF rouge, HF vert). ....	172
Figure IV-24. Micrographie MEB du fritté P72 après le test de flexion 4 points. ....	173
Figure IV-25. Courbe d'expansion thermique (P72).....	173
Figure IV-26. Evolution du module d'Young (E) avec la température pour le matériau P72. Les lignes rouges / bleues représentent la direction du cycle de chauffage / refroidissement, tandis que la ligne bleue en pointillés représente la perte de signal pendant une partie de l'étape de refroidissement.....	174
Figure IV-27. Salves cumulées en fonction de la température pour le fritté P72. ....	175
Figure IV-28. Graphe EA P72 (cycle thermique) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF bleu, MF rouge et HF vert).....	175
Figure IV-29. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon P72 (BF bleu, MF rouge, HF vert). ....	176
Figure IV-30. Proportion des salves cumulés (chaque 50°C) pour l'échantillon P72 pendant le refroidissement de 1200 à température ambiante.....	176
Figure IV-31. Micrographie de l'échantillon P72 après le cycle thermique à 1200°C : microfissure d'un grain de corindon. ....	177
Figure IV-32 a) Courbes contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PP48. ....	179
Figure IV-33. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP48) pour le test de flexion 4 points (courbes de chargement). Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	179
Figure IV-34. a) Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation pour l'échantillon PP48 pendant l'essai de flexion 4 points. Les salves cumulées sont classées en fonction de la fréquence (uniquement HF). b) Micrographie électronique de l'échantillon PP48 post mortem.	180
Figure IV-35. a) Courbe d'expansion thermique (PP48) ; b) Analyse thermogravimétrique (PP48). ....	181
Figure IV-36. Evolution du module d'Young avec la température (PP48). La formation de mullite entre 900°C et 1000°C est mise en évidence par mesure DRX et présentée sur le graphique.	182
Figure IV-37. Salves cumulées en fonction de la température (PP48). ....	183
Figure IV-38. Classification des signaux EA lors du cycle thermique (PP48) en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde (BF, MF et HF), b) de la durée de la salve. ....	184
Figure IV-39. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PP48 (BF bleu, MF rouge, HF vert). ....	184

Figure IV-40. Durée maximale des signaux pendant le refroidissement à partir de 1200°C tous les 50°C pour l'échantillon PP48. ....	185
Figure IV-41. Micrographie de l'échantillon PP48 après le cycle thermique à 1200°C et attaque à l'acide HF. ....	185
Figure IV-42. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PP72. ....	186
Figure IV-43. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP72) pendant l'essai de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	186
Figure IV-44. Graphe EA PP72 (F4P) amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée de la salve. Classification des signaux EA (MF rouge et HF vert). ....	187
Figure IV-45. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP72) pour le test de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	187
Figure IV-46. Particules non fondues dans l'échantillon PP72. ....	187
Figure IV-47. a) Courbe d'expansion thermique de l'échantillon PP72. b) Analyse thermogravimétrique (PP72). ....	188
Figure IV-48. Evolution du module d'Young avec la température (PP72). La formation de mullite entre 900°C et 1000°C est mise en évidence par mesure DRX et présentée sur le graphique. ....	189
Figure IV-49. Salves cumulés en fonction de la température pour l'échantillon PP72. ....	190
Figure IV-50. Classification des signaux EA lors du cycle thermique (PP72) en amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde (BF, MF et HF), b) la durée de la salve. ....	190
Figure IV-51. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PP72 (BF bleu, MF rouge, HF vert). ....	191
Figure IV-52. a) Diffractogramme de l'échantillon PP72 après le cycle thermique à 1200C. Micrographies de l'échantillon PP72 après le cycle thermique à 1200°C : b) décollement grain de quartz-matrice; c) décohésion entre la matrice vitreuse et les grains d'alumine ; d) cristaux de mullite. ....	192
Figure IV-53. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PPAV. ....	193
Figure IV-54. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAV) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	193
Figure IV-55. Graphe EA PPAV (F4P) amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée de la salve. Classification des signaux EA (MF rouge et HF vert). ....	194
Figure IV-56. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAV) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées à la fréquence des signaux (MF rouge et HF vert). ....	194
Figure IV-57. Micrographies électroniques de l'échantillon PPAV post mortem (F4P). ....	195
Figure IV-58. Courbe de dilatation thermique de l'échantillon PPAV. ....	195

Figure IV-59. Evolution du module d'Young avec la température (PPAV).....	196
Figure IV-60. Salves cumulées en fonction de la température pour l'échantillon PPAV. ....	196
Figure IV-61. Classification des signaux EA lors du cycle thermique pour l'échantillon PPAV en amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée (haute, moyenne, basse fréquence).....	197
Figure IV-62. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PPAV. ....	197
Figure IV-63. a) Diffractogramme et b) micrographie de l'échantillon PPAV après le cycle thermique à 1200°C.....	198
Figure IV-64. a) Courbe contrainte -déformation et b) modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PPAT.....	199
Figure IV-65. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAT) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées. ....	199
Figure IV-66. Classification des signaux EA (basse, moyenne et haute fréquence) (F4P) pour l'échantillon PPAT en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde et b) de la durée de la salve.....	200
Figure IV-67. a) Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAT) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées : BF-bleu, MF-rouge, HF-vert. b) Micrographie électronique de l'échantillon PPAT post mortem (F4P).....	200
Figure IV-68. Courbe de dilatation thermique de l'échantillon PPAT.....	201
Figure IV-69. Evolution du module d'Young avec la température de l'échantillon PPAT. ....	201
Figure IV-70. a) Diffractogramme et b) micrographie électronique de l'échantillon PPAT après le cycle thermique à 1200°C.....	202
Figure IV-71. Classification des signaux EA lors du cycle thermique pour l'échantillon PPAT en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde et b) de la durée de la salve(BF-bleu, MF-rouge, HF-vert).....	202
Figure IV-72. Salves cumulées en fonction de la température pour l'échantillon PPAT. ....	203



## Table des tableaux

---

Tableau I-1. Propriétés physiques du corindon [14].	42
Tableau I-2. Propriétés physiques anisotropes du quartz.	46
Tableau I-3. Propriétés physiques des céramiques à base de sinter-mullite.	47
Tableau I-4. Variations de certaines propriétés des cristaux de mullite suivant différents axes cristallographiques.	48
Tableau I-5. Masse volumique et module d'Young de verres en aluminosilicate de formule $x\text{Al}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ [28].	51
Tableau I-6. Composition de phases des porcelaines C110 et C120 [3].	53
Tableau I-7. Propriétés mécaniques du titanate d'aluminium [14].	77
Tableau I-8. Propriétés des principales phases de $\text{TiO}_2$ .	78
Tableau II-1. Séquence de chauffage pour le premier essai avec les paramètres 45-15-600.	93
Tableau II-2. Séquence de chauffage pour le deuxième essai avec les paramètres 33-10-500.	95
Tableau II-3. Propriétés thermoélastiques du massif P72.	97
Tableau II-4. Réactifs utilisés dans la synthèse de la suspension.	101
Tableau II-5. Composants chimiques des poudres PO48 et PO72.	102
Tableau II-6. Composition chimique du verre sodocalcique utilisée dans la poudre POAV.	103
Tableau II-7. Diamètre moyen des particules des poudres à projeter.	105
Tableau II-8. Masses volumiques des poudres mesurées par pycnométrie à l'hélium.	107
Tableau II-9. Conditions de mesure du système Spray Watch.	108
Tableau II-10. Paramètres de projection utilisés.	110
Tableau II-11. Températures lors de l'étape de projection et rendement de projection pour les quatre compositions.	112
Tableau III-1. Références utilisées dans l'identification des phases cristallines et leur désignation.	120
Tableau III-2. Proportions de phases présentes dans le fritté B50.	125
Tableau III-3. Masse volumique et taux de porosité du fritté B50.	127
Tableau III-4. Proportions de phases présentes dans le fritté P72.	128
Tableau III-5. Masse volumique apparente et taux de porosité de la céramique P72.	130
Tableau III-6. Proportions de phases présentes dans la poudre de départ PO48 et le dépôt PP48.	134
Tableau III-7. Proportions des oxydes présents dans la poudre initiale PO48 et dans le dépôt PP48.	134
Tableau III-8. Masse volumique et porosité de du dépôt PP48.	135
<b>Tableau III-9. Proportions de phases présentes dans le dépôt PP72.</b>	<b>137</b>



Tableau III-10. Proportions des oxydes dans la poudre initiale PO72 et dans le dépôt PP72.	137
Tableau III-11. Masse volumique et taux de porosité du dépôt PP72. ....	138
Tableau III-12. Proportions de phases présentes dans le dépôt PPAV. ....	140
Tableau III-13. Proportions des oxydes dans la poudre initiale POAV et dans le dépôt PPAV.	141
Tableau III-14. Masse volumique et taux de porosité du dépôt PPAV. ....	142
Tableau III-15. Proportions de phases présentes dans le dépôt PPAT. ....	143
Tableau III-16. Proportions des oxydes dans la poudre initiale POAT et dans le dépôt PPAT.	143
Tableau III-17. Masse volumique et porosité du dépôt PPAT. ....	145
Tableau IV-1. Types de signaux enregistrés et leur FFT pendant l'essai de flexion 4 points.	162
Tableau IV-2. Types de signaux enregistrés et leur FFT pendant le cycle thermique. ....	168
Tableau IV-3. Propriétés mécaniques des frittés .....	177
Tableau IV-4. Comparaison des CET entre PP72 et PPAV. ....	195
Tableau IV-5. Comparaison des propriétés mécaniques des dépôts .....	203





## Partie I. Etude bibliographique

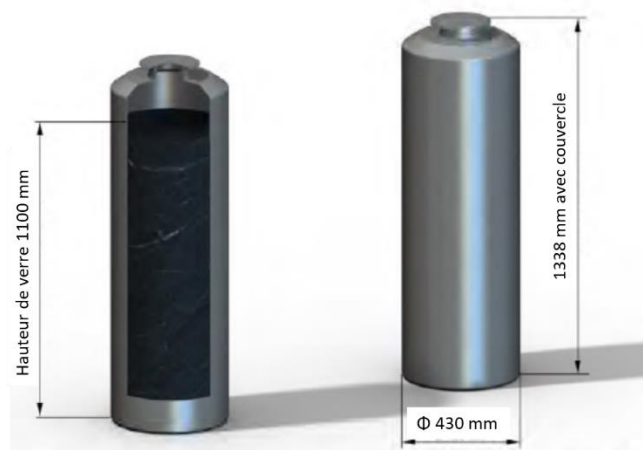
### I.1. Introduction

Après une brève mise en contexte de l'étude et de la problématique du stockage des déchets radioactifs, les aspects qui seront abordés dans l'étude bibliographique porteront sur les propriétés thermomécaniques des matériaux aluminosilicates, ainsi que sur la fabrication de revêtements à base d'alumine obtenus par projection plasma et leur comportement lors de sollicitations thermomécaniques.

### I.2. Déchets de haute activité et leur stockage

Les déchets de haute activité (HA) résultent du traitement du combustible utilisé après son utilisation dans les centrales nucléaires. L'uranium et le plutonium sont séparés des résidus en dissolvant le combustible dans une solution chimique [1]. A partir de cette solution, 96% de l'uranium et du plutonium sont récupérés et réutilisés pour fabriquer un nouveau combustible [1]. Le reste de 4% des résidus sont les déchets HA [1].

Ces déchets HA sont confinés dans une matrice de verre qui est coulée dans des fûts en inox [1], appelés colis primaires (**Figure I-1**).



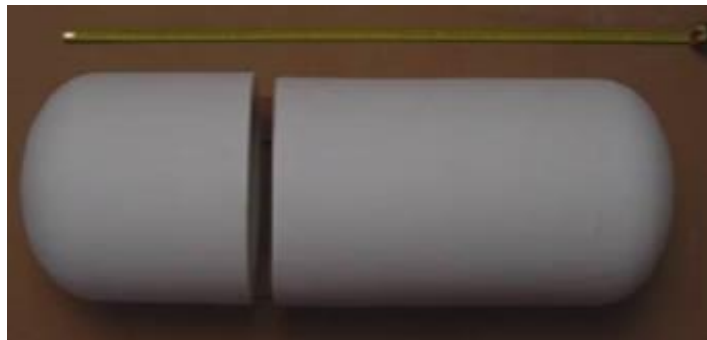
**Figure I-1. Colis primaire en acier inoxydable [2].**

Après une période de décroissance thermique, ces colis devraient rejoindre le site de stockage en projet Cigéo. Avant stockage, les colis, irradiants et exothermiques, seront conditionnés dans des surconteneurs de stockage [1], [2]. Pendant la phase dite "thermique", lorsque la température descend de 70°C à 50°C ces surconteneurs devront protéger les déchets HA vitrifiés d'une arrivée d'eau [1], [2]. Cette phase pourrait s'étendre entre 500 et 1000 ans ce qui signifie que ces surconteneurs doivent être complètement étanches [1], [2]. Cette fonction conduit à attribuer une exigence d'étanchéité au conteneur de stockage. Leur conception doit par ailleurs permettre la mise en alvéole et autoriser un retrait sur une durée à minima séculaire [1], [2]. A l'heure actuelle le matériau choisi pour le surconteneur est l'acier non allié (**Figure I-2**).



**Figure I-2. Surconteneur en acier non-allié[2].**

La corrosion en conditions anoxiques de ces conteneurs métalliques peut générer des quantités non négligeables d'hydrogène dans le stockage. Une des voies d'optimisation du stockage est de développer et étudier des matériaux alternatifs aux matériaux métalliques de l'alvéole HA. Ces matériaux doivent répondre aux mêmes exigences que celles requises pour les matériaux actuellement définis et devront, de plus, être relativement inertes vis-à-vis de l'altération des déchets et de l'argilite du site. L'Andra étudie la faisabilité d'un surconteneur en céramique depuis 2007 [1], [2]. Ces développements ont montré la faisabilité du corps et du couvercle d'un colis de stockage à l'échelle  $\frac{1}{2}$  et d'épaisseur 4 cm, en céramique alumino-silicatée répondant aux exigences d'étanchéité, de tenue mécanique et de résistance chimique du cahier des charges.



**Figure I-3. Prototype d'un surconteneur en céramique [1].**

La barrière technologique actuelle est d'assurer la fermeture du corps et du couvercle de ces surconteneurs en atteignant les exigences d'étanchéité, de résistance mécanique et de température de mise en œuvre liées à l'application.

La problématique rencontrée dans cette étude est de mettre au point un procédé de fermeture du corps et du couvercle du surconteneur en céramique respectant les spécifications suivantes :

- la température de scellement à l'extrados du conteneur en céramique ne doit pas excéder 800°C (afin de ne pas endommager la matrice vitreuse de conditionnement des déchets à l'intérieur du colis primaire) ;
- le coefficient de dilation thermique du matériau de scellement doit être proche de celui de la céramique ;

L'assemblage doit également avoir une bonne résistance mécanique, une résistance à l'irradiation et à la lixiviation et doit être imperméable [1], [2].

Le procédé de chauffage est une problématique forte du fait de la température maximum de scellement, imposée par la présence du déchet vitrifié à l'intérieur du colis primaire. Il paraît raisonnable, d'un point de vue faisabilité, ainsi que d'un point de vue économique, de s'orienter vers un chauffage localisé sur la zone de scellement. Dans ce cas, la torche à plasma, utilisée dans cette thèse, semble une voie possible pour atteindre cet objectif.

### I.3. Céramiques aluminosilicates pour applications structurales

#### I.3.1. Généralités concernant la composition des phases

Les matériaux aluminosilicates ont de nombreuses applications en raison de leur résistance chimique, de leur stabilité à haute température, de leur résistance mécanique et du coût réduit des matières premières [3]. Certaines de leurs applications incluent la porcelaine alimentaire [4], les fibres réfractaires, mais aussi les isolants électriques (**Figure I-4**) [5] [6].



**Figure I-4. Applications courantes des matériaux aluminosilicates [7] : a) vaisselle, b) couvertures réfractaires [8], c) isolant électrique pour lignes de chemins de fer [9].**

La composition du produit fini peut être constituée de particules de corindon et de quartz- $\alpha$ , de cristaux de mullite, incluses dans une matrice vitreuse [10]. Pour la porcelaine, les matières premières étant majoritairement de la kaolinite et du feldspath, la composition est principalement constituée de quartz- $\alpha$  et de mullite dans une matrice vitreuse [4], [10]. Pour les réfractaires, des particules d'alumine peuvent être ajoutées afin que le matériau résiste à des contraintes thermiques et mécaniques élevées [6], [11], [12].

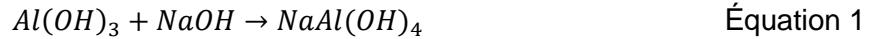
Pour le matériau du surconteneur en aluminosilicate, deux compositions présentant une teneur en alumine supérieure à 50% ont été sélectionnées. Les paragraphes suivants portent sur l'influence des différents composés chimiques des céramiques aluminosilicates, c'est-à-dire le corindon, le quartz- $\alpha$ , la mullite et la phase vitreuse, sur leurs propriétés thermomécaniques respectives.

##### I.3.1.1. Alumine

L'alumine est un matériau céramique qui, en raison de son point de fusion élevé et de sa résistance mécanique, a une multitude d'utilisations, en particulier dans les applications thermostructurales comme les composants de four, les substrats de catalyseur ou les ignifugeants [13].

##### A. Synthèse

L'alumine est obtenue à partir des hydroxydes résultant du procédé Bayer [13]. Les hydroxydes qui forment la bauxite réagissent avec l'hydroxyde de sodium et sont donc séparés des autres impuretés à 285°C et 200 bar [14] :



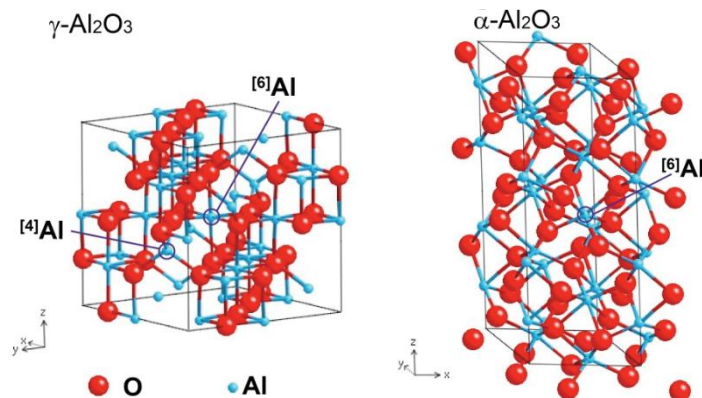
La solution contenant  $NaAl(OH)_4$  est séparée des impuretés par filtration et sédimentation suivi d'un refroidissement à  $55^\circ C$ . Par l'addition de grains de gibbsite ( $\alpha-Al(OH)_3$ ), l'alumine précipite de la solution [13]. L'oxyde d'aluminium instable obtenu est ensuite soumis à un traitement thermique supérieur à  $1200^\circ C$  afin d'obtenir la phase d'alumine la plus stable, à savoir l' $\alpha$ -alumine ou corindon [15]. Certaines des propriétés physiques de l'alumine sont présentées dans le **Tableau I-1**.

**Tableau I-1. Propriétés physiques du corindon [16].**

Point de fusion ( $^\circ C$ )	Masse volumique ( $g \cdot cm^{-3}$ )	Coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$ ) 20-1400 $^\circ C$	Conductivité thermique ( $W \cdot m^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$ ) 20 $^\circ C$ -1400 $^\circ C$	Résistance à la flexion (MPa)	Ténacité $K_{Ic}$ ( $MPa \cdot m^{0.5}$ )
2050	3,96	8	30-4,6	500	$\approx 4,5$

## B. Structure cristalline

La structure d'alumine la plus stable est le corindon, illustrée à la **Figure I-5**. Les ions d'oxygène forment un réseau rhomboédrique, de groupe d'espace R3c. Au sein de ce réseau, les ions aluminium occupent deux tiers des sites octaédriques. Les paramètres de maille de la structure rhomboédrique (hexagonale) sont :  $a = 5,128 \text{ \AA}$  et  $\alpha = 55,28^\circ$  [13].



**Figure I-5. Structure cristalline de l'alumine- $\alpha$  et de l'alumine- $\gamma$  [17].**

## C. Transitions de phase de l'alumine

L'alumine présente d'autres phases métastables moins denses que le corindon. Ces structures sont beaucoup plus proches en termes de positionnement de l'oxygène d'un système cubique de type spinelle. En partant de bohemite, lorsque la température augmente, les phases qui se forment sont les suivantes :  $\eta \rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$ . Ces transitions s'accompagnent de changements de volume. Il est difficile de déterminer précisément la température à laquelle apparaissent les phases delta et

thêta. Lamouri *et al.* ont étudié, par ATD, la transformation de phases de corps crus en  $\gamma$ -alumine. Ils ont déterminé que, pour des vitesses de chauffage de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , la transformation  $\gamma$ - $\delta$  se produit aux alentours de  $800^{\circ}\text{C}$  -  $850^{\circ}\text{C}$ , celle  $\delta$ - $\theta$  vers  $1080^{\circ}\text{C}$  -  $1100^{\circ}\text{C}$  tandis que la  $\theta$ -alumine se transforme en  $\alpha$ -alumine à partir de  $1150^{\circ}\text{C}$ . Au-delà de  $1200^{\circ}\text{C}$ , le corindon reste la seule phase présente [15].

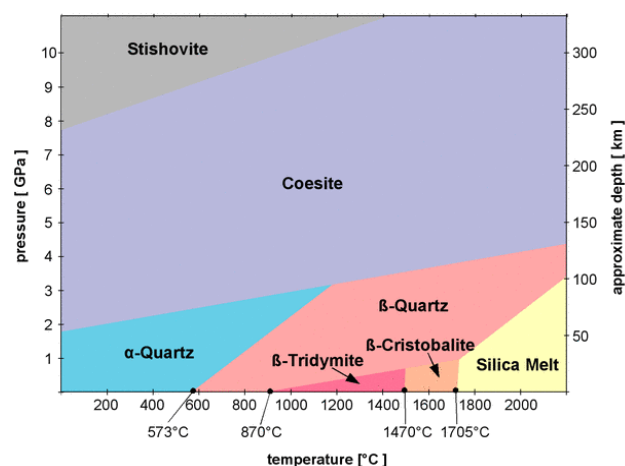
La formation de la phase  $\gamma$ -alumine, représentée à la **Figure I-5**, dépend de plusieurs facteurs comme les matières premières, les additifs de frittage, la vitesse de chauffage, les prétraitements thermiques, le degré de défauts de l'alumine [15], [18]–[20]. Dans certains cas, la transition  $\gamma$ - $\alpha$  peut apparaître directement, sans aucune phase intermédiaire, à de faibles températures autour de  $750^{\circ}\text{C}$  [19].

### I.3.1.2. Silice – polymorphisme et transition de phases

La silice est le composé le plus abondant sur terre et représente 58 % (en masse) de la lithosphère terrestre. Une grande partie est présente sous forme de roches, principalement de quartz [21], [22]. C'est un matériau aux structures polymorphes variées dont certaines n'existent qu'en laboratoire [21]. Ces structures se divisent en :

- Phases à haute pression, comme la stishovite et la seifertite construites à partir d'octaèdres  $\text{SiO}_6$  ;
- Phases de silices remplies avec différents substituts métalliques dans le réseau Si-O, comme les zéolithes et la mélanophlogite ;
- Silice fibreuse avec des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  connectés par les côtés ; cette phase n'est obtenue qu'en laboratoire ;
- Phases plus répandues : la coésite, la keatite, le quartz, la moganite, la cristobalite et la tridymite.

Le quartz, la tridymite et la cristobalite présentent des transitions  $\alpha$ - $\beta$ . Ces trois phases seront détaillées par la suite car les autres ne peuvent se former que dans des conditions particulières de pression et de température. Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  sont stables respectivement à basse et haute températures [21]. Le diagramme de phases de la silice est présenté à la **Figure I-6** [22].

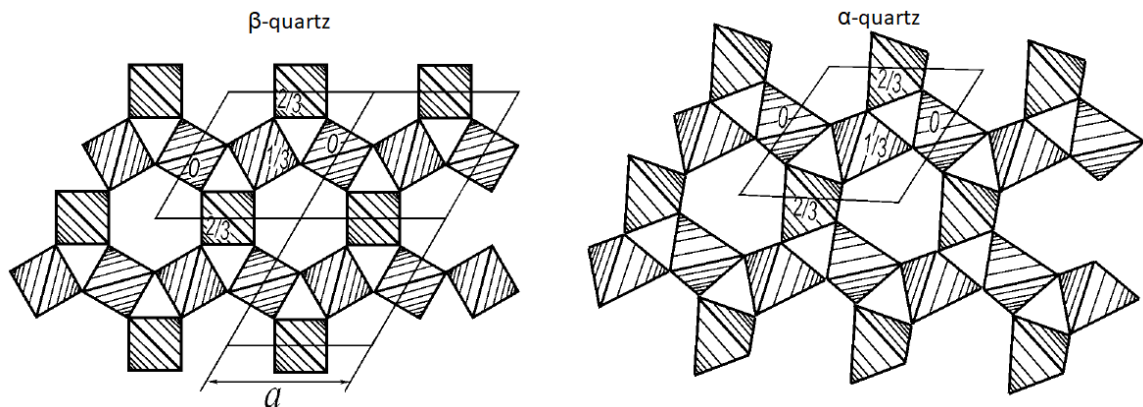


**Figure I-6. Diagramme de phases de la silice à différentes températures, pressions et profondeurs auxquelles elle se trouve dans la croûte terrestre [22].**



## A. Quartz

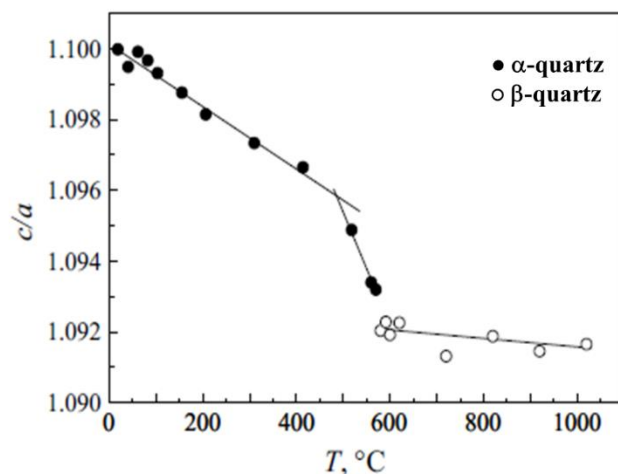
Le quartz est le minéral le plus répandu dans la croûte terrestre après le feldspath. Sa structure, ainsi que ceux de la tridymite et de la cristobalite, est formée de tétraèdres  $\text{SiO}_{4/2}$ . Les tétraèdres sont reliés par des sommets, et la transition  $\beta$ - $\alpha$  apparaît à travers la rotation de ces tétraèdres. Par conséquent, les structures de ces phases sont similaires, mais la structure à haute température semble avoir une plus grande symétrie. Des hélices continues de tétraèdres forment la structure du quartz le long de l'axe  $c$ , perpendiculaire au plan de la **Figure I-7**. Entre les canaux formés par les hélices, on peut trouver des cations comme  $\text{H}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Li}^+$  qui compensent la charge négative de la structure. Ces impuretés peuvent modifier la température de transition  $\alpha$ - $\beta$  [21].



**Figure I-7. Projection selon le plan 0001 de  $\alpha$  et quartz- $\beta$  [21].**

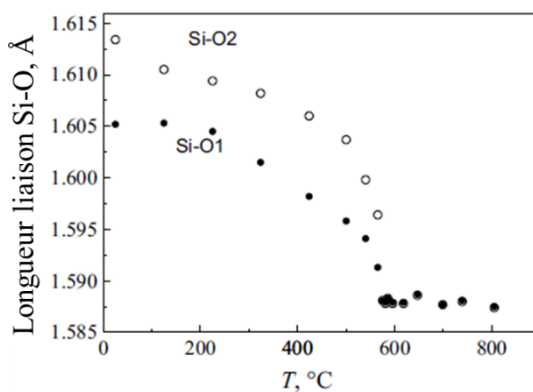
La transition de phase de la structure rhomboédrique quartz- $\alpha$  à la structure hexagonale quartz- $\beta$  (phase haute température) est réversible, et s'accompagne d'un changement de volume qui est préjudiciable aux propriétés mécaniques (endommagement par fissuration). Il est donc nécessaire de décrire le mécanisme de ce changement de phase.

Dans le cas du quartz- $\alpha$ , les dimensions de la cellule unitaire changeront avec la température plus rapidement le long de l'axe  $a$  que suivant l'axe  $c$ . L'évolution du rapport  $c/a$ , illustrée dans la **Figure I-8**, décroît linéairement jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ . Au-dessus de cette température, la taille du cristal commence à croître encore plus rapidement le long de l'axe  $a$ , augmentant la pente de la courbe  $c/a$ . Au-delà de  $573^\circ\text{C}$ , le rapport  $c/a$  diminue très peu avec l'augmentation de la température, et le volume du cristal décroît doucement [21].



**Figure I-8. Evolution du rapport des paramètres du réseau,  $c/a$ , pour  $\beta$  et quartz- $\alpha$  en fonction de la température [21], [23].**

La nature de cette forte différence de dilatation thermique réside dans la différence de symétrie des deux réseaux cristallins. La phase stable à haute température se cristallise sous forme hexagonale et présente des tétraèdres réguliers avec des liaisons Si-O égales (**Figure I-9**). La phase basse température est rhomboédrique avec deux des liaisons Si-O ayant une certaine longueur (Si-O1), tandis que les deux autres ont une longueur différente (Si-O2) [21]. Ainsi, en chauffant le  $\alpha$ -quartz jusqu'à 573°C, la longueur de ces deux liaisons diminue (Si-O1 de 1,1%, Si-O2 de 1,6%). Par conséquent, la dilatation thermique du quartz- $\alpha$  repose sur le réarrangement des tétraèdres  $SiO_4^{4-}$ . Au point de transition, les longueurs de ces liaisons deviennent égales, tandis que le volume de la structure générée par les tétraèdres  $SiO_4^{4-}$  continue d'augmenter linéairement.



**Figure I-9. Dépendance en température des longueurs des liaisons Si-O dans les tétraèdres de quartz**

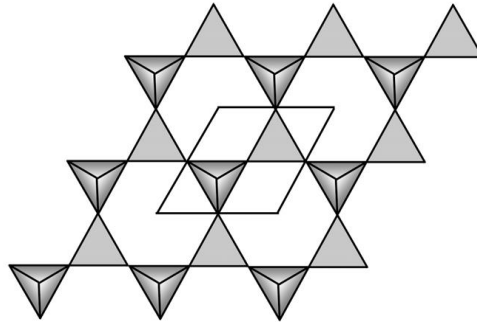
Ensuite, au-delà 573°C, la structure se contracte avec un coefficient d'expansion thermique de  $-1,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  [21]. Les structures cristallines du quartz conduisent à un caractère anisotrope de ces propriétés physiques (**Tableau I-2**).

**Tableau I-2. Propriétés physiques anisotropes du quartz.**

Propriétés	Silice	
Point de fusion (°C)	1705 [21]	
Phases	Quartz- $\alpha$	quartz- $\beta$
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	2,65 [21]	2,53 [21]
Coefficient d'expansion thermique (x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) 20-573°C	axe a : 14,9 axe c : 7,81 [21]	-
Coefficient d'expansion thermique (x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) 573-800°C	-	axe a : -0,38 axe c : -1.31 [21]
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ) 20°C-573 °C	axe a : 6.5-3.5 axe c : 12-4.5[24]	-
Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ) 573°C-800 °C	-	axe a : ~4 axe c : ~3.5 [24]

## B. Tridymite

La tridymite- $\beta$  est formée à partir du quartz- $\beta$  à 870°C. Cependant la tridymite est difficile à obtenir sans l'utilisation d'additifs ou d'eau. L'ajout de 0,5 à 2,5% en masse de Li<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O ou K<sub>2</sub>O semblent stabiliser cette phase à des températures comprises entre 900°C et 1250°C. Par conséquent, cette structure ne peut pas être considérée comme une phase de silice pure et les formations de ses différentes espèces dépendent du type et de la quantité d'ions métalliques. La structure idéale de tridymite- $\beta$  (c'est-à-dire sans impuretés) est illustrée à la **Figure I-10**. Cette phase cristallise possède une structure hexagonale avec des couches parallèles sur le plan cristallographique (0001), représentée à la **Figure I-10**. Les couches sont liées sur un axe vertical par des sommets de tétraèdres dirigés les uns vers les autres, alternant dans un empilement hexagonal (ABAB). Cependant, la structure réelle avec des additifs est composée de couches alternatives comme ABCD, DBCBD [21].



**Figure I-10. Couche idéalisée de la structure tridymite-β [21].**

### C. Cristobalite

La phase cristobalite existe dans deux systèmes polymorphiques qui diffèrent l'un de l'autre par la rotation des tétraèdres SiO<sub>4</sub>. La phase à haute température présente des plans d'anneaux formés de 6 tétraèdres parallèles suivant le plan 111, dans un empilement cubique fermé ABCABC [21].

La température de transition α-β de la cristobalite est de 270°C pour une structure bien ordonnée, tandis que pour les structures désordonnées, cette température peut chuter à 130°C [21].

#### I.3.1.3. Mullite

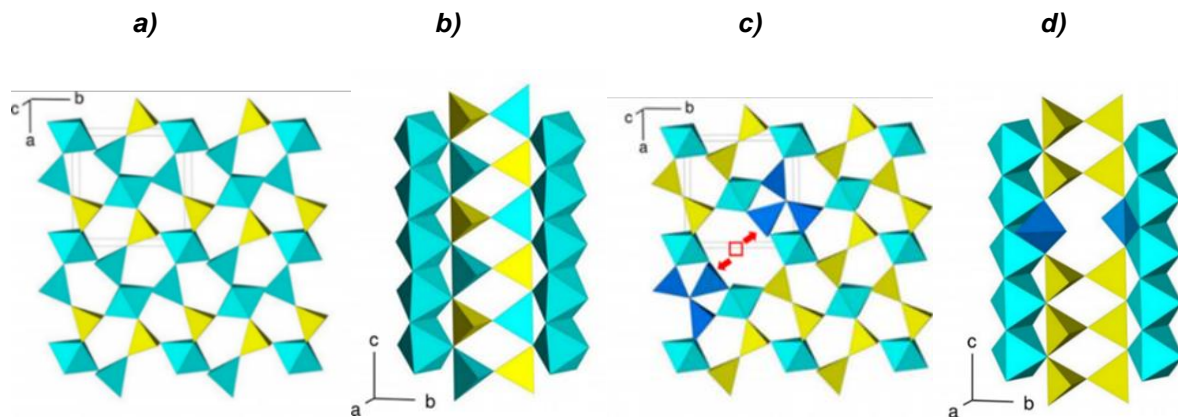
La mullite est le seul composé intermédiaire stable entre l'alumine et la silice à pression atmosphérique au-dessous de 700°C. Il se trouve rarement dans la nature, l'un des lieux étant localisé sur l'île de Mull en Ecosse au contact d'intrusions magmatiques surchauffées, d'où l'origine du nom mullite. Il présente une stabilité thermique élevée, une faible dilatation et conductivité thermique, une haute résistance au fluage et à la corrosion, une bonne ténacité et résistance à la rupture. Il peut être obtenu à partir de matériaux relativement peu coûteux, comme la kaolinite, et peut incorporer différents cations, ce qui lui confère un large domaine d'applications [14], [16]. La phase la plus utilisée est la « mullite 3/2 » ou « sinter-mullite », avec 72% en masse d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Certaines des propriétés de la sinter-mullite sont présentées dans le **Tableau I-3**.

**Tableau I-3. Propriétés physiques des céramiques à base de sinter-mullite.**

Point de fusion (°C)	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Coefficient d'expansion thermique (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) 20-1400°C	Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> °C <sup>-1</sup> ) 20°C-1400 °C	Résistance à la flexion (MPa)	Ténacité K <sub>Ic</sub> (MPa.m <sup>0.5</sup> )
≈1830 [16]	≈3,2 [16]	≈4,5 [16]	7-3,5 [16]	≈400 [6], [25]	≈2,5 [16]

La structure cristalline de la mullite **Figure I-11** est orthorhombique [6], [26]. Elle est également étroitement liée à celle de la sillimanite dans laquelle les octaèdres d'AlO<sub>6</sub> sont reliés par leurs arêtes

et placés le long de l'axe c. Ces chaînes d'octaèdres sont interconnectées *via* des chaînes tétraédriques de  $\text{AlO}_4$  et  $\text{SiO}_4$ . Dans le cas de la sillimanite, ces tétraèdres sont connectés le long de l'axe c alors que, dans le cas de la mullite, il y a des atomes d'oxygène manquants. Ces lacunes déterminent la formation dans la mullite de groupes  $\text{T}_3\text{O}$  ou de tri-clusters.



**Figure I-11. Structures de mullite vue de a) l'axe c et b) l'axe a et de sillimanite vue de c) l'axe c et d) l'axe a. Tétraèdre  $\text{SiO}_4$  - jaune, tétraèdre  $\text{AlO}_4$  et octaèdre  $\text{AlO}_6$  - turquoise,  $\square$  - vacance d'oxygène [16], [26].**

La structure cristalline anisotrope de la mullite détermine l'anisotropie de ses propriétés [16] : un module d'élasticité plus élevé suivant l'axe c que selon les axes a et b ; une conductivité thermique plus élevée suivant l'axe c ; une dilatation thermique supérieure le long de l'axe b [16]. Ces variations sont présentées dans le **Tableau I-4**.

**Tableau I-4. Variations de certaines propriétés des cristaux de mullite suivant différents axes cristallographiques.**

Propriété	Axe a	Axe b	Axe c
Conductivité thermique ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{°C}^{-1}$ )	5,4	5,2	7,8
Module d'élasticité (GPa)	280,0	245,0	362,0
Coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6} \text{°C}^{-1}$ )	3,9	7,0	5,8

#### I.3.1.4. Phase vitreuse

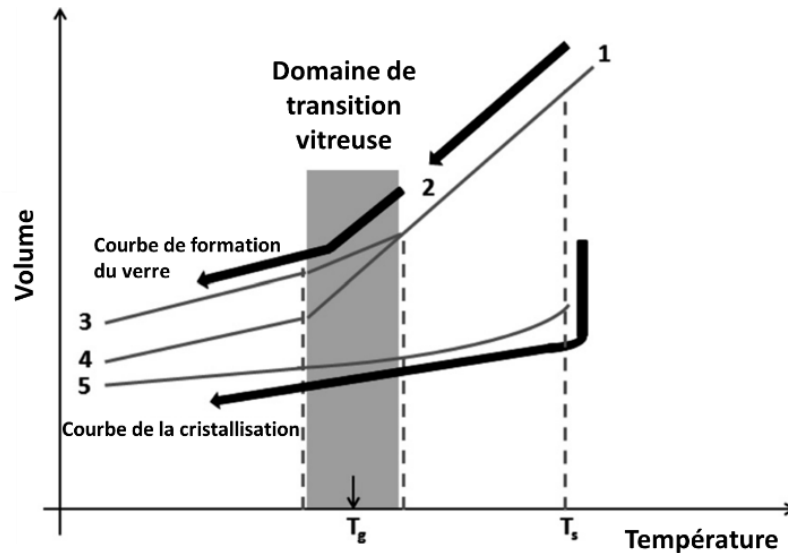
La définition du verre reste encore contestée, mais la définition la plus acceptée, telle qu'elle est décrite dans la norme ASTM (C162), est celle d'un produit inorganique de fusion qui a refroidi à un état rigide sans cristallisation. Cependant, cette définition ne comprend que les matériaux inorganiques et ne concerne pas les verres organiques et moléculaires. Par conséquent, d'un point de vue scientifique, un verre est un solide non cristallin sans ordre à longue distance et présentant le phénomène de transition vitreuse.

Les conditions de formation d'un verre oxyde sont les suivantes :

- l'oxygène doit être connecté au maximum à 2 atomes de silice ;
- la coordination des atomes formant le verre est au maximum de 4 ;

- les polyèdres d'oxygène sont reliés par des coins et non par des arêtes ou des faces ;
- dans les réseaux 3D, au moins trois coins de chaque polyèdre sont partagés.

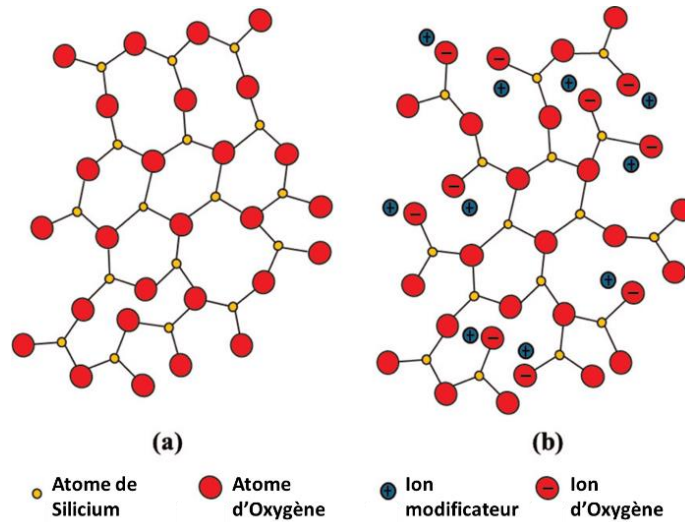
Le verre se forme à partir de l'étape de fusion si le processus de refroidissement est si rapide que la cristallisation ne se produit pas. Au fur et à mesure que la température diminue, la viscosité augmente progressivement jusqu'à la solidification finale. L'évolution des étapes de transition vitreuse lors du refroidissement est expliquée sur la **Figure I-12**.



**Figure I-12. Évolution volume-température lors de la cristallisation d'un verre : 1-liquide, 2 liquides surfondus, 3-verres refroidis rapidement, 4-verres refroidis lentement, 5-cristaux; Température de fusion-Ts, température de transition vitreuse-Tg [27].**

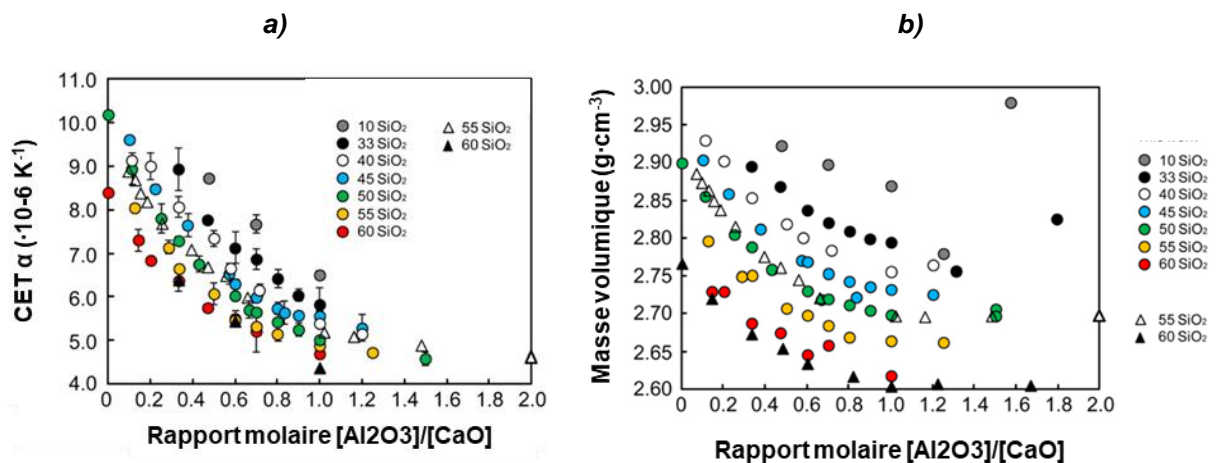
Lors du refroidissement au point de solidification, deux phénomènes peuvent apparaître. Soit le volume diminue rapidement et la cristallisation se produit, soit le liquide entre dans une étape de surfusion (entre  $T_s$  et  $T_g$ ) et le volume diminue lentement jusqu'à la région de température de transition vitreuse ( $T_g$ ) [27]. En dessous de ce point, la structure ne s'organisera pas et le coefficient de dilatation thermique sera proche de celui du solide cristallin. L'intersection entre la courbe de l'état vitreux et celle du liquide surfondu est la température de transition vitreuse. La valeur de  $T_g$  augmente avec l'augmentation de la vitesse de refroidissement. De plus, la densité finale du verre augmentera pour une vitesse de refroidissement plus faible en raison du fait que la structure a tendance à se détendre [27].

Dans la structure de verre (**Figure I-13**), la silice est le formateur d'oxyde tandis que les oxydes alcalins comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{PbO}$  fournissent des atomes d'oxygène supplémentaires modifiant la structure. Au fur et à mesure que la quantité d'oxyde modificateur augmente, le rapport oxygène / silicium augmente, ce qui provoque une rupture du réseau [27]. Les modificateurs réduisent également la température de fusion et diminuent la viscosité. Un excès de modificateurs dans la structure peut induire une cristallisation au lieu de la formation de verre. Les cations avec un nombre de coordination plus faible que les métaux alcalins et alcalino-terreux sont des oxydes intermédiaires, agissant à la fois comme formateurs et modificateurs de réseau ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) [27].



**Figure I-13. Structure du verre sodo-calcique [28].**

Le coefficient de dilatation thermique d'un verre dans le système  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS) augmente avec l'ajout d'alumine (**Figure I-14a**) [29]. Toutefois, la masse volumique du verre dépend du rapport molaire  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  (**Figure I-14b**). Si ce rapport augmente entre 0 et 1, la masse volumique diminue. Au-delà d'un ratio supérieur à 1, la masse volumique augmente, principalement pour des teneurs en  $\text{SiO}_2$  inférieurs à 60% mol. Cette augmentation de masse volumique et la diminution du coefficient d'expansion thermique peuvent être dues au nombre des cations modificateurs  $\text{Ca}^{2+}$  qui ne sont pas suffisants pour déterminer le caractère d'oxyde formateur d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Par conséquent, au-dessus de cette valeur,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  commencera à se comporter comme un agent modificateur alors que le caractère de formateur commencera à diminuer. Ceci est le résultat du type de polyèdres formé par  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : lors de la formation de l'oxyde, on observe des tétraèdres  $\text{AlO}_4$  compacts tandis que, dans la modification de l'oxyde, une forme octaédrique plus large  $\text{AlO}_6$  est présente.



**Figure I-14. a) Coefficient d'expansion thermique et b) masse volumique en fonction du rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  dans les verres CS et CAS.**

Les valeurs de module d'élasticité croissent également avec l'addition d'alumine au verre comme on peut le voir sur le **Tableau I-5**.

**Tableau I-5. Masse volumique et module d'Young de verres en aluminosilicate de formule  $x\text{Al}_2\text{O}_3-(100-x)\text{SiO}_2$ [30].**

x (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	E (GPa)
0	2.21	73.9
30	2.55	102
40	2,65	112
50	2,74	123
60	2,85	134

### I.3.1.5. Évolutions microstructurales lors du processus de fabrication des céramiques aluminosilicates

Dans ce paragraphe, sont discutés les différents changements microstructuraux induits lors de la procédure de frittage d'un matériau aluminosilicaté obtenu à partir de la cuisson d'un mélange de : corindon, silice, kaolinite et feldspath. La kaolinite fournit la plasticité du corps vert et agit comme un liant pour les autres composants du corps cru. À haute température, le feldspath fond, diffuse et remplit certains des pores du corps. En même temps ces deux aluminosilicates se décomposent et réagissent pour former la phase mullite. L'alumine et la silice sont généralement ajoutées en tant que matériau d'apport, mais pendant l'étape de frittage, le quartz peut se dissoudre et augmenter la teneur en phase vitreuse ou il peut avoir une transition en cristobalite. En plus de ces propriétés, ces composés sont les générateurs de mullite à travers une série de réactions, de décompositions et de combinaisons. La séquence de ces réactions est présentée sur la **Figure I-15** et se déroule comme suit :

- Entre 550°C et 600°C, la kaolinite perd de l'eau liée chimiquement et forme le métakaolin ;
- à 573°C : le quartz passe de la phase  $\alpha$  à la phase  $\beta$  accompagné de changements de volume et de coefficient d'expansion thermique ;
- à 873°C : le quartz se transforme en tridymite en cas de présence d'autres oxydes ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) [21];
- à 900°C :  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$  se forme à partir du métakaolin ;
- à 1000°C :
  - les résidus de kaolinite se décomposent permettant la formation de la mullite primaire et de la silice amorphe ;
  - la mullite de type II (granulaire) et III (allongée) se forment à partir de la réaction entre le feldspath et les résidus de kaolinite décomposée mais aussi à partir du mélange eutectique de kaolinite-feldspath-quartz [10]. Chimiquement, la différence entre les mullites primaire et secondaire réside dans le rapport molaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ . La mullite primaire est plus proche du rapport molaire  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$  2:1 tandis que la mullite secondaire a un rapport molaire de 3:2. Structuellement, les formes de mullite diffèrent par leur taille et leur rapport hauteur / largeur : la mullite primaire a une taille inférieure à 0,5  $\mu\text{m}$  avec un rapport hauteur / largeur de 3:1, la mullite secondaire a



une taille supérieure à 1  $\mu\text{m}$  avec des proportions entre 5:1 et 20:1 pour le type II et entre 33:1 et 50:1 pour le type III ;

- $>1100^\circ\text{C}$  : le feldspath fond entièrement [10];
- $>1200^\circ\text{C}$  : la taille des cristaux de mullite de type II et de type III augmente [10] ;
- $1250^\circ\text{C}$  : le quartz commence à se dissoudre : les particules  $<20 \mu\text{m}$  se dissolvent complètement jusqu'à  $1350^\circ\text{C}$  [10] ;
- $1225^\circ\text{C}$ - $1250^\circ\text{C}$  : la cristobalite cristallise à partir de la silice amorphe résultant de la décomposition du kaolinite à  $1000^\circ\text{C}$  [31] ;
- Frittage à  $1400^\circ\text{C}$  :
  - les particules de quartz  $>20 \mu\text{m}$  se transforment en cristobalite ;
  - les cristaux de mullite primaire augmentent en taille [10].
- Au cours du refroidissement, à  $573^\circ\text{C}$ , la transition de phase du quartz  $\beta$ - $\alpha$  se produit accompagnée de changements de volume et de coefficients d'expansion thermique [10]. Ces deux températures peuvent être responsables des dommages créés au sein du matériau par des mécanismes spécifiques qui seront discutés dans les chapitres suivants.

Le matériau fritté est généralement constitué des composés suivants : alumine, mullite, matrice vitreuse et éventuellement quartz / cristobalite en fonction du degré de dissolution du quartz et de la vitesse de refroidissement.

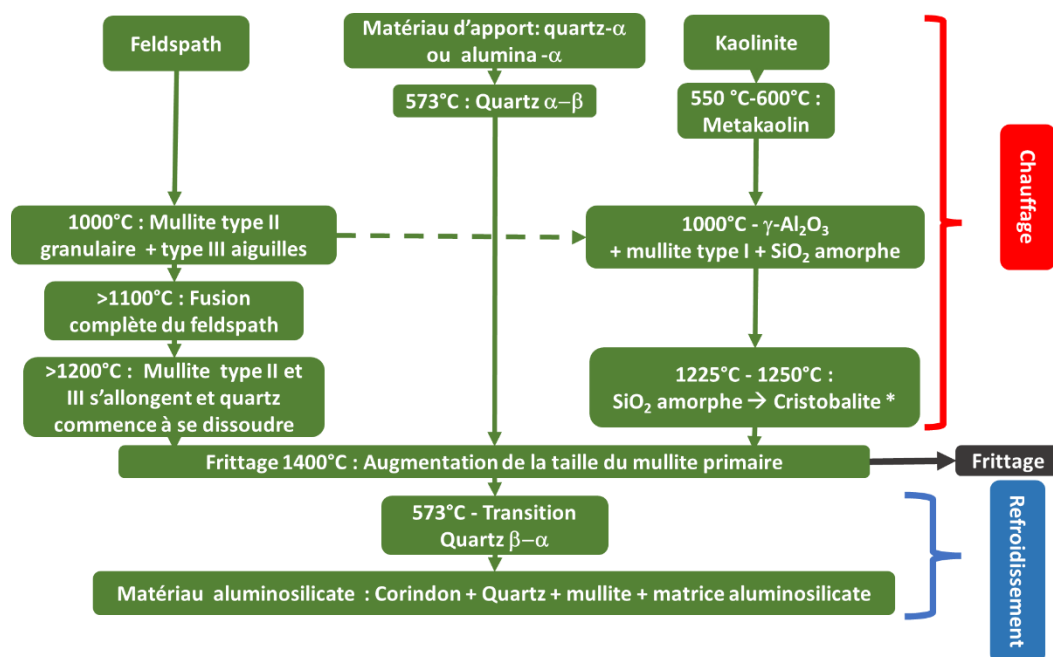


Figure I-15. Représentation schématique du processus de frittage des corps céramiques en aluminosilicate [10], [31].

### I.3.2. Comportement thermomécanique des céramiques aluminosilicates

Les céramiques aluminosilicates sont généralement des matériaux dans lesquels les composants principaux, l'alumine et la silice, coexistent avec leur principal produit de réaction, la mullite, dans une matrice vitreuse. Ces composants présentent des propriétés et des

comportements différents lors d'une sollicitation thermique ou mécanique pouvant soit agir comme un renfort du matériau, soit participer à son endommagement. Les sous-chapitres suivants portent donc sur les effets de ces composants sur les matériaux aluminosilicates lors de sollicitations thermiques ou mécaniques.

### I.3.2.1. Dilatation thermique

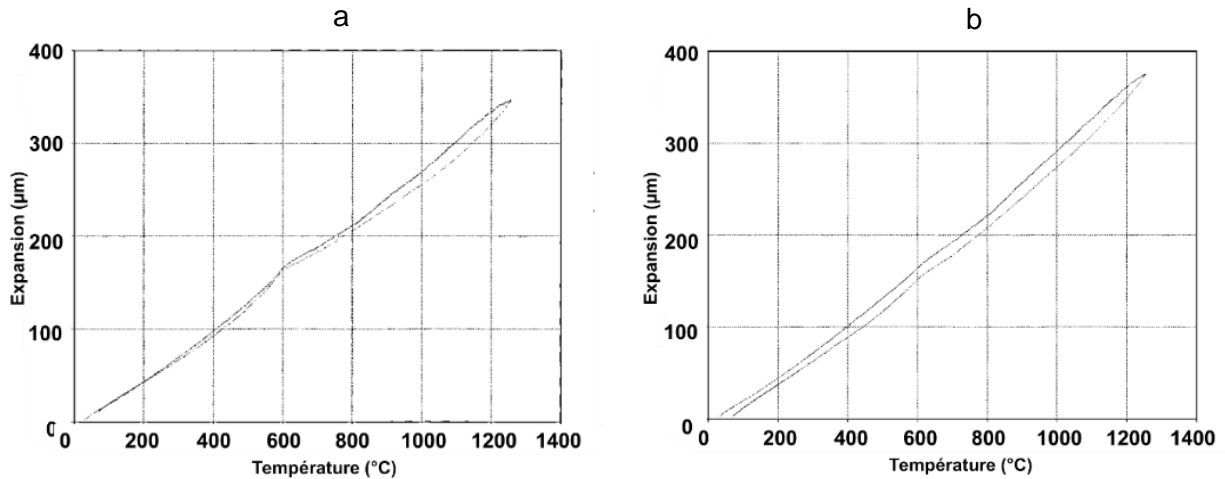
Le comportement en dilatation thermique des céramiques aluminosilicates est fortement influencé par les teneurs respectives en quartz et en alumine, ainsi que par la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$  du quartz. Amigo *et al.* [5] ont étudié et comparé le comportement thermomécanique de porcelaines (isolantes électriques) riches en silice (dénommée C-110) ou en alumine (dénommée C-120). La composition de phases de ces deux matériaux est précisée dans le **Tableau I-6**.

**Tableau I-6. Composition de phases des porcelaines C110 et C120 [5].**

Echantillon	Corindon	Quartz	Mullite	Rutile	Albite	Verre
C-110 (%masse)	8,81	23,02	5,42	-	0,05	62,69
C-120 (%masse)	34,90	8,39	5,75	0,01	-	50,94

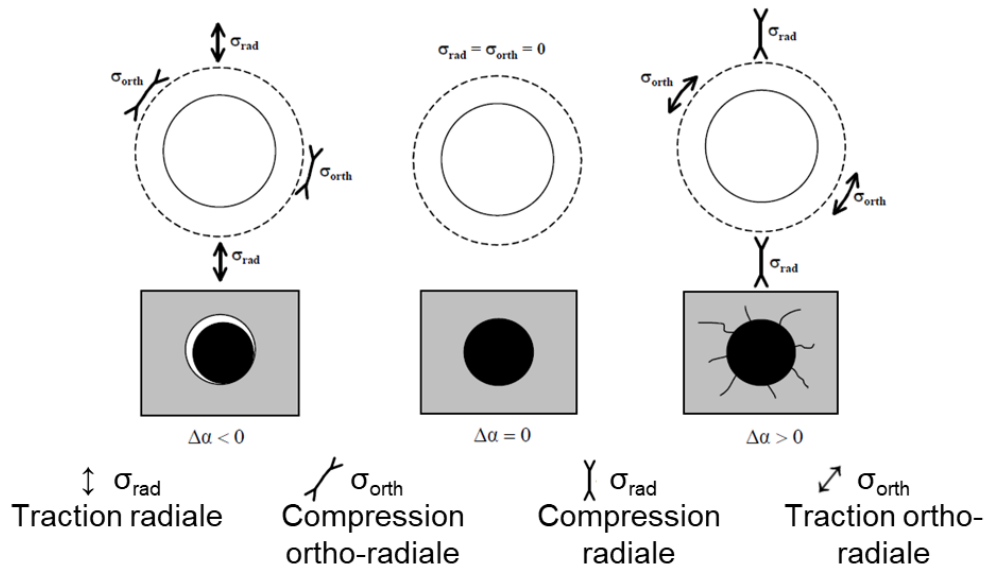
Les courbes de dilatation thermique des deux matériaux sont illustrées à la **Figure I-16**.

Le coefficient d'expansion thermique (CET) est quasi-linéaire au début de la courbe de dilatation (20°C-300°C :  $a_{C110} = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $a_{C120} = 5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Sur la plage de température 520 - 573°C, les deux courbes présentent une augmentation notable du CET ( $a_{C110} = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $a_{C120} = 7,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ce changement de comportement est associé à une évolution microstructurale, correspondant au fait que les liaisons Si-O se raccourcissent tandis que les distances entre les tétraèdres dans le quartz- $\alpha$  augmentent. Par conséquent, ce phénomène apparaît plus évident dans la porcelaine C110 puisqu'elle est plus riche en quartz. Après la température de transition de phase du quartz (*i.e.* entre 600°C et 650°C), le coefficient de dilatation de C110 diminue et est inférieur à celui de C120 ( $5,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  contre  $6,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Ceci est conforme au fait qu'après la température de transition, le quartz- $\beta$  possède un coefficient de dilatation thermique négatif (quartz- $\beta$ : coefficient de dilatation suivant l'axe a de  $-0,38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et de  $-1,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  suivant l'axe c), tandis que l'alumine continue sa dilatation. Après 650°C, la courbe d'expansion augmente davantage pour l'échantillon C-120, ce qui est en bon accord avec sa teneur plus élevée en corindon.



**Figure I-16. Courbes dilatométriques de porcelaines a) riche en silice – C-110, et b) riche en alumine C-120 [5].**

Les céramiques aluminosilicates peuvent être constituées d'un nombre important de phases compte tenu des paramètres de traitement (*i.e.* température de frittage, matières premières). Lors d'un traitement thermique, une céramique aluminosilicate multi-phasée peut subir différents types de mécanismes d'endommagement provoqués par le désaccord de dilatation thermique entre les différentes phases. Tessier-Doyen [32] a étudié le comportement à l'endommagement de matériaux modèles biphasés au cours d'un cycle thermique. Dans cette étude, un système composé de grains à haute résistance dispersés dans une matrice vitreuse a été considéré. Il a observé que, pendant le refroidissement, selon le type de disparité de dilatation thermique entre la matrice et les particules à haute résistance qui la composent, différents types de contraintes peuvent se former conduisant à différents types d'endommagement (microfissuration ou décohésion). Comme on peut le voir sur la **Figure I-17**, dans le cas d'une dilatation parfaitement homogène, la matrice et les grains se contractent de la même manière lors du refroidissement. Lorsque le différentiel de dilatation est négatif, c'est-à-dire lorsque le grain se contracte plus rapidement que la matrice, des contraintes de traction radiales et des contraintes de compression ortho-radiales ( $\sigma_{\text{orth}}$ ) se développeront sur la matrice. Ceci conduit à la décohésion partielle ou totale à l'interface grain-matrice. Dans le cas d'un différentiel positif, où la matrice se contracte plus rapidement que le grain, la première est soumise à des contraintes de traction ortho-radiales et à des contraintes de compression radiales, tandis que le grain est comprimé. Cet état particulier du champ de contraintes engendre une initiation de l'endommagement par microfissuration de la matrice.

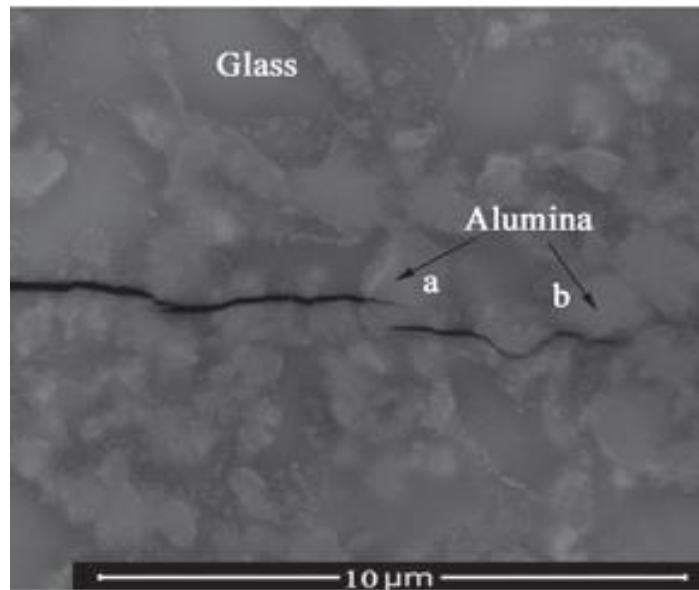


**Figure I-17. Contraintes résiduelles formées lors du refroidissement d'un composite à matrice renforcée par des particules [32].**

### I.3.2.2. Influence des grains d'alumine sur les propriétés des céramiques aluminosilicates

#### A. Obstacle à la propagation de la fissuration

Les propriétés mécaniques des matériaux aluminosilicates obtenus à partir d'argiles et de feldspaths peuvent être améliorées par l'addition de particules d'alumine dans le mélange créant un composite à matrice renforcée par des particules à haute résistance mécanique. Chen *et al.* [11] ont étudié cet effet en incorporant des particules d'alumine d'une taille de 1 à 2  $\mu\text{m}$  dans un verre aluminosilicate avec des teneurs allant de 5 à 30% en masse d'alumine. Des essais d'indentation ont montré qu'avec l'augmentation de la teneur en alumine, la longueur moyenne des fissures diminue de 59  $\mu\text{m}$  dans le verre pur à 41  $\mu\text{m}$  dans le matériau à 30% en masse d'alumine. La propagation des fissures semble ralentie par des mécanismes de pontage et déviation des fissures (**Figure I-18**). Dans le premier cas, lorsque la contrainte augmente, il se produit un arrachement ou une rupture des particules, dissipant partiellement l'énergie de déformation en front de fissure [33]. Le deuxième mécanisme consiste en une variation locale de résistance à l'interface alumine-matrice, associée à une faible liaison au niveau de cette interface, conduisant à une réorientation du plan de la fissure et à une augmentation de la ténacité [34].

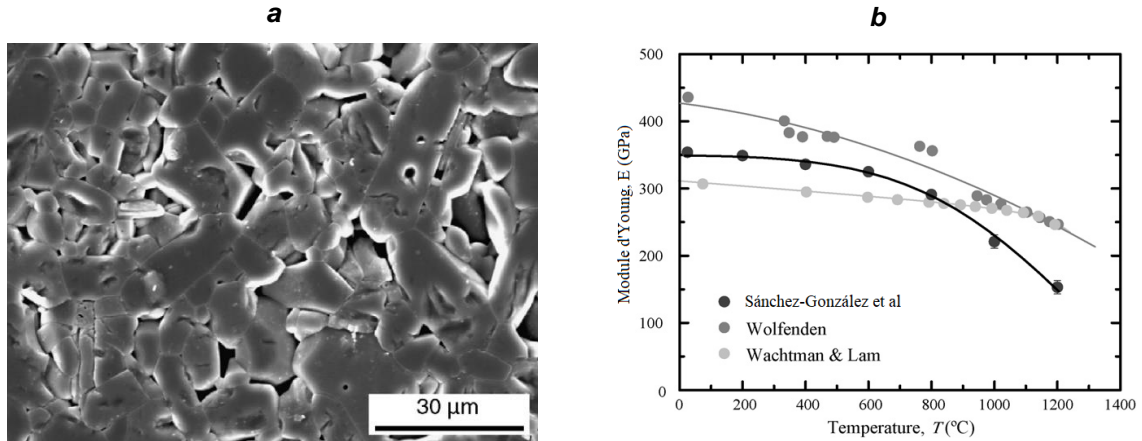


**Figure I-18. Micrographie électronique de l'interaction microfissure-alumine au cours d'un test d'indentation [11].**

### **B. Influence de l'alumine sur les propriétés élastiques**

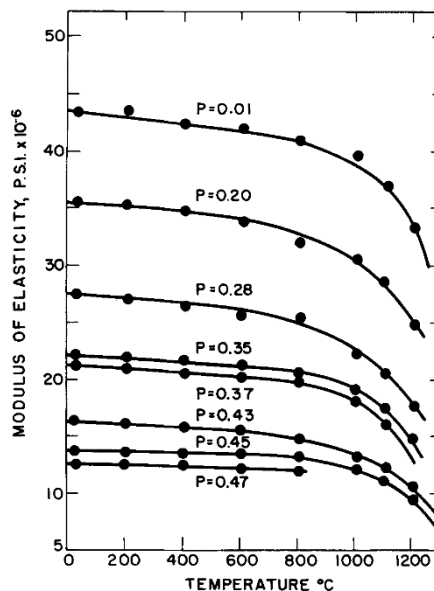
Dans cette sous-partie, les principales caractéristiques de l'évolution en température des propriétés élastiques de frittés d'alumine purs seront présentées et rappelées, avant de discuter de l'effet de l'ajout de silice dans les céramiques aluminosilicates riches en alumine.

L'évolution du module d'élasticité de monolithes à base d'alumine dépend fortement du mode d'élaboration et donc de la microstructure. Coble *et al.* [12], Wolfenden *et al.* [35] et dernièrement Sánchez-González *et al.* [36] ont étudié les propriétés thermomécaniques de frittés polycristallins d'alumine denses à 98%. La microstructure du matériau étudié par ce dernier présentait une porosité résiduelle, comme on peut le constater sur la **Figure I-19a**. L'évolution en température du module d'Young, présentée sur la **Figure I-19b**, révèle une lente diminution qui a commencé autour de 600°C, suivie d'une diminution brutale du module au-delà de 800-900°C pour atteindre environ 150 GPa à 1200°C. Cette décroissance rapide au-delà de 800-900°C, correspondant à la moitié de la température de fusion de l'alumine, semble être associée à l'activation de mécanismes de fluage conduisant au ramollissement de l'alumine.



**Figure I-19. a) Micrographie MEB après attaque thermique d'un échantillon d'alumine polycristallin fritté à 1500°C pendant 1,5 heures [36] ; b) Evolution du module d'Young avec la température de frittés d'alumine polycristallins [35]–[37].**

L'effet de la microstructure, en particulier le taux de porosité, sur l'évolution en température du module d'Young de frités à base d'alumine a été analysé par Coble et Kingery [12]. Comme illustré à la **Figure I-20**, ils notent que la température de ramollissement à partir de laquelle le module chute rapidement est d'environ 900°C pour les frités complètement denses, et aux alentours de 700-800°C pour les frités fortement poreux (*i.e.* taux de porosité supérieur à 20%). Ils ont attribué ce comportement à deux mécanismes se produisant lors du chauffage : l'augmentation linéaire de la déformation élastique avec la température et l'augmentation des déformations anélastiques à mesure que le temps de relaxation approche de l'intervalle de mesure.

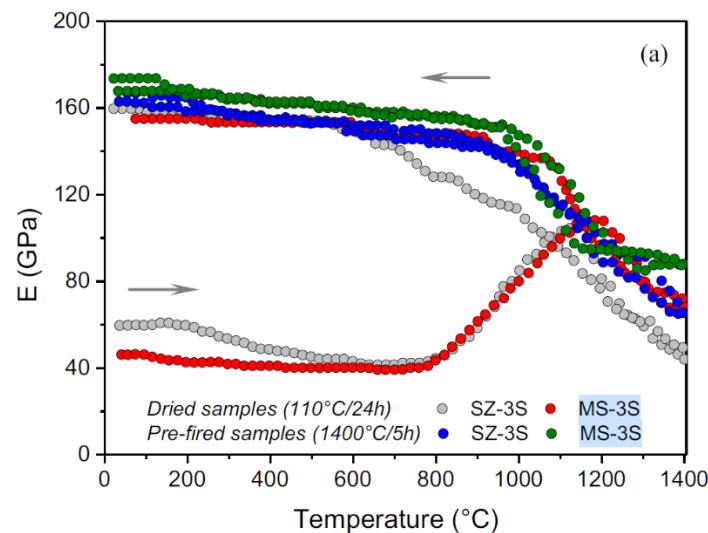


**Figure I-20. Evolution en température du module d'Young d'échantillons d'alumine polycristallins présentant différents taux de porosité [12], [38].**

Luz *et al.*[39] ont étudié le comportement thermomécanique de réfractaires alumine-silice riche en alumine. L'évolution du module d'élasticité de ces échantillons d'alumine-silice est illustrée à la **Figure I-21**. Quatre matériaux ont été étudiés avec 3% de microsilice (SZ-3S) séché (courbe grise) et pré-fritté (courbe bleue) et 3% de liant aluminosilicate (courbe MS-3S) séché (courbe rouge) et pré-fritté (vert). Dans le cas d'échantillons pré-frittés à 1400 °C (courbes bleues et vertes), le module

diminue lentement jusqu'à 1000 °C, puis il diminue soudainement. Ces phénomènes sont déterminés par le ramollissement de l'alumine et de la phase vitreuse. Ce comportement est similaire à celui de l'alumine pure.

Au niveau des échantillons crus (courbes rouge et grise), lors du chauffage, le module augmente rapidement entre 800 et 1100°C. Ceci est dû à la phase vitreuse qui conduit à un frittage en phase liquide dès 800°C et donc à une diminution du taux de porosité. Puis, entre 1100 et 1400°C, le module redescend par ramollissement de l'alumine et de la silice. Au cours du refroidissement, leur comportement est similaire à celui des frittés denses puisque la porosité a diminué.



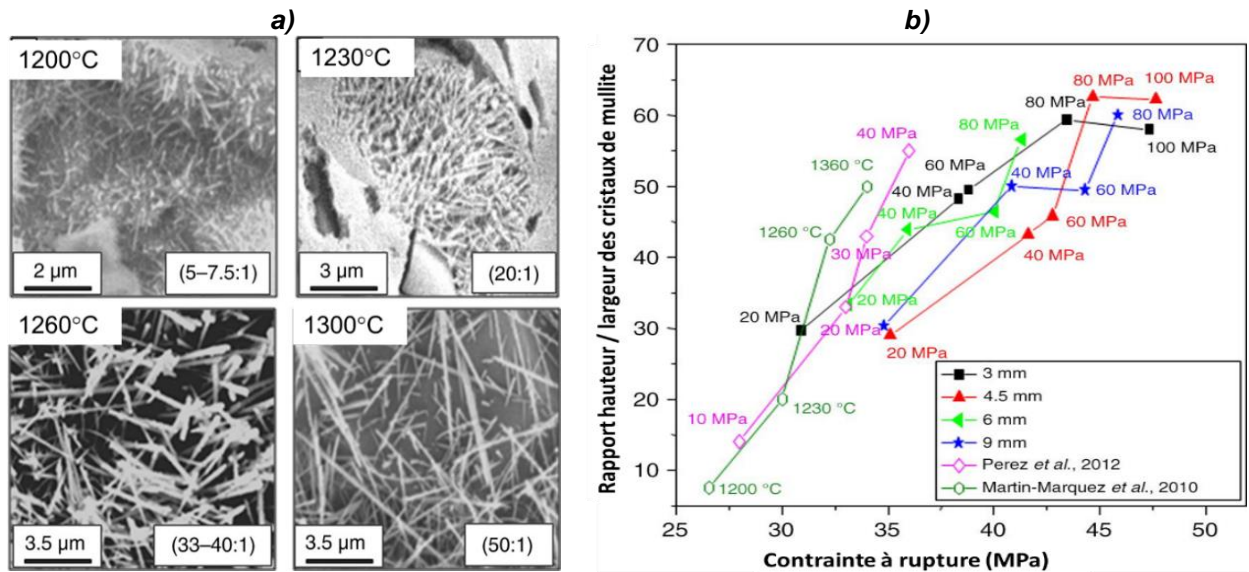
**Figure I-21. Evolution du module d'Young au cours d'un cycle thermique à 1400°C de réfractaires d'alumine-silice contenant 3% en masse de silice. Les échantillons ont été soit séchés à 110°C pendant 24h ou cuits à 1400°C pendant 5 heures avant le test [39].**

### I.3.2.3. Influence des cristaux de mullite dans les céramiques aluminosilicates

La mullite peut contribuer à l'amélioration des propriétés mécaniques des matériaux céramiques à base aluminosilicates. En effet, l'enchevêtrement de ces cristaux en forme d'aiguilles peut permettre de renforcer la matrice vitreuse [40].

Le rapport d'aspect des cristaux de mullite, illustré à la **Figure I-22a**, augmente avec la température de frittage. L'augmentation de ce ratio s'accompagne d'une résistance à la flexion accrue des céramiques à base de mullite. En conséquence, de fins cristaux de mullite peuvent s'imbriquer afin de fournir un renforcement pour la matrice vitreuse (**Figure I-22b**).



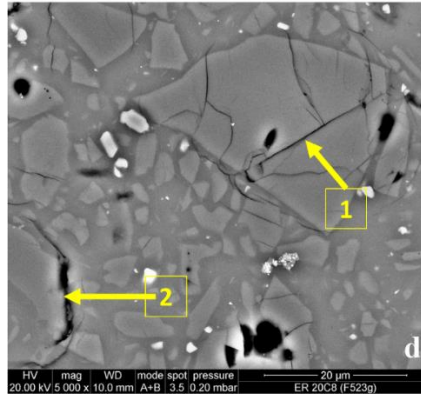


**Figure I-22. a) Micrographies MEB de cristaux de mullite dans des échantillons de porcelaine frittés à : 1200°C, 1230°C, 1260°C, 1300°C. Les rapports d'aspect sont présentés dans le coin inférieur droit de chaque image [40]. b) Variation du rapport d'aspect des cristaux de mullite avec la résistance à la flexion des carreaux de sol en céramique. Les chiffres sur les courbes du graphe représentent les pressions de moulage alors que les dimensions dans la légende représentent l'épaisseur des échantillons [41], [42].**

#### I.3.2.4. Influence des grains de quartz

Le quartz est un élément important du comportement thermomécanique des matériaux en aluminosilicate. Pendant le frittage, certaines de ces particules se dissolvent dans la phase liquide, mais en raison de son point de fusion relativement élevé, plus de 60% du quartz reste non dissous dans la porcelaine riche en silice [43]. Lors de la phase de refroidissement du cycle thermique de frittage, cela crée des fissures à l'interface entre les grains de quartz et la matrice vitreuse du fait du différentiel de coefficients de dilatation thermique (CTE du quartz compris entre  $7,81$  et  $14,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (suivant l'axe c) [21] contre  $3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [10] pour la phase amorphe). De plus, la décohérence entre les grains de quartz et la matrice amorphe peut être provoquée lors de la transition de phase  $\beta$ - $\alpha$  du quartz à  $573^\circ\text{C}$ . Les grains de quartz subissent alors un retrait volumique important conduisant à l'augmentation des contraintes à l'échelle microscopique. Les grains se décollent de la matrice avec un refroidissement supplémentaire et provoquent la formation de fissures périphériques. Ces dernières se propagent au cours du refroidissement. Les particules de diamètre supérieur à  $50 \mu\text{m}$  se décollent entièrement de la matrice, tandis que celles dont la taille est comprise entre  $5$  et  $50 \mu\text{m}$  ne se détachent que partiellement [4], [43], [44]. Les décohérences typiquement observées entre des grains de quartz et la matrice amorphe sont visibles sur la **Figure I-23**.

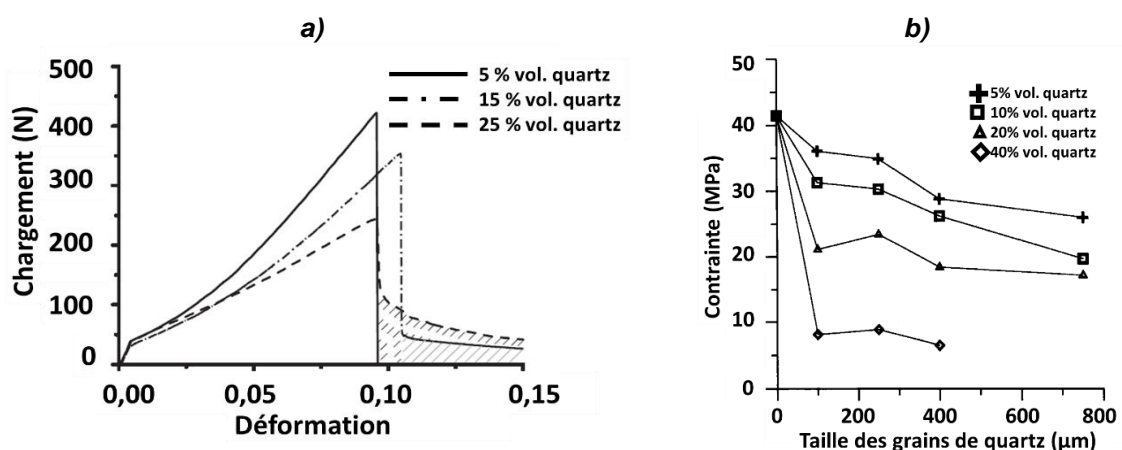




**Figure I-23. Micrographie par MEB d'une microstructure de porcelaine avec des fissures intra-granulaires (1) et des décohésions inter-granulaires (2) à l'interface des grains de quartz et de la matrice vitreuse [44].**

### A. Mécanisme de propagation des fissures

Les céramiques à haute teneur en quartz présentent généralement une faible résistance mécanique associée à un comportement purement fragile. Toutefois, Kilikoglou *et al.* et Allegretta *et al.* [45] ont observé que, pour une fraction volumique de 15% et 25% respectivement, les céramiques aluminosilicates peuvent présenter une propagation stable de fissures, comme représentée à la **Figure I-24a** (zone hachurée). Dans le cas des céramiques sans chargement de particules, les fissures traversent brutalement la matrice. Cependant, pour les fractions volumiques de quartz élevées, la fissure est déviée d'une inclusion à une autre, conduisant à un mécanisme de fissuration plus stable [45]. En outre, on peut voir à la **Figure I-24b**, que l'augmentation de la teneur en quartz s'accompagne également d'une diminution de la résistance à la rupture, en raison de l'augmentation du taux de porosité. Cela résulte de l'interaction quartz-matrice lors de la cuisson. Comme évoqué précédemment, Lorsque le matériau refroidit après le frittage, des fissures se développent autour des grains de quartz en raison du différentiel de dilatation thermique ( $\alpha_{\text{matrice}} \sim 3,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [10],  $\alpha_{\text{quartz-}\alpha} = 7,81 \text{ à } 14,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{quartz-}\beta} = -0,38 \text{ à } -1,31 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et du changement de volume induit lors de la transition de phase  $\beta$ - $\alpha$  du quartz.



**Figure I-24. a) Courbes charge - déformation de trois échantillons en porcelaine cuits à 1000°C contenant 5, 15 et 25% vol. de quartz. La partie de la courbe à propagation stable de fissure est représentée par une zone hachurée [46]. b) Résistance à la rupture des échantillons en porcelaine (test de flexion en 4 points) en fonction de la taille des grains et de la fraction volumique de quartz [45].**

## B. Influence du quartz sur les propriétés élastiques

La transformation  $\alpha$ - $\beta$  du quartz conduit à des problèmes importants dans l'intégrité de céramiques aluminosilicates en raison des microfissures induites dans la matrice vitreuse autour des grains de quartz à la température de transition.

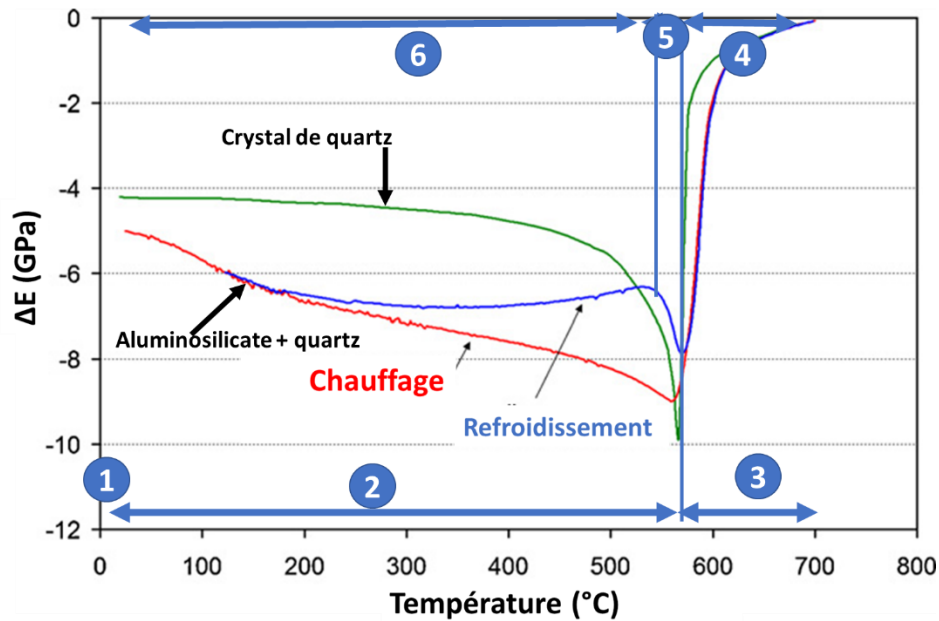
Egalement, la transition  $\alpha$ - $\beta$  du quartz conduit à une diminution du module d'élasticité due à la déformation plastique de la structure [47]. Dans la phase quartz- $\alpha$ , le mouvement des positions d'équilibre atomique détermine l'augmentation du caractère vibrationnel anharmonique [47]. En conséquence, la constante de force atomique diminue et entraîne une réduction des valeurs des constantes élastiques [47]. Dans le quartz- $\beta$ , le caractère vibrationnel anharmonique disparaît et cela détermine le durcissement de la constante de force atomique [47]. En conséquence, les constantes élastiques sont supérieures [47].

Oliveira *et al.* [48] ont étudié l'influence de la teneur en quartz sur l'évolution du module d'élasticité dans des matériaux aluminosilicates. La taille des grains de quartz dans cette étude était de 25  $\mu\text{m}$  et leur pourcentage volumique de 25%. L'évolution du module d'élasticité de la céramique aluminosilicate (AS) par rapport au monocristal de quartz, illustrée en **Figure I-25**, peut être décrite comme suit :

1. A température ambiante, après frittage, le matériau aluminosilicate (AS) présente un module d'élasticité (E) plus faible par rapport au monocristal de quartz en raison de la présence de phase vitreuse, mais aussi en raison des décohésions existantes autour des grains de quartz.

2. Entre la température ambiante et 573°C, le module diminue régulièrement pour le quartz pur du fait de l'augmentation des distances interatomiques. Le module d'Young dans la céramique est plus faible pour AS en raison de la matrice vitreuse, mais aussi en raison des microfissures existantes entre les particules de quartz et la matrice vitreuse créées lors de l'étape initiale de frittage. Pendant le chauffage jusqu'à 573°C, les microfissures peuvent partiellement se résorber en raison de la dilatation thermique des deux phases.

3. Entre 573°C et 700°C, le quartz est en phase  $\beta$  et le module augmente dans les deux matériaux en raison du durcissement des constantes de force atomique. La même évolution se produit dans le matériau AS pour le quartz- $\beta$ , avec toutefois simultanément l'apparition d'un écoulement visqueux dans la matrice vitreuse qui peut créer des liaisons entre celle-ci et les particules de quartz.



**Figure I-25. Comparaison entre l'évolution de  $\Delta E = f(T)$  dans le cristal de quartz et une céramique aluminosilicate (AS contenant 25% en vol. de particules de quartz) [48].**

4. Lors du refroidissement, entre 700°C et 573°C, le module du cristal de quartz- $\beta$  suit le même chemin que lors du chauffage, atteignant le point le plus bas à la température de transition (comportement parfaitement réversible). Dans le matériau AS, la vitesse de diminution de E est quasi-similaire à celle du cristal de quartz- $\beta$  pur. Cependant, la matrice se contracte plus vite que le grain ( $\alpha_{\text{quartz-}\beta} = -0,38 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21],  $\alpha_{\text{matrice}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [48]). Cela crée des contraintes ortho-radiales de traction et des contraintes radiales de compression au sein de la matrice, tandis que des contraintes de compression se développent dans les grains de quartz [32]. Ainsi, à 573°C, le module est plus élevé au refroidissement qu'au chauffage, du fait de l'amélioration de la cohésion entre la matrice et les grains de quartz.

5. Entre 573°C et 520°C, le quartz est le siège d'un changement de phase et le module d'Young augmente lorsque la distance interatomique diminue. Dans le cas de la céramique AS, le différentiel de dilatation thermique entre la matrice et les grains de quartz- $\alpha$  devient négatif ( $\alpha_{\text{quartz-}\alpha} = 7 - 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21],  $\alpha_{\text{matrice}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [48]). Cela signifie que les grains se contractent plus rapidement que la matrice. En conséquence, la matrice subit des contraintes de traction radiale et de compression ortho-radiale [32]. L'augmentation du module élastique entre 573°C et 520°C dénote que les contraintes générées entre la matrice et les grains ne sont pas encore suffisamment élevées pour produire des décohésions.

6. En dessous de 520°C, le module d'Young pour le cristal de quartz augmente à une vitesse plus lente que le début de la transition (573°C-520°C). Pour le matériau AS, les phases présentent le même différentiel de dilatation que celui décrit au point 5, mais les contraintes deviennent suffisamment importantes pour produire des décohésions et microfissures entre les grains et la matrice [48]. L'augmentation associée du taux de porosité semble expliquer la diminution des propriétés élastiques.

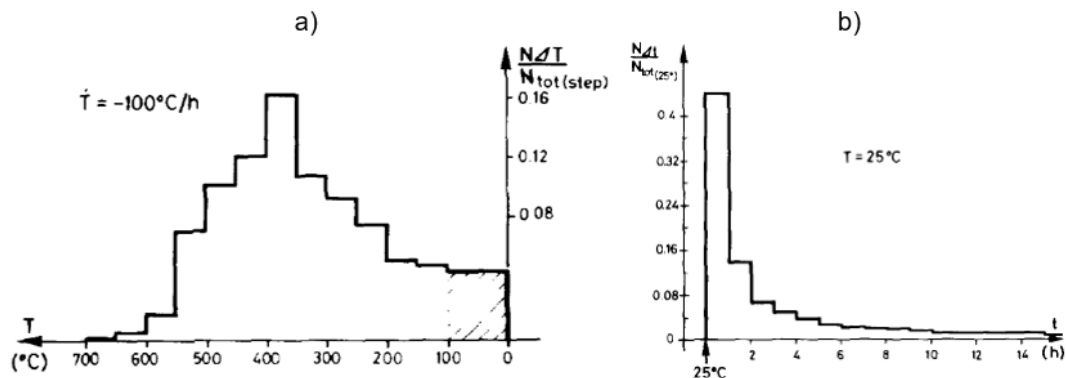
### C. Phénomènes d'endommagement observés

Fridez *et al.* [49] ont analysé le comportement thermomécanique de tiges de porcelaine contenant 28% en masse de quartz et frittées à 1250°C. Différents cycles thermiques ont été imposés :

- Chauffage à 950°C suivi d'un refroidissement par étapes jusqu'à température ambiante avec des paliers de température tous les 50°C ;
- Cycles de chauffage et de refroidissement jusque 500°C à 150°C.h<sup>-1</sup>.

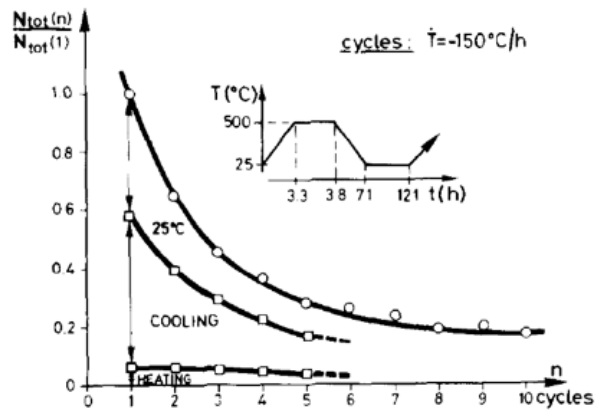
L'objectif principal de leur étude était de déterminer l'influence de la température de transition du quartz sur la formation des microfissures lors du refroidissement. L'endommagement pendant les cycles thermiques a été suivi par la technique d'émission acoustique [49].

Lors du refroidissement par étapes illustré à la **Figure I-26**, les premiers signaux acoustiques significatifs ont été détectés en dessous de 700°C, c'est-à-dire en dessous de la température de transition vitreuse [49]. L'activité acoustique augmente significativement en dessous de 573°C correspondant à la température de transition de phase  $\beta$ - $\alpha$ , avec un maximum d'activité acoustique entre 400°C et 300°C (**Figure I-26-a**). En outre, les signaux sont toujours présents à température ambiante après le cycle thermique pendant encore 15 heures (**Figure I-26 b**).



**Figure I-26. Distribution relative des salves d'émission acoustique pendant le refroidissement par étapes à partir de la température de palier de 950°C : a) température décroissante et b) à température ambiante.**

L'étude des cycles thermiques jusque 500°C a montré que l'émission acoustique diminuait pendant le refroidissement avec les cycles successifs (**Figure I-27**). Cette réduction de l'activité acoustique est liée au fait que le matériau est de plus en plus endommagé par microfissuration au cours des cycles successifs, ainsi il peut mieux accommoder les contraintes thermiques induites [49].



**Figure I-27. Distribution relative des salves d'émission acoustique pendant les cycles successifs à basse température (500°C) [49].**

Globalement, deux types de microfissures ont été observées : celles qui se propagent à travers la matrice vitreuse autour des grains de quartz, et celles qui traversent les grains de quartz.

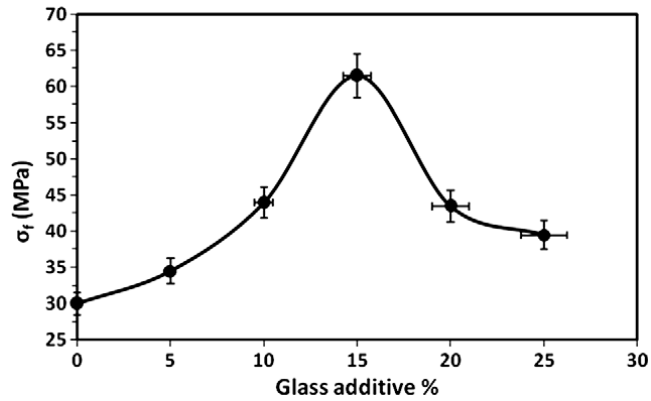
Deux sources d'endommagement par microfissuration ont été proposées : la transition de phase  $\beta$ - $\alpha$  du quartz (accompagnée d'une variation de volume d'environ 5% [21], [22]) et la libération de l'énergie élastique stockée dans le matériau pendant les cycles thermiques du fait du différentiel de dilatation thermique entre les phases [49].

### I.3.2.5. Influence de la phase amorphe

La phase vitreuse joue un rôle essentiel dans le processus de densification de tout matériau en porcelaine. En effet, le mécanisme de densification est un frittage par flux visqueux ou en phase liquide, dans lequel la phase liquide va circuler dans la porosité ouverte par pression capillaire. Le corps fritté aura ainsi une microstructure correspondant à des cristaux céramiques incorporés dans une matrice vitreuse [43].

L'influence positive de la phase vitreuse sur la microstructure des frittés et leurs propriétés mécaniques dépend de la différence de coefficients de dilatation thermique entre celle-ci et les particules environnantes, de la température de frittage et du taux de porosité ouverte permettant l'écoulement de la phase liquide. Cet écoulement peut être amélioré par l'ajout d'agents fluidifiants comme les oxydes modificateurs  $K_2O$ ,  $Na_2O$  qui diminuent la viscosité de la phase liquide. Cela détermine le retrait du matériau et améliore le processus de densification.

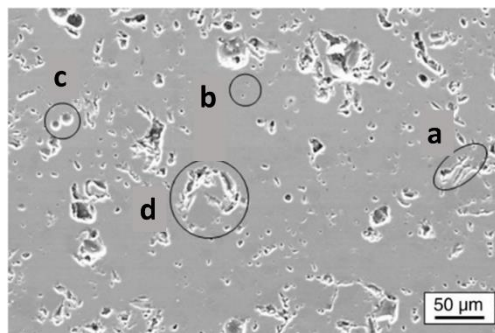
Al Hilli *et al.* [50] ont étudié l'influence de la teneur en verre sur les propriétés mécaniques de porcelaines obtenues à partir de kaolinite. Ils ont constaté qu'un ajout de 15% en masse de verre dans le mélange augmentait la résistance à la flexion de la porcelaine d'au moins 40% par rapport aux ajouts de 10 et 20 %, comme illustré sur la **Figure I-24** [50]. En dessous de 10% en masse, le volume de phase vitreuse n'est pas suffisant pour remplir les pores et ces derniers deviennent des centres de défauts, tandis qu'au-dessus de 20%, les contraintes thermiques entre elle et les particules de céramique augmentent en raison de la différence des coefficients de dilatation thermique.



**Figure I-28. Résistance à la flexion en fonction de la teneur en verre (% en masse) sur des corps frittés à 1100°C [50].**

### I.3.2.6. Influence de la porosité

Un taux de porosité résiduel est généralement présent dans les corps céramiques frittés par des méthodes conventionnelles. Il peut avoir un impact important sur les propriétés mécaniques du produit fritté, notamment leur élasticité et leur résistance mécanique. Dans la porcelaine sanitaire traditionnelle, ces pores peuvent être classés comme suit : porosité ouverte, porosité fermée fine ou grossière, et porosités inter-particulaires [41], [51]. Ceux-ci sont illustrés dans la **Figure I-29**.



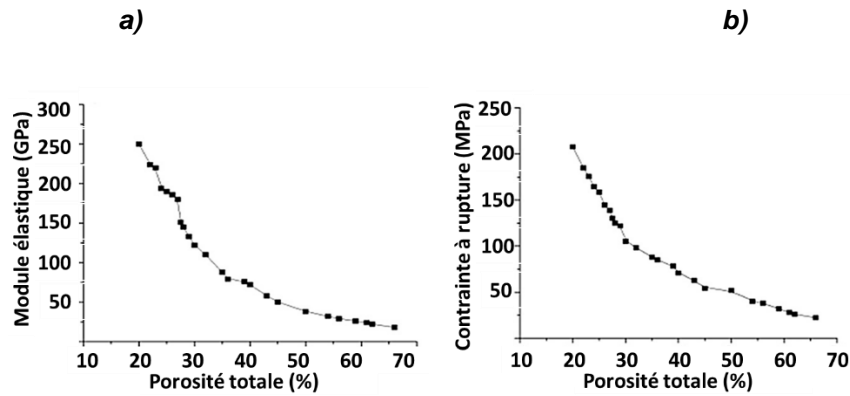
**Figure I-29. Types de porosité dans un carrelage en porcelaine : a) porosité ouverte, b) porosité fermée fine, c) porosité fermée grossière, d) porosité inter-particulaire [41].**

La porosité ouverte, qui résulte de la déshydratation des matières premières, est composée de canaux irréguliers inter-communicants d'environ 5  $\mu\text{m}$  de diamètre. Lorsque la température de frittage augmente, elle peut être partiellement fermée par l'infiltration de la phase liquide avec formation d'une fine porosité fermée (5  $\mu\text{m}$  de diamètre) [43].

De plus grands pores sphériques isolés (> 10  $\mu\text{m}$ ) se forment lors de la fusion des grains de feldspath et peuvent être le résultat d'une densification incomplète pendant le traitement thermique [43].

La porosité inter-particulaire se forme à l'interface entre le quartz et la matrice de verre en raison de l'inadéquation de l'expansion thermique entre ces deux composés [43].

Le module d'élasticité est affecté par cette caractéristique de la céramique à base d'alumine, et il diminue avec l'augmentation du taux de porosité (**Figure I-30a**) [43]. La résistance à la flexion augmente généralement avec la diminution de la porosité, en particulier celle qui est interconnectée [43]. Cependant, des pores sphériques uniformément répartis, présentant des tailles de l'ordre de 5 à 20  $\mu\text{m}$ , peuvent limiter la propagation des fissures [43], [52].

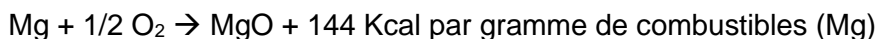


**Figure I-30. a) Module d'élasticité en fonction du taux de porosité d'une céramique aluminosilicate et b) Résistance à la rupture (essai de flexion en 4 points) [53].**

## I.4. Méthode de scellement des matériaux céramiques

### I.4.1. Contexte scientifique – différents procédés utilisés dans le soudage de céramique

Le soudage de matériaux céramiques a été utilisé pour les travaux de réparation de systèmes soumis à des températures extrêmes comme les fours de fabrication du verre (**Figure I-31**) fonctionnant en continu, sauf dans les phases d'arrêt pour entretien et réparation. Robyn et Deschepper [54], [55] ont breveté une méthode de soudage des parois de fours en projetant un mélange de poudres métalliques et réfractaires dans un flux d'oxygène. Les poudres métalliques et semi-métalliques s'oxydent et du fait que ce processus est exothermique, il fournit la chaleur nécessaire pour fondre les particules réfractaires de silice, alumine et magnésie. Les particules les plus utilisées qui alimentent ce processus sont le silicium, l'aluminium et le magnésium. Leurs réactions d'oxydation sont les suivantes :





**Figure I-31. Tige de soudage utilisée lors de travaux de réparation d'une céramique réfractaire employée dans les fours verriers industriels [56].**

L'inconvénient de cette méthode de soudage est la température élevée nécessaire qui est supérieure à 1000°C, mais aussi la difficulté à contrôler les réactions exothermiques nécessaires à la fusion des particules.

A l'heure actuelle, l'assemblage des céramiques se fait couramment sur la base du soudage par diffusion à haute température, une méthode basée en activant les mécanismes de diffusion à l'état solide [57]. Dans ce cas, les matériaux sont chauffés à une température comprise entre 50% et 90% de la température de fusion du matériau à souder, point auquel une haute pression est appliquée sur les matériaux de jonction pendant une longue période permettant la diffusion mutuelle des atomes à travers l'interface [57]. L'inconvénient de ce procédé est que l'ensemble des matériaux doivent être exposés pendant une longue période à des températures élevées [57].

Afin d'éviter de travailler à des températures élevées, l'assemblage des céramiques peut également être réalisé en utilisant un laser, notamment les lasers continus, comme source de chaleur localisée. Toutefois, l'inconvénient est la formation possible de fissures macroscopiques induites par le choc thermique.

Cependant, cet inconvénient peut être diminué par l'utilisation de lasers pulsés qui chauffent le matériau à travers de courtes impulsions. Par ailleurs l'intérêt des lasers pulsés est la possibilité de focalisation/dispersion et la capacité de pénétration du faisceau à plus ou moins grande profondeur selon les propriétés optiques du matériau exposé au faisceau ceci en lien avec la longueur d'onde utilisée. Penilla *et al.* [58] ont étudié cette technique qui permet au laser d'être focalisé dans le matériau, en déterminant les processus d'absorption non linéaire et multi-photonique qui conduisent à une absorption et une fusion localisée dans le cas de matériaux optiquement transparents.

La première céramique mentionnée est transparente et est utilisée pour l'encapsulation hermétique, tandis que la seconde est utilisée pour assembler des géométries simples, car le matériau utilisé est faiblement transparent. Dans ce cas il limite la pénétration du faisceau en



profondeur. L'absorption de l'énergie laser se fait en surface au lieu de l'absorber en volume comme dans le premier cas.

Cette technique peut être adaptée aux propriétés optiques d'une céramique. Par exemple, dans le cas de géométries simples, des céramiques frittées conventionnelles peuvent être utilisées, la lumière laser sera plus dispersée sur la surface en fondant localement et superficiellement les interfaces de contact des deux matériaux à assembler. Tandis que pour des joints plus complexes, des céramiques optiquement transparentes peuvent être utilisées. Dans ce cas, la lumière laser peut-être absorbée dans le volume de la céramique permettant une fusion en profondeur de l'interface de contact des matériaux et une soudure plus à cœur de l'assemblage.

#### **I.4.2. Principe de la projection plasma**

Pour le soudage de la céramique, contrairement aux métaux et aux pièces en polymère, l'utilisation d'un soudage par diffusion à haute température est nécessaire. De ce fait, le collage par diffusion nécessite une exposition de longue durée à un échauffement local et il est très difficile d'éviter la formation de fissures attribuées au choc thermique. En conséquence, dans ce cas, la torche à plasma est utilisée pour introduire entre les deux pièces en céramique (corps et couvercle du surconteneur) des pièces en céramique fondues qui, une fois qu'elles atteignent la surface, se refroidissent et adhèrent à leurs surfaces, remplissant l'espace entre le corps et le couvercle. Dans ce cas, la puissance de la torche à plasma doit être ajustée afin d'éviter la microfissuration de l'ensemble surconteneur mais en même temps d'assurer que les particules atteignent la surface à l'état fondu. C'est pourquoi plusieurs mélanges de poudres ont été sélectionnés afin d'être étudiés comme matériau d'étanchéité possible. Les mélanges de poudres sont tous à base d'alumine avec différentes proportions massiques : alumine-kaolinite-quartz, alumine-verre, alumine-dioxyde de titane. La raison de combiner l'alumine avec d'autres composants dans le mélange de poudre de départ est la suivante :

- alumine-kaolinite-quartz : grâce à ce mélange la microstructure et la composition du joint peuvent être adaptées au surconteneur puisque ce dernier est en aluminosilicate. La microstructure pourrait ainsi être constituée de grains d'alumine et de silice dans une matrice vitreuse, cette dernière étant alimentée par la présence de la kaolinite ;
- alumine-verre sodocalcique : outre l'homogénéité chimique apportée par l'alumine et la silice dans le verre, le contact entre les lamelles pourrait être amélioré par la teneur en verre ;
- alumine-oxyde de titane : ce mélange est facile à fondre dans le plasma et permet de créer des revêtements denses qui peuvent assurer une très bonne étanchéité, améliorer l'adhérence au récipient et avoir une bonne résistance mécanique.

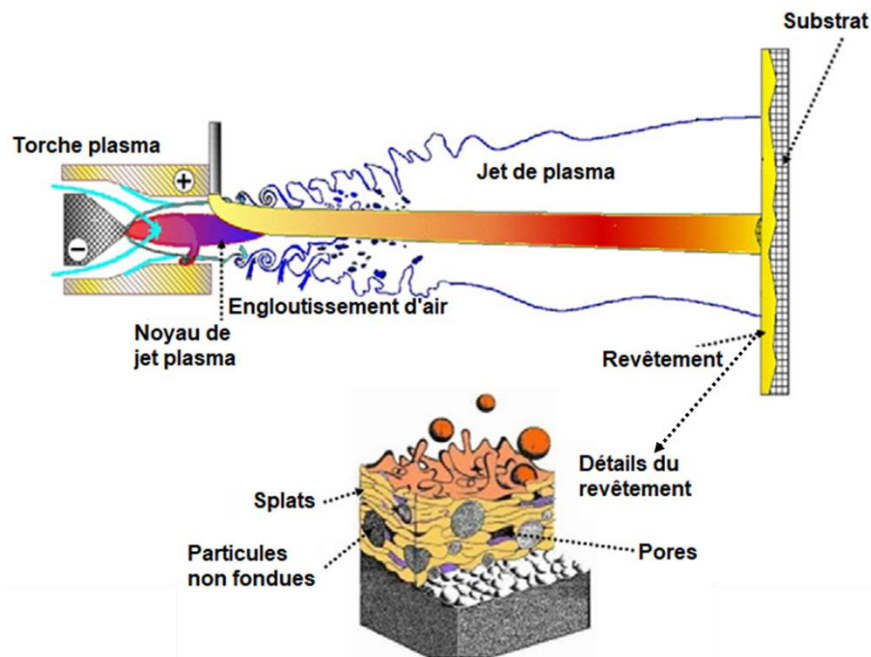
Le procédé de projection plasma est basé sur l'utilisation d'un écoulement de gaz plasma généré par un arc électrique dans une torche à plasma. L'arc se forme entre une cathode tige et une buse anode. Lorsque le gaz est injecté à la base de la cathode, il est chauffé, dissocié et/ou ionisé par l'arc et sort de la buse sous la forme d'un jet de plasma à haute vitesse et haute température (500 à 2500 m / s et 12 000 à 15 000 K respectivement) [59].

Les poudres à projeter sont injectées radialement dans le jet de plasma, en aval du pied d'arc, à l'intérieur de la buse où le jet est confiné ou à l'extérieur de la buse. L'angle entre le flux de particules et le jet de plasma peut être perpendiculaire ou à contre-courant ou dans la direction de l'écoulement du plasma. Dans des conceptions plus complexes, les particules peuvent être injectées

axialement dans trois jets de plasma simples s'écoulant dans la même buse et produits par trois torches à plasma [59].

Les particules traversant le jet sont chauffées, fondues et accélérées par le jet de plasma et impactent le substrat en s'étalant pour former des lamelles qui s'empilent pour créer le revêtement (**Figure I-32**).

Lorsque la torche se déplace par rapport au substrat, le revêtement devient plus uniforme et peut être obtenu sur des surfaces qui ont des formes complexes. A mesure que le nombre de passages de la torche augmente sur le substrat, l'épaisseur du revêtement croît.



**Figure I-32. Schéma des différentes étapes du procédé de projection plasma lorsque la poudre est injectée radialement dans le jet plasma, (b) revêtement typique [60].**

Généralement, il existe trois types de projection plasma à courant continu :

- Projection plasma atmosphérique : le jet de plasma sort de la torche dans l'atmosphère.
- Projection plasma à atmosphère contrôlée : le jet de plasma débouche dans une enceinte dont l'atmosphère est contrôlée de façon inerte ou réactive en évitant l'exposition à l'oxygène.
- Projection plasma basse pression ou projection plasma sous vide : le jet plasma sort de la torche dans une chambre basse pression à environ 10–30 kPa.

#### **I.4.3. Revêtements à base d'alumine**

Etant donné que le matériau du surconteneur est à base d'aluminosilicates avec une teneur en alumine élevée, différentes poudres à base d'alumine ont été sélectionnées comme matériaux d'apport pour le soudage du surconteneur. L'enjeu est d'assurer des similitudes en termes de résistance mécanique, de dilatation thermique et de résistance chimique.

La projection plasma de particules de corindon entraîne la formation de la phase de  $\gamma$ -alumine. L'existence de cette phase indique que le revêtement est formé de particules qui étaient à l'état fondu avant l'impact avec le substrat. Avec l'augmentation de la puissance de la torche à plasma,

les particules sont mieux chauffées en raison de l'enthalpie d'écoulement du plasma plus élevée, de la conductivité thermique plus élevée et de la viscosité réduite du matériau projeté [61]–[64].

Dans cette étude, l'une des poudres de projection choisies à base d'alumine est un mélange kaolinite-feldspaths-corindon-quartz. Le but de l'utilisation de cette poudre est l'obtention d'une soudure ayant une composition chimique et une microstructure se rapprochant au maximum de celle des massifs, et présentant au final un comportement chimique et mécanique compatible.

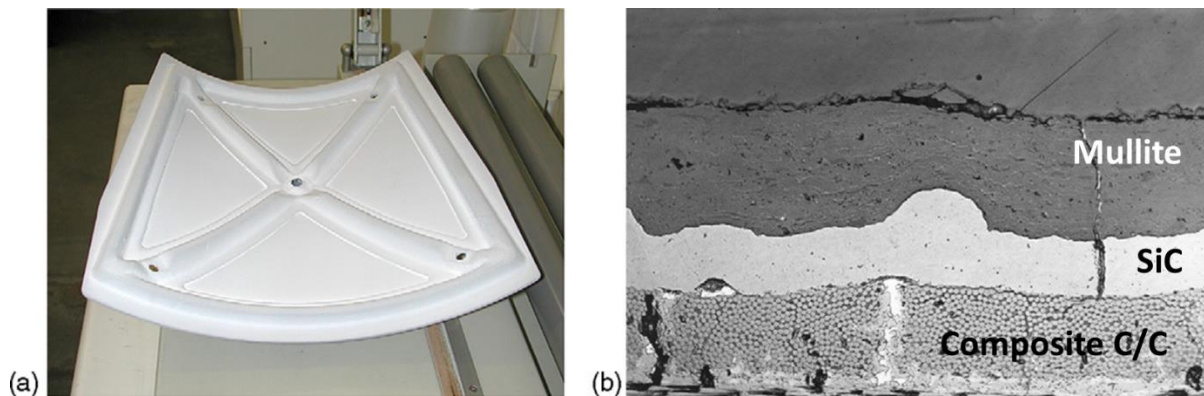
Le deuxième matériau d'apport envisagé est un mélange d'alumine et de verre sodocalcique. L'utilisation du verre dans la poudre de départ vise à obtenir un matériau composite avec une matrice renforcée par des particules de corindon submicroniques.

Enfin, la troisième poudre composite est un mélange d'alumine et de dioxyde de titane. Cette composition est souvent utilisée dans la fabrication de revêtements d'alumine présentant une densité relative élevée. Ce type de matériau pourrait potentiellement assurer la fabrication d'une soudure présentant à la fois une résistance chimique et mécanique élevée.

Dans ce qui suit une revue des travaux déjà réalisés dans la littérature sur ces types de composition est proposée.

#### I.4.3.1. Projection plasma de poudres composites d'alumine-silice et d'alumine-mullite

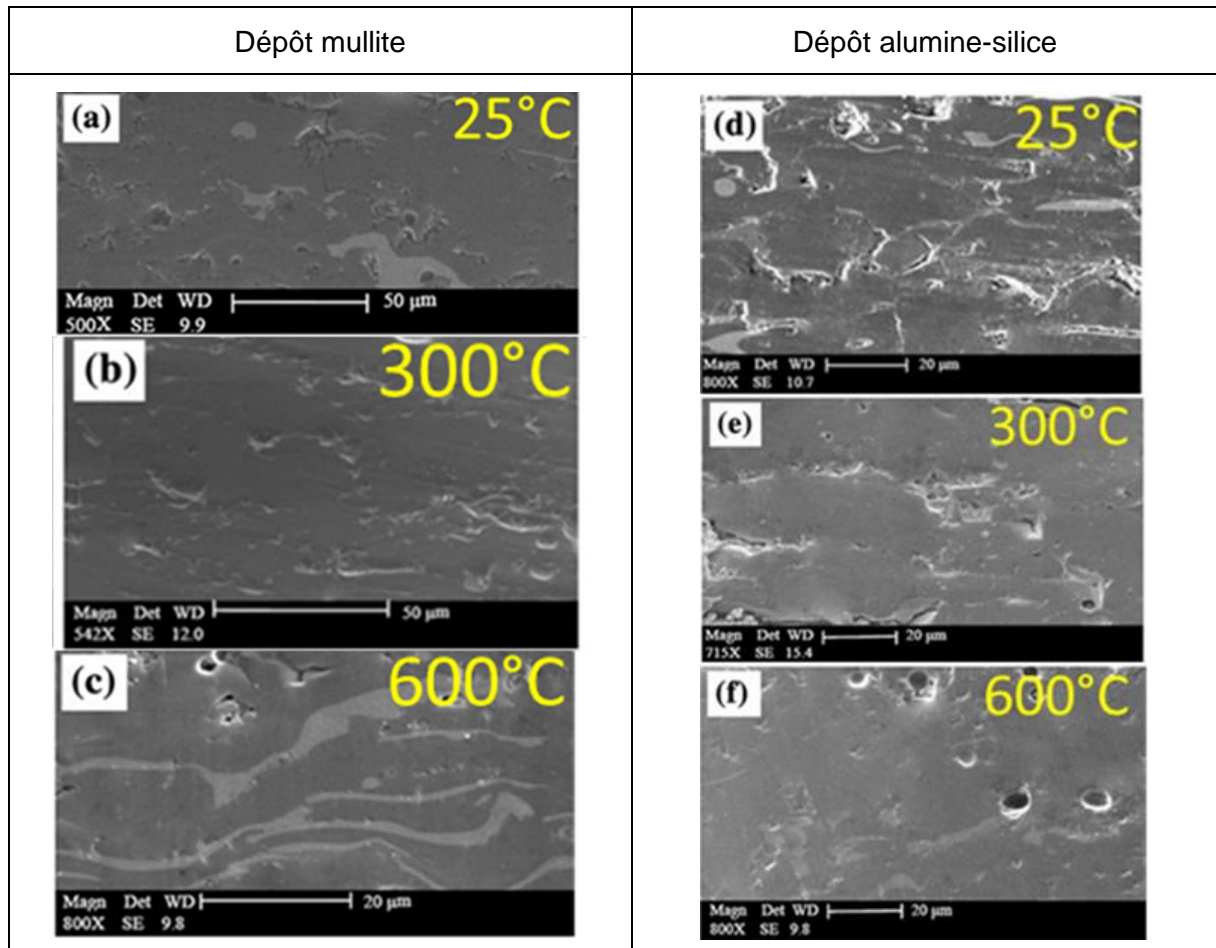
La mullite est un matériau ayant une multitude d'applications industrielles. Elle possède une stabilité thermique élevée, un faible coefficient de dilatation thermique, une résistance au fluage élevée, une ténacité élevée et une bonne stabilité à la corrosion [65]. Les revêtements de mullite réalisés par projection thermique sont utilisés comme protection des structures céramiques, telles que les tubes de four ou les écrans thermiques pour les navettes spatiales (**Figure I-33a** et **b**) [16].



**Figure I-33. a) Panneau pour un véhicule spatial de rentrée dans l'atmosphère terrestre (composite C / C – SiC revêtu de mullite) et sa microstructure (b). Le revêtement de mullite est obtenu par projection plasma sous vide.**

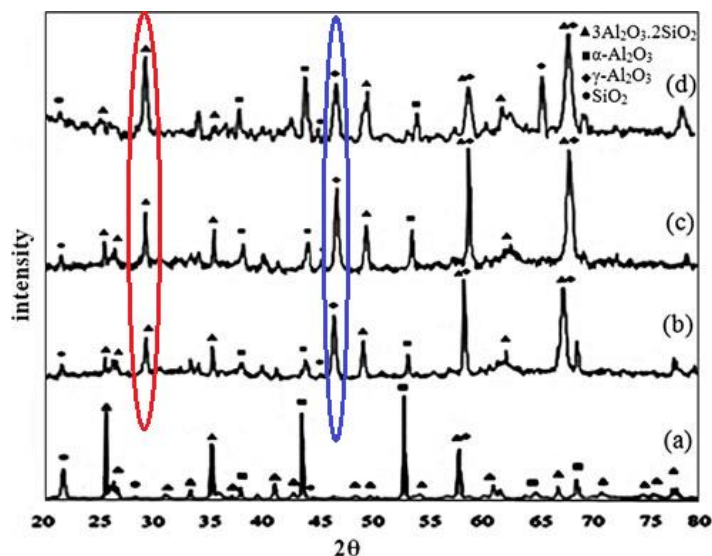
La densité des revêtements aluminosilicates peut être améliorée en optimisant la température du substrat. Salimijazi *et al.* [66] ont étudié l'influence de la température du substrat sur des revêtements de mullite. Deux poudres ont été utilisées : une poudre à base de mullite et une autre issue d'un mélange de particules d'alumine et de silice qui ont été traitées thermiquement et broyées. Les revêtements ont été projetés sur des substrats en acier inoxydable à température ambiante, 300°C et 600°C. Cette étude a montré qu'avec l'augmentation de la température, la forme des lamelles est passée d'une forme irrégulière à une forme de disque. De plus, la porosité a diminué pour les deux natures de dépôts lorsque la température du substrat a augmenté. Pour les deux types de poudres utilisées, les revêtements (**Figure I-34**) présentaient à la fois des pores globulaires provoqués par le piégeage de gaz, mais également des pores à bords anguleux induits lors de la

préparation métallographique par l'arrachement de fragments de lamelles ou de particules non fondues. Les pores anguleux se forment à partir des contraintes thermiques générées par la vitesse de refroidissement élevée des lamelles à l'impact, qui provoque le décollement de leurs bords et génère des décohésions [67]. La porosité globale était plus élevée pour le mélange alumine-silice. Ceci semble être lié au fait que la distribution granulométrique de la poudre de mullite était resserrée, alors que celle de la poudre alumine-silice était plus large, conduisant à une ségrégation des particules en vol. Ainsi, certaines particules demeuraient infondues, diminuant le rendement du procédé de projection et générant également des porosités.



**Figure I-34. Images MEB des coupes transversales des revêtements obtenues pour différentes températures de substrat : (a) mullite 25°C, (b) mullite 300°C, (c) mullite 600°C, (d) mélange alumine-silice 25°C, (e) mélange alumine-silice 300°C, et (f) mélange alumine-silice 600°C [66]**

Outre la porosité du revêtement, la température du substrat a un impact sur la cristallinité (**Figure I-35**). Même si les pics de mullite semblaient augmenter en taille par rapport à ceux d'alumine, le degré de cristallinité a diminué, ce qui peut être observé dans la réduction et l'élargissement des pics de  $\gamma$ -alumine et l'augmentation du dôme en particulier entre 20° et 28°. L'évaluation du degré de cristallinité du mélange alumine-silice, déterminé par la méthode de Segal, a conduit aux valeurs suivantes : à 25°C - 51% en masse, 300°C - 57% en masse et à 600°C - 24% en masse. La diminution de la cristallinité à 600°C peut être liée au fait que le temps de séjour à cette température relativement élevée permet à la  $\gamma$ -alumine résiduelle et à la silice de réagir, formant un composant aluminosilicate avec un système cristallin similaire à celui de la mullite.



**Figure I-35. Diffractogrammes représentant : a) le mélange de poudre d'alumine-silice ; les revêtements d'alumine-silice obtenus pour des températures de substrat de : b) 25°C, c) 300°C et d) 600°C. L'intensité de la raie de  $\gamma$ -alumine à 45,8° (bleu) diminue avec l'augmentation de la température du substrat comparativement à l'intensité de la raie à 26,3° de la mullite (rouge) [66].**

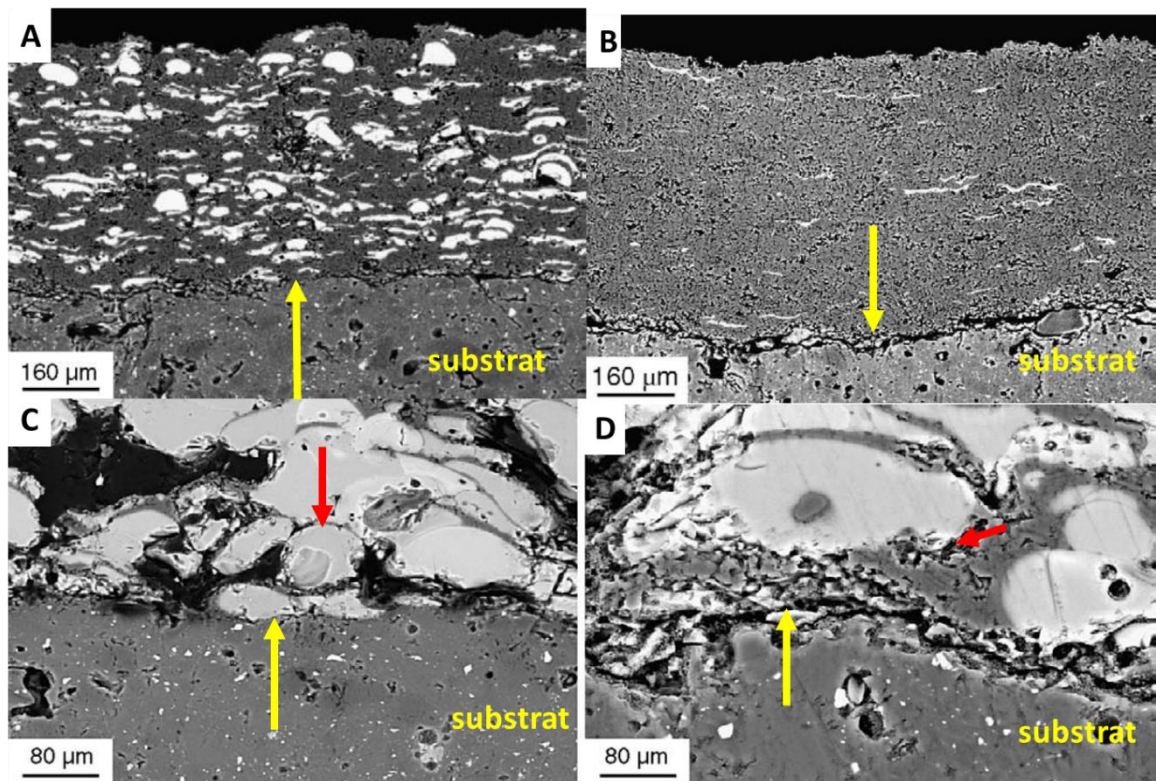
Un aspect important qui doit être pris en compte lors de la projection de poudres aluminosilicates, ou de poudres de silice pure est la volatilisation de la silice [68]. Yanaoka *et al.* [68] ont observé, par projection plasma de suspensions, que ce phénomène se produit plus souvent pour des vitesses de vol plus lentes et un temps d'exposition plus long dans le jet de plasma. Par conséquent, un excès de  $\text{SiO}_2$  dans la poudre de départ peut être nécessaire pour obtenir la composition chimique souhaitée dans le revêtement final.

#### I.4.3.2. Fabrication par projection plasma de composites alumine-verre

Lors de la fabrication d'une soudure céramique obtenue par projection plasma, il est très important que le revêtement ait une résistance mécanique élevée, mais également une bonne adhérence au substrat et une bonne cohésion entre les lamelles [69]. Lors de la projection sur un substrat dont la température est au-dessus de la température de transition vitreuse du verre ( $T_g$ ), les lamelles de verre sodocalcique impactant peuvent encore conserver une certaine fluidité, tandis que les lamelles d'alumine sont solides à cette température. Ces lamelles en verre sodocalcique peuvent ainsi remplir certaines anfractuosités ou pores. Au cours du refroidissement en dessous de  $T_g$ , des contraintes de trempage peuvent s'accumuler dans les lamelles de verre et conduire ainsi à une meilleure adhérence avec le substrat et des cohésions améliorées avec les lamelles adjacentes [59], [69].

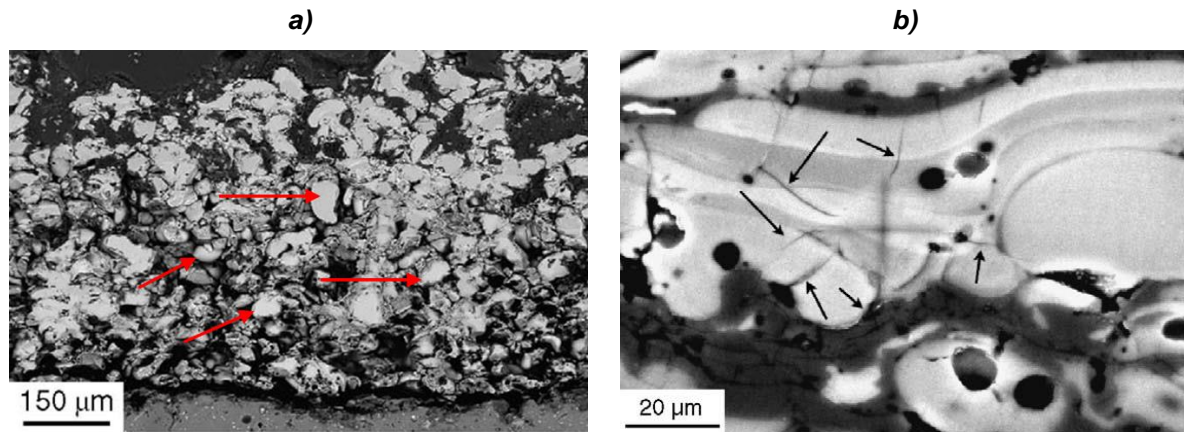
La projection plasma de poudres composites alumine-verre a été étudiée par Bolelli *et al.* [69]. Comme il est illustré sur la **Figure I-36**, il a été déterminé que le revêtement d'alumine pure présentait un décollement du substrat (**Figure I-36b**), tandis que le revêtement obtenu à partir d'un mélange de 80% en masse d'alumine et de 20% de verre borosilicate présentait une meilleure adhérence au substrat (**Figure I-36 a**). Pour les dépôts composites, comme illustré à la **Figure I-36 c** et à la **Figure I-36 d** pour le mélange de 40% en masse d'alumine et de 60% de verre borosilicate, une bonne cohésion a été notée entre les lamelles de verre mais aussi avec celles en alumine [69].





**Figure I-36. Interfaces revêtement-substrat : A) composite à 80% m d'alumine-20% m de verre : bonne adhérence à l'interface (flèche jaune) ; B) revêtement d'alumine pure: décollement du revêtement (flèche jaune) ; C) 40% en masse d'alumine-60% de verre : bonne cohésion entre les lamelles de verre (flèche rouge) et bonne adhérence des lamelles de verre au substrat (flèche jaune) ; D) 40% en masse d'alumine-60% de verre : bonne cohésion entre les lamelles de verre et les lamelles d'alumine et mauvaise adhérence des lamelles d'alumine au substrat (flèche rouge) [69].**

Dans la même étude [69], il a été mis en évidence que l'ajout de seulement 20% en masse de verre permet d'accommoder les variations volumiques liées à la transition de phase de l'alumine grâce à l'écoulement visqueux de la phase vitreuse. La valeur de porosité la plus basse a été obtenue pour une teneur de 60% en masse de verre (ou 50% en volume). Au-delà d'un ajout de plus de 60% en masse de verre, la porosité du revêtement a augmenté pour plusieurs raisons. La principale explication est la conductivité thermique très faible du verre. Cela favorise la fusion uniquement superficielle des particules de verre, leur cœur demeurant solide) [69], [70]. Ainsi, les particules de verre ne s'étalent pas complètement. La faible masse volumique du verre peut également être à l'origine d'une augmentation de la porosité. Lorsqu'elles sont injectées dans le flux de plasma, il est possible que les particules de verre ne soient pas accélérées correctement et n'atteignent pas les vitesses des particules d'alumine, générant des porosités par un défaut d'étalement et d'empilement (**Figure I-37a**) [69], [71].

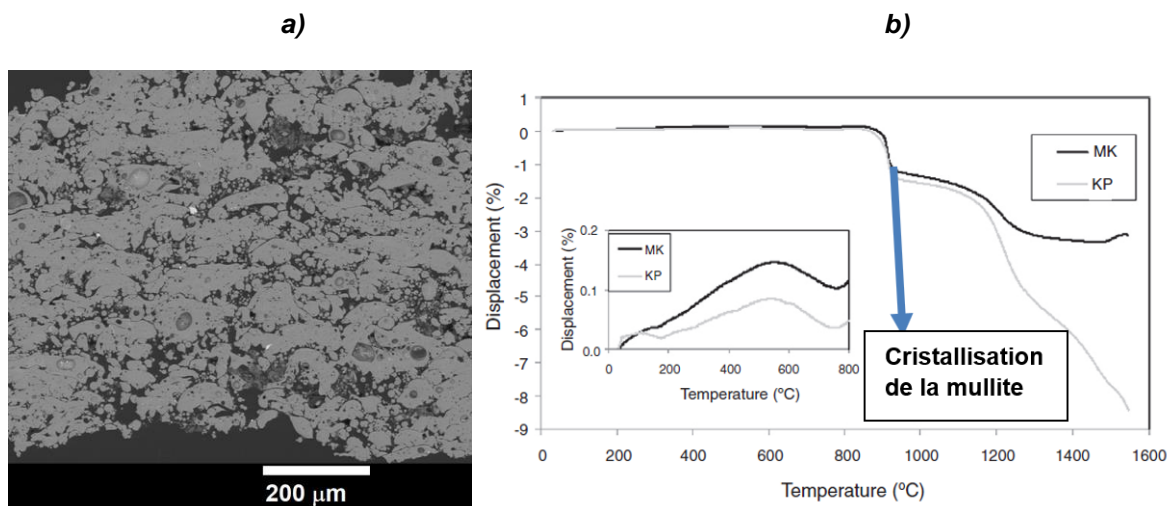


**Figure I-37. Micrographies MEB : a) revêtement de verre pur (flèches rouges : particules de verre non fondues) ; b) revêtement composite d'alumine-verre avec 40% en masse d'alumine et des particules de verre <45 µm. Flèches noires : fissures propagées à travers la phase vitreuse (gris clair) et arrêtées par la phase riche en alumine (gris plus foncé) [69].**

La taille des particules de verre joue également un rôle important dans la diminution de la porosité de ces revêtements. Les microfissures se propagent à travers la phase vitreuse avant d'être stoppées par l'alumine qui présente une meilleure résistance mécanique (**Figure I-37b**). Ce mécanisme de renforcement est amplifié si les particules de verre sont petites car de cette façon les chemins de propagation des fissures sont plus courts atteignant ainsi rapidement des zones riches en alumine où elles progressent plus difficilement ou sont arrêtées. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une granulométrie des particules de verre inférieures à 45 µm [69].

#### **I.4.3.3. Poudres de kaolinite**

Les revêtements aluminosilicates obtenus par projection plasma, à partir de matières premières utilisées pour le frittage conventionnel d'aluminosilicates contenant un mélange de kaolinite, de quartz et de muscovite (KP), ont été étudiés comme revêtements barrières thermiques. Etant donné que ces matières premières sont utilisées dans le frittage par flux visqueux de céramiques aluminosilicates, elles pourraient être utilisées comme matrice pour des particules d'alumine et de silice en projection thermique. Nevrla *et al.* [72] ont étudié le comportement de ce type de matériaux lors de la procédure de projection thermique. Ils ont observé que le rendement de projection était très faible en raison de l'énergie nécessaire à l'élimination du groupe hydroxyle de la kaolinite. De plus, du fait de ce processus de décomposition combiné à la microstructure poreuse en forme de flocons de la kaolinite, le revêtement présentait une porosité élevée d'environ 23 % et une taille de pores d'environ 10 µm, comme on peut le voir sur la **Figure I-38a**.



**Figure I-38. a) Microstructure d'un revêtement de la mélange kaolinite-quartz-muscovite(KP) réalisé avec une torche à plasma b) Courbes de dilatation thermique des revêtements KP et de méta-kaolin (MK) de la température ambiante jusqu'à 1550°C [72].**

Le coefficient de dilatation thermique mesuré du dépôt était d'environ  $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  jusqu'à 850°C, avec une légère inflexion autour de la température de transition du quartz  $\alpha$ - $\beta$  de 573°C (**Figure I-38b**). Entre 900°C et 1000°C, le revêtement a présenté une forte contraction due à la cristallisation de la mullite. Au-dessus de 1200°C, la cristobalite s'est formée à partir de la phase de silice amorphe.

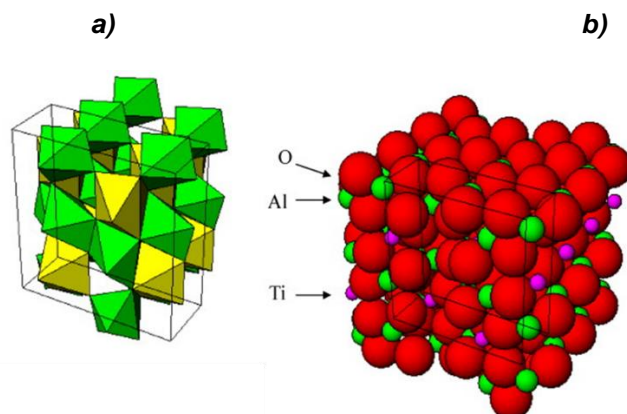
#### I.4.3.4. Revêtements d'alumine-dioxyde de titane

L'une des propriétés recherchées pour l'étanchéité des surconteneurs nucléaires est l'obtention de dépôts présentant un taux de porosité réduit. L'ajout de  $\text{TiO}_2$  dans un mélange à base d'alumine permet de diminuer la température de fusion de cette dernière, créant des revêtements plus denses qu'avec une poudre de corindon pure [73]. Le meilleur degré de fusion de ce mélange est dû à la température de fusion plus faible de  $\text{TiO}_2$  (1860°C) comparée à celle du corindon (2040°C) avec lequel il peut former une solution liquide. Les principales phases formées dans un revêtement d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  sont :  $\alpha$ -alumine,  $\gamma$ -alumine,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (titanate d'aluminium ou tialite) et  $\text{TiO}_2$  (rutile et/ou anatase) [73].

Le titanate d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) présente une excellente résistance aux chocs thermiques, un faible module d'Young, un coefficient de dilatation thermique moyen réduit ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) [74]. La structure de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , illustrée sur la **Figure I-39**, est composée d'octaèdres déformés de  $[\text{AlO}_6]$  et  $[\text{TiO}_6]$  connectés par les arêtes [74].

La formation d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  peut se produire à partir d'oxydes individuels au-dessus de 1200°C par une réaction à l'état solide entre l'alumine et le dioxyde de titane [75]. La formation de tialite à basse température peut être réalisée à 600°C par synthèse non hydrolytique et à 800°C en utilisant des alcoxydes et de l'acétylacétone [75].

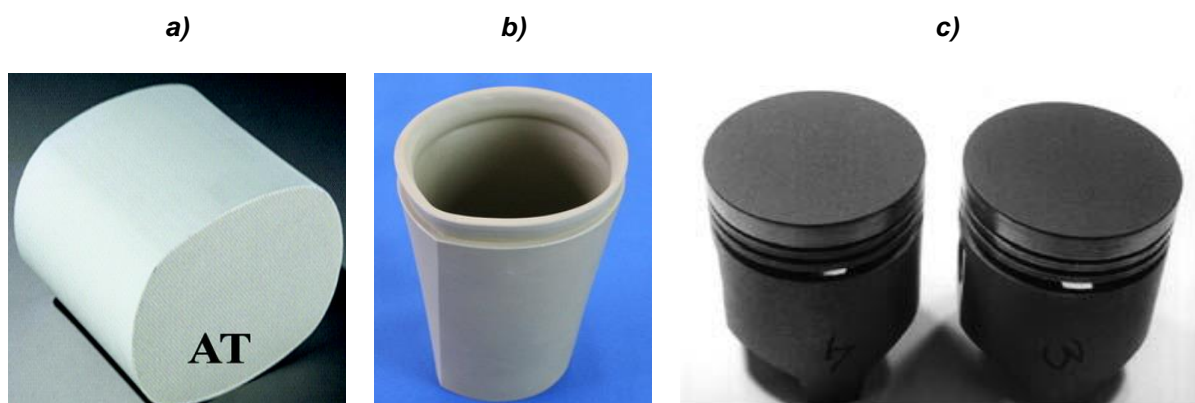




**Figure I-39. Structure cristalline du titanate d'aluminium : (a) octaèdres [AlO6] et [TiO6] reliés par les arêtes (b) les liaisons oxygène-métal (vert : Al, violet : Ti, rouge : O). Les structures carrées noires représentent une seule cellule unitaire [74].**

Les matériaux contenant du titanate d'aluminium ont une faible résistance mécanique du fait des microfissures induites par l'anisotropie des coefficients de dilatation thermique selon les axes cristallographiques :  $-3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe a),  $+11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe b) et  $+21,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe c) [74]. La décomposition eutectoïde de la tialite se produit entre  $900^\circ\text{C}$  et  $1280^\circ\text{C}$  en corindon et rutile, mais uniquement lors d'un sous-refroidissement rapide [75].

Comme il est représenté sur la **Figure I-40**, le tialite est utilisé pour la fabrication de buses, creusets, plongeurs, thermocouples, pièces hydrauliques, isolation électrique et applications diélectriques, fonds de pistons de moteurs, turbocompresseurs et filtres à particules de véhicules diesels [76].



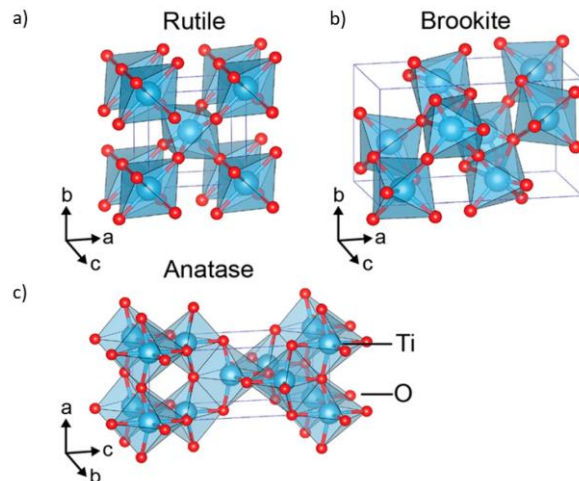
**Figure I-40. a) Applications de la tialite : a) filtre à particules de moteurs diesels [77], b) creuset [78], c) revêtements supérieurs CVD pour têtes de piston de moteur [79].**

Quelques propriétés physiques du titanate d'aluminium sont présentées dans le **Tableau I-7**.

**Tableau I-7. Propriétés mécaniques du titanate d'aluminium [16].**

Propriétés	Point de fusion (°C)	Masse volumique (g·cm <sup>-3</sup> )	Coefficient d'expansion thermique (·10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	Conductivité thermique (W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Résistance mécanique (MPa)
Valeurs	1860	3,68	Axe a : -3,0 Axe b : +11,8 Axe c : +21,8	20°C : 1,7-2,3 1400°C : 2,9	30

Les revêtements d'oxyde de titane pur n'ont pas la résistance mécanique, diélectrique ou chimique des revêtements d'alumine, et ils sont principalement utilisés pour leur activité photocatalytique à condition que la structure anatase soit préservée. Cette structure est maintenue lorsque TiO<sub>2</sub> est projeté en combinaison avec de l'hydroxyapatite qui aide à bloquer la transition de l'anatase en rutile. Lorsqu'il est projeté en tant que composé minoritaire dans des mélanges avec de l'alumine, il est principalement utilisé dans les revêtements résistants à l'usure. Le dioxyde de titane existe sous trois polymorphes, comme illustré dans la **Figure I-41** : l'anatase (structure tétragonale a = b = 3,785 Å, c = 9,54 Å), le rutile (a = b = 4,593 Å, c = 2,959 Å) et la brookite (structure orthorhombique, a = 5,143 Å, b = 5,456 Å, c = 9,182 Å). Ces phases sont formées à partir d'un partage d'arête ou de sommet (ou les deux) d'octaèdres de [TiO<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> maintenant la stœchiométrie de TiO<sub>2</sub> [80]. Le rutile est la phase la plus stable, tandis que l'anatase et la brookite sont métastables et peuvent subir une transition irréversible vers le rutile à température élevée. L'anatase est la phase la plus active concernant la photo-catalyse et elle se transforme en rutile entre 600°C et 700°C [80].



**Figure I-41. Structures cristallines de : a) rutile, b) brookite, c) anatase [81].**

Certaines des propriétés de  $\text{TiO}_2$  sont illustrées dans le **Tableau I-8**.

**Tableau I-8. Propriétés des principales phases de  $\text{TiO}_2$ .**

Propriétés	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )[82]	Dureté (Mohs) [82]	Module d'Young (GPa)[83]	Coefficient d'expansion thermique $\cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [84]
Valeurs pour le rutile	4,25	6 - 6,5	293	40°C    axe c : $9,19 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 40°C $\perp$ axe c : $7,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Valeurs pour l'anatase	3,894	5,5 - 6	-	40°C    axe c : $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 40°C $\perp$ axe c : $7,14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Les revêtements  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  sont très utilisés contre l'usure et pour leur résistance aux acides et alcalis. Principalement trois compositions sont utilisées en projection thermique [59] :

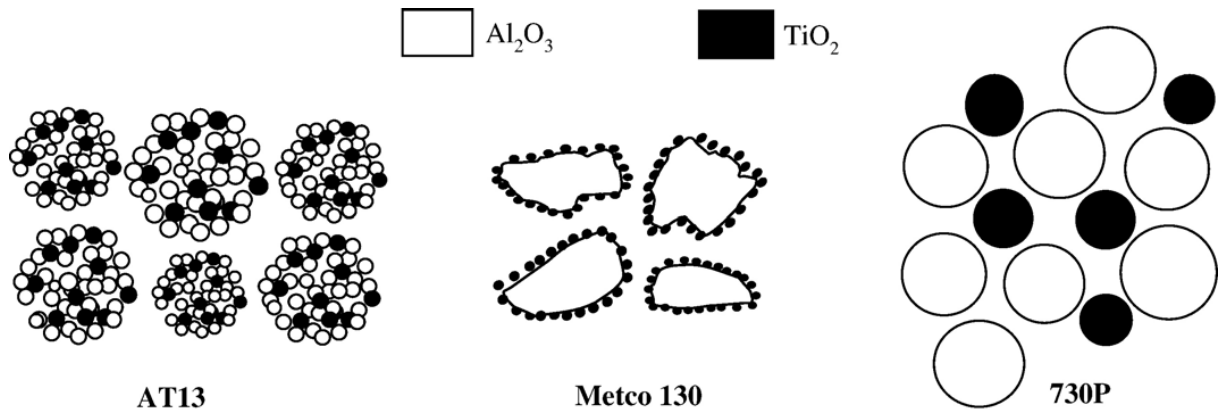
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec 3% en masse de  $\text{TiO}_2$  (AT3) : ils sont moins fragiles que les revêtements en alumine pure ;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec 13% en masse de  $\text{TiO}_2$  (AT13) : leur dureté est inférieure et leur ténacité supérieure à l'AT3, et l'alumine gamma est la phase principale de ce mélange ;
- $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec 45% en masse de  $\text{TiO}_2$  (AT45) : cette composition hyper-eutectique a une dureté plus faible et une résistance à l'usure inférieure aux compositions précédentes. Cela peut être attribué à la teneur plus élevée en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  qui a des valeurs de dureté et de ténacité plus faibles.

Pendant la procédure de projection, le dioxyde de titane perd de l'oxygène et la couleur des revêtements peut passer du blanc au gris, voire au noir [59].

Un facteur qui influence la microstructure et le comportement mécanique de ces revêtements est le degré de mélange des particules d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ . Cette étape a une forte influence sur la composition de phases, la microstructure, et au final la dureté et la résistance à la propagation de fissures. Wang *et al.* [73] ont étudié l'influence de la distribution granulométrique de poudres AT13 sur la microstructure des revêtements. Comme illustré sur la **Figure I-42**, trois types de poudres ont été utilisés :

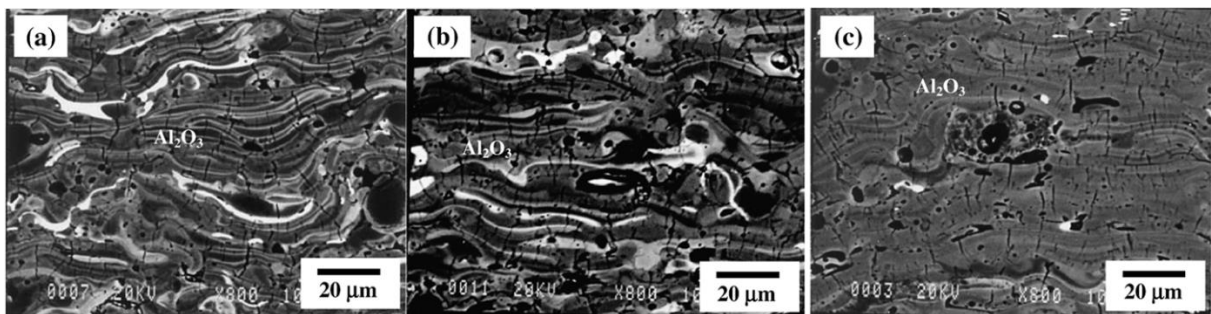
- AT13 avec des particules submicroniques d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{TiO}_2$ , uniformément réparties et agglomérées ;
- Metco 130 avec des particules micrométriques d'alumine fondues-broyées (10-45  $\mu\text{m}$ ) qui avaient à leur surface des particules submicroniques de  $\text{TiO}_2$  ;
- 730P constituée de particules micrométriques d'alumine (20-45  $\mu\text{m}$ ) et d'oxyde de titane (15-30  $\mu\text{m}$ ).

Les poudres ont été projetées à une distance de 114 mm et avec les paramètres suivants de la torche à plasma : 500 A, 70 V, débit d'argon de 38 L/min et débit d'hydrogène de 7 L/min.



**Figure I-42. Représentation schématique des poudres utilisées par Wang et al. AT13 : poudres submicroniques, Metco 130 : particules d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micrométriques et de TiO<sub>2</sub> submicroniques, 730P : poudres micrométriques [73],**

Sur la **Figure I-43** sont présentées les micrographies des revêtements AT13, Metco130 et 730P. En raison des contraintes de trempe, tous les revêtements présentaient des fissures verticales [73], [85]. Les lamelles dans le dépôt AT13 étaient constituées d'une solution solide uniforme de TiO<sub>2</sub> dans une matrice de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La microstructure du dépôt obtenu à partir de la poudre Metco 130 présentait des lamelles aplaties avec un noyau d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et un film riche en TiO<sub>2</sub> en surface. Les dépôts réalisés avec la poudre 730P étaient constitués à la fois de projections d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de TiO<sub>2</sub>, et présentaient ainsi le plus haut degré de ségrégation de composition.

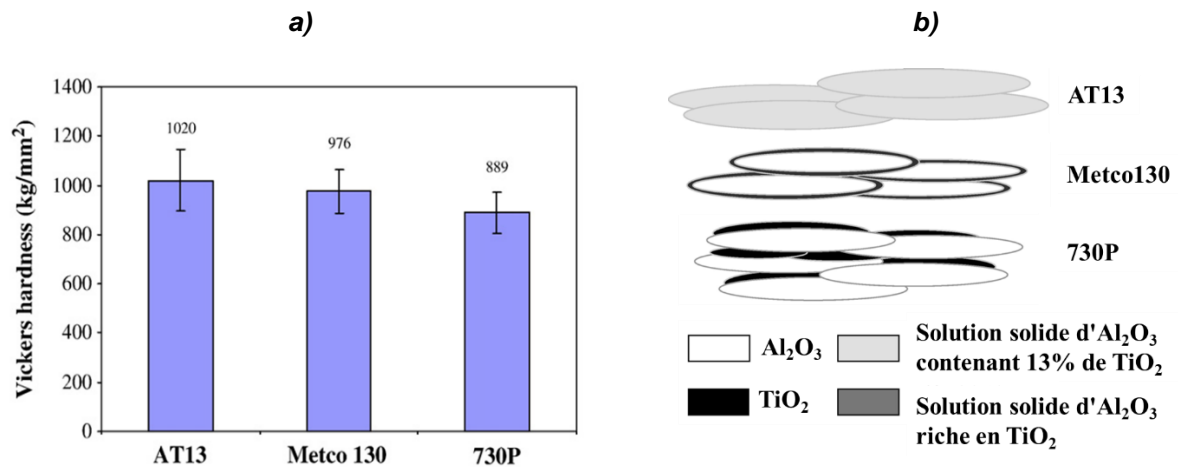


**Figure I-43. Micrographies MEB des dépôts : a) Metco 130, b) 730P et c) AT13. Les régions en gris foncé sont constituées de solutions solides de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, les régions en gris clair sont des solutions solides de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> riches en TiO<sub>2</sub> et les régions blanchâtres correspondent au TiO<sub>2</sub>.**

Les densités relatives des revêtements étaient de 96% avec la poudre Metco 130, 94% avec la AT13 et 93% avec la 730P. La porosité plus élevée du dépôt réalisé avec la poudre 730P est due à la grande taille des grains des particules atomisées et, par conséquent, celles-ci sont difficiles à fondre. Étant donné que la poudre AT13 a la taille de grains la plus faible, on s'attendrait à ce que les particules en vol aient le degré de fusion le plus élevé et, par conséquent, la porosité la plus faible du revêtement. Cependant, par rapport au revêtement de Metco130, il présente des régions plus partiellement fondues, principalement composées d'alumine- $\alpha$ , qui ont des pores submicroniques, ce qui augmente la porosité globale du revêtement avec la poudre AT13 [73].

En raison d'un degré d'homogénéité chimique plus élevé, l'échantillon AT13 présentait une valeur moyenne de dureté Vickers légèrement plus élevée que le dépôt Metco 130 (**Figure I-44a**). Pour AT13, les régions partiellement fondues présentaient de nombreux pores. Cependant, dans les régions entièrement fondues, AT13 ne contenait pas de zones riches en TiO<sub>2</sub> observées dans METCO 130 et moins dures (dureté Vickers : TiO<sub>2</sub>=713-1121 kg/mm<sup>2</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=2600 kg/mm<sup>2</sup> [86]). Au final, comme schématisé à la **Figure I-44b**, ces auteurs concluent que la dureté diminue du

revêtement présentant le plus haut degré d'homogénéité chimique (AT13) vers le moins homogène (730P) [87].



**Figure I-44. a) Valeurs moyennes de dureté Vickers des revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> (tests effectués uniquement sur des régions entièrement fondues)[73].**

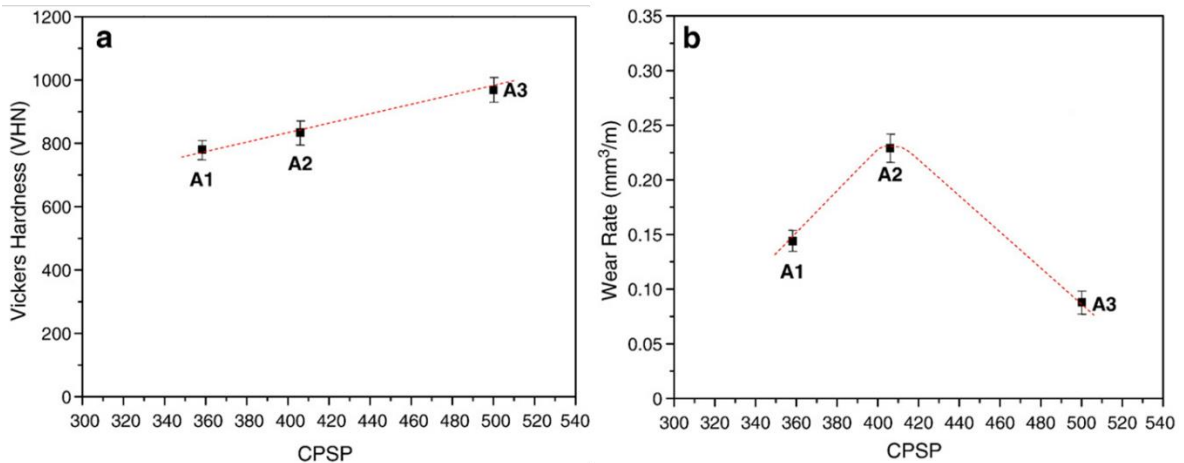
**b) Représentation schématique des microstructures des revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> [73].**

La résistance à l'usure des revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> peut être améliorée en créant un revêtement bimodal. La microstructure des revêtements bimodaux est caractérisée par la présence de particules non fondues noyées dans une matrice. Les revêtements Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> peuvent présenter ce type de microstructure bimodale, l'alumine ayant une température de fusion bien supérieure à celle du dioxyde de titane (2040°C pour Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contre 1860°C pour TiO<sub>2</sub>). Ces revêtements bimodaux peuvent posséder une bonne résistance à l'usure grâce à des mécanismes d'arrêt ou de déviation des fissures [73], [87]. Song *et al.* [87] ont observé ce type de comportement en étudiant l'influence du paramètre critique de projection plasma (PCPP, CPSP en anglais) sur la microstructure de revêtements d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec 8% en masse de TiO<sub>2</sub>. Le PCPP représente le rapport entre la puissance de la torche et le flux d'Argon, comme décrit dans l'Équation 3 :

$$PCPP = \frac{V \cdot I}{Debit\ H2} \quad \text{Équation 3}$$

où : V – voltage (V), I-intensité courant (A), débit d'Hydrogène (L/min)

Lorsque la valeur du PCPP augmente, la fusion des particules est favorisée. Trois échantillons A1, A2 et A3 ont été obtenus à des valeurs respectives de PCPP de 750, 860 et 1064 J/L/min. Les revêtements ainsi élaborés étaient constitués respectivement de 24%, 19% et 12% de fractions volumiques de régions partiellement fondues. Les tests de dureté Vickers ont révélé une augmentation progressive de cette propriété avec l'augmentation du PCPP (Figure I-45a). Ce résultat est lié au fait que les régions partiellement fondues ont une dureté beaucoup plus faible du fait de la présence de porosité. Aussi, la dureté globale des revêtements augmente dans l'ordre suivant : A1 < A2 < A3. Cependant, l'existence de 24% de régions partiellement fondues dans l'échantillon A1 peut être bénéfique pour améliorer la résistance à l'usure de ces revêtements (Figure I-45b). Le taux d'usure diminue dans l'ordre suivant : A3 < A1 < A2. Les valeurs inférieures de A3 par rapport à A1 sont liées au fait que le mécanisme d'usure est associé à la fois à la fissuration et à l'écaillage des oxydes durs. Ainsi, comme dans un composite à matrice céramique avec une charge volumique de 25% de régions partiellement fondues, la dureté peut diminuer mais la ténacité être améliorée grâce à des mécanismes d'arrêt et de déviation des fissures dans ces zones infondues molles [87], [88].



**Figure I-45. a) Evolution de la dureté Vickers et b) du taux d'usure en fonction du paramètre critique du jet plasma [87].**

### I.5. Conclusion et démarche proposée

La problématique posée est l'assemblage du surconteneur céramique de composition alumine/silice avec une faible teneur en silice. L'assemblage ne peut être effectué *via* une méthode traditionnelle et nécessite l'usage d'un apport de chaleur relativement localisé dans la zone de scellement. Dans cette partie bibliographique, dans un premier temps les matériaux à base d'alumine et de silice ont été présentés d'un point de vue physico-chimique, puis le comportement thermomécanique de ces matériaux a été présenté afin d'avoir des informations sur les sollicitations possibles qu'un surconteneur en céramique peut rencontrer lors de l'assemblage par torche à plasma.

Dans un matériau aluminosilicaté fabriqué à partir d'alumine, de kaolinite, de feldspath et de quartz, les principales phases présentes sont : des grains de corindon, des particules de mullite et de quartz présentes dans une matrice vitreuse. L'importance de ces composants a été décrite dans cette étude de l'état de l'art et ils peuvent être rappelés comme suit :

- l'alumine ayant la résistance la plus élevée peut agir comme déflecteurs de fissures et peut arrêter la propagation des fissures.
- le quartz pourrait également arrêter les fissures de la même manière que l'alumine, mais seulement si le CET est similaire à celui de la phase vitreuse. Cependant, pendant la phase de refroidissement de la procédure de frittage du matériau aluminosilicaté, des fissures pourraient se développer à travers et autour des grains de quartz en raison de la transition de phases du quartz autour de 573°C.
- les cristaux de mullite pourraient se comporter comme un renfort dans un matériau aluminosilicaté, notamment dans le cas de rapports de forme élevés, avec des cristaux de mullite longs et fins s'imbriquant afin de renforcer le matériau.
- la phase vitreuse peut se comporter comme une matrice pour les cristaux et les grains et réduire la porosité globale du matériau, notamment autour de 15 % en masse, suffisamment élevée pour réduire la porosité et suffisamment faible pour ne pas être affectée par le différentiel de dilatation thermique avec la silice et les grains d'alumine.

A haute température, la différence de dilatation thermique entre les grains, les cristaux et la matrice doit être suffisamment faible pour s'adapter aux éventuelles contraintes créées avec les

grains et les cristaux dans un matériau aluminosilicate. Au cours des différentes étapes à haute température, les événements critiques suivants ont été identifiés :

- pendant le chauffage :
  - la rigidité du matériau est donnée par la teneur en phase vitreuse, car il peut commencer à se ramollir à sa température de transition vitreuse ;
- pendant le refroidissement :
  - à 573°C, température de transition  $\beta$ - $\alpha$  du quartz, des microfissures peuvent se développer à travers ce dernier et autour d'eux, dans la matrice vitreuse ce qui peut réduire la résistance globale du matériau.

Le choix du matériau de scellement s'est donc porté sur une base de composition proche de celle du surconteneur, voire identique. C'est donc une base alumine associée à de la silice, du verre ou du  $\text{TiO}_2$  qui est retenue.

La fabrication de revêtements aluminosilicates a été prise en considération, à partir à la fois de poudres d'alumine et de silice, ainsi que de poudres de kaolin, composant présent dans les matières premières pour la fabrication des surconteneurs. Les limitations rencontrées dans la projection thermique de ces poudres reposent sur la volatilisation de la silice lors de la projection thermique.

Un autre type de poudre considéré sera un mélange d'alumine et de verre. Le but envisagé de cette composition est la création d'un revêtement ayant une meilleure adhérence au substrat déterminée par la fluidité accrue du verre lorsqu'il est projeté à une température du substrat supérieure au  $T_g$  de la poudre amorphe.

La dernière composition envisagée et étudiée est un mélange alumine-dioxyde de titane. Cette composition est souvent utilisée dans la fabrication de revêtements où une porosité réduite est nécessaire. En outre, il a une bonne résistance chimique et une bonne résistance mécanique, en particulier pour les compositions élevées d'alumine. Le principal inconvénient de ce mélange est lié à la formation de titanate d'aluminium qui engendre la formation de fissures lors de la procédure de refroidissement en raison du caractère fortement anisotrope de son coefficient de dilatation thermique. Une structure bimodale pourrait également être bénéfique pour les propriétés mécaniques du dépôt obtenu par projection plasma en réduisant la propagation des fissures par des mécanismes de déviation ou d'arrêt des fissures [73].

Sur la base de cette revue bibliographique, 2 échantillons frittés d'aluminosilicate B50 et P72 feront l'objet d'analyses microstructurales et thermomécaniques plus approfondies afin de déterminer le meilleur candidat possible comme matériau de surconteneur. Parallèlement, un procédé de projection est développé pour la fabrication de 4 revêtements épais à base d'alumine (3 alumine-silice et 1 alumine-dioxyde de titane), utilisés comme matériaux d'étanchéité possibles du surconteneur. Ceux-ci seront ensuite caractérisés micro-structuralement et thermo-mécaniquement afin de sélectionner le plus adapté au rôle de matériau d'étanchéité.







## Partie II. Développement d'un procédé de chauffage et de soudage par projection thermique

---

### II.1. Introduction

Les procédés de projection plasma décrits dans ce chapitre se décomposent en deux parties :

- les essais d'échauffement et de refroidissement contrôlés par torche à plasma de massifs cylindriques céramiques simulant la zone de soudure du surconteneur. Ces tests consistaient à adapter la puissance de la torche à plasma afin de chauffer le massif céramique jusqu'à 300°C sans l'endommager par choc thermique.
- la fabrication de dépôts céramiques à partir de poudres à base d'alumine afin d'être étudiés comme matériaux d'étanchéité possibles. Les poudres de départ sont les suivantes : 2 poudres alumine-kaolinite-feldspath (PO48 à 48% en masse d'alumine, PO72 à 72% en masse d'alumine), alumine-verre (POAV à 82% en masse d'alumine), et alumine-titane dioxyde (POAT à 87% en masse d'alumine).

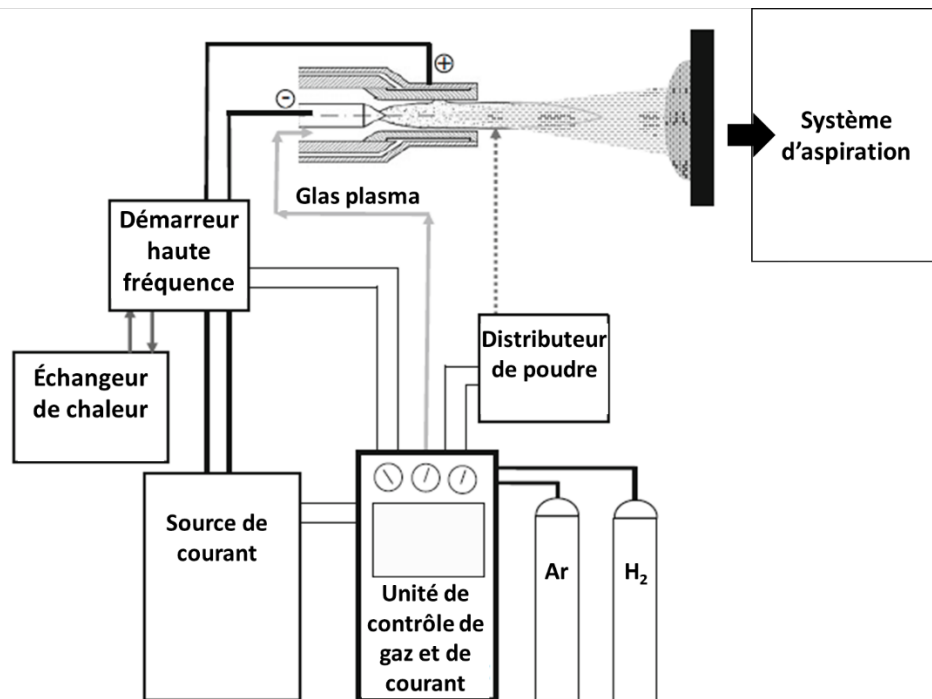
Le procédé de traitement de surface permet de produire des revêtements épais avec une faible porosité et des propriétés d'usage améliorées. Ce procédé peut être appliqué pour revêtir des pièces de forme simple ou complexe et de tailles variées. La vitesse de dépôt en projection thermique est rapide. De manière générale, la qualité finale des revêtements dépend de la rugosité de surface du substrat qui affecte l'adhérence mécanique, et de la microstructure du revêtement, notamment sa densité relative, qui impacte directement ces propriétés physicochimiques (par exemple sa dureté ou sa ténacité) [89].

Le principe de ce procédé consiste à injecter le matériau de base (poudre, fil, tige ou cordon) axialement ou radialement dans le jet de plasma. Celui-ci est fondu et accéléré vers le substrat où il s'étale sous forme de lamelles superposées, formant ainsi le revêtement [90]. Le jet de plasma est généré à l'intérieur d'une torche, où un arc électrique, entre l'anode et la cathode, ionise un flux de mélange gazeux. Ce mélange est en général constitué d'un gaz primaire, l'argon, et de gaz secondaires, *i.e.* l'hydrogène, l'hélium et/ou le diazote. La température à l'intérieur du jet de plasma dépend notamment du degré d'ionisation. La vitesse du jet de plasma en expansion à l'extérieur de la torche dépend de l'intensité du courant d'arc électrique, du débit de gaz, et du diamètre interne de la tuyère. La vitesse des particules est corrélée à la vitesse du plasma et fortement dépendante de la distance entre la buse et le substrat (distance de projection) [91]. Cette distance sera un compromis entre la vitesse des particules et l'état de fusion suffisamment élevé pour obtenir un étalement à l'impact permettant la formation des lamelles et un flux thermique transféré au substrat maîtrisable avec le système de refroidissement pour assurer une température non dommageable pour l'ensemble dépôt/substrat. Enfin la projection peut être effectuée à l'air, à basse pression ou sous vide.

Les propriétés finales des revêtements dépendent de plusieurs facteurs, tels que la nature de la poudre, sa distribution granulométrique, sa pureté chimique, la composition du gaz plasma, l'enthalpie massique du plasma utilisée pour la projection, le débit de gaz porteur, la distance de projection, les paramètres de refroidissement du revêtement final et du substrat [92]. La microstructure du revêtement est directement influencée par la température et la vitesse des particules fondues lors de l'interaction avec le substrat (impact et étalement d'une particule fondue suivi de la solidification de la lamelle résultante) [93].

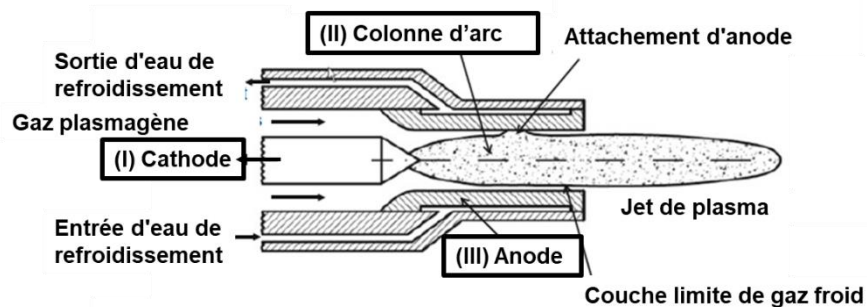
## II.2. Système de projection plasma

Une installation typique de projection plasma est schématisée à la **Figure II-1**. Celle-ci est composée de la torche à plasma, du démarreur haute fréquence, des unités de régulation et de commande, du système de refroidissement haute pression, de l'équipement gaz, du distributeur de poudre, de la chambre de projection (si la projection est réalisée sous vide) et du système d'aspiration [94]. Le jet de plasma est généré à l'intérieur de la torche à plasma par un courant continu, ou radiofréquence. Les torches plasma DC (courant continu) sont les plus utilisées, car comparées aux autres, elles sont plus robustes et industrialisables, ont un meilleur contrôle, une consommation d'énergie plus faible et peuvent facilement être mise en œuvre sur des systèmes robotisés [94].



**Figure II-1. Représentation schématique d'un système de projection plasma [94].**

La torche à plasma (**Figure II-2**) est caractérisée par : (i) un cathode qui fournit les électrons à l'arc électrique, (ii) une région de colonne qui est influencée par le courant d'arc, le débit et la composition du gaz plasmagène et le diamètre du canal d'arc, (iii) et une région anodique collectant les électrons pour permettre au courant de circuler des conducteurs du circuit électrique vers le plasma [94].



**Figure II-2. Schéma d'une torche à plasma [95].**

À la pression atmosphérique, la température des gaz de formation du plasma doit être supérieure à 8 000 K pour permettre l'ionisation du gaz lorsqu'il passe entre les électrodes. Le plasma formé est ensuite éjecté à des vitesses subsoniques comprises entre 500 et 2°800 m.s<sup>-1</sup> [94].

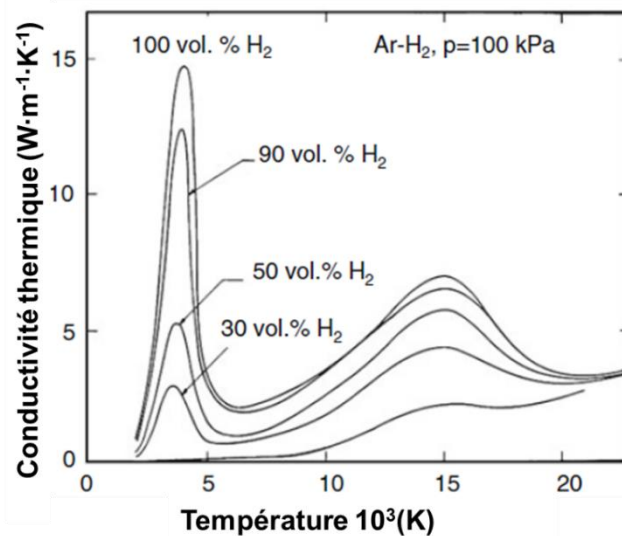
La conductivité thermique du plasma contrôle le comportement de décharge et le transfert de chaleur aux particules et elle peut être divisée en trois éléments importants comme suit [94] :

- $\kappa_{tr}^h$  (W·m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) : représente la conductivité transitionnelle des espèces lourdes
- $\kappa_{tr}^e$  (W·m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) : correspond à la conductivité thermique translationnelle des électrons
- $\kappa_R$  (W·m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) : représente la conductivité thermique qui devient importante avec l'apparition de la dissociation et de l'ionisation des gaz plasmagènes.

La conductivité totale est donc calculée comme suit :

$$\kappa_{totale} = \kappa_{tr}^h + \kappa_{tr}^e + \kappa_R \quad \text{Équation 4}$$

Afin d'augmenter la conductivité du gaz plasmagène, de l'hydrogène gazeux est ajouté afin d'accroître le transfert de chaleur à des températures supérieures à 3000 K, où la dissociation commence [94]. Avec 30% vol d'hydrogène, généralement le pourcentage maximum utilisé en projection plasma, la conductivité thermique augmente d'un facteur 12, comme on peut le voir sur la **Figure II-3**.



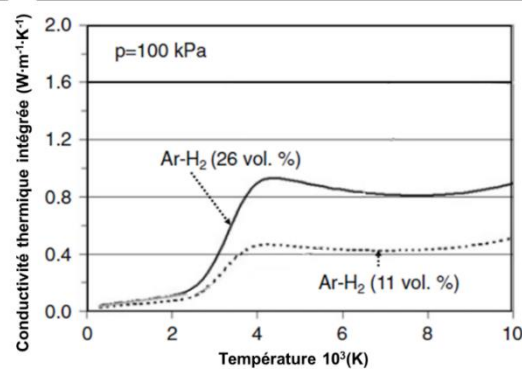
**Figure II-3. Dépendance à la température de la conductivité thermique totale,  $\kappa_{totale}$  (W·m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) du mélange Ar–H<sub>2</sub>, avec des pourcentages en volume variant entre 0 et 100 %, à la pression atmosphérique [94].**

La conductivité thermique du plasma contrôle le comportement de décharge et le transfert de chaleur aux particules. Dans le cas de gradients de température élevés comme dans le cas d'une couche limite thermique entourant une particule en vol dans un jet de plasma la conductivité thermique effective ou intégrée moyenne ( $\kappa'$ ) doit être calculée comme suit [94] :

$$\kappa' = \left[ \frac{1}{(T_P - T_S)} \right] \cdot \int_{T_S}^{T_P} \kappa(T) \cdot dT \quad \text{Équation 5}$$

où  $T_P$  est la température du plasma à l'extérieur de la couche limite et  $T_S$  est la température à la surface de la particule.

Les gaz diatomiques (par exemple le diazote et le dihydrogène) nécessitent plus d'énergie pour la dissociation moléculaire, et leur plasma a des enthalpies beaucoup plus grandes que les gaz de plasma monoatomiques [96]. Comme présenté sur la **Figure II-4**, l'ajout de gaz diatomiques améliore la conductivité thermique intégrée ( $\kappa'$ ) du mélange gazeux. Lors de l'ajout de 11% vol. d'hydrogène à l'argon gazeux,  $\kappa'$  augmente à partir des températures supérieures à 3000 K d'un facteur 4 jusqu'à 4000 K où elle devient presque constante. Pour 26% vol.  $H_2$ , l'augmentation de la conductivité est d'un facteur d'environ 10. Dans le mélange argon-hydrogène, le transfert de chaleur entre l'arc et sa couche limite froide environnante dépend de la quantité d'hydrogène [94], [97].



**Figure II-4. Conductivité thermique intégrée ( $\kappa'$ ) en fonction de la température pour un mélange de gaz Ar- $H_2$  [94]**

Pour obtenir un arc électrique facilement au démarrage de la torche, il est recommandé d'utiliser de l'argon, qui a un faible potentiel d'ionisation. De plus, en raison de sa masse volumique élevée, il assure une bonne stabilité du pied d'arc à faible débit. Le diazote et le dihydrogène peuvent donner lieu à une dissociation et sont beaucoup plus difficiles à ioniser, leur énergie de dissociation étant beaucoup plus élevée que celle de l'argon. Mais en contrepartie, ils augmentent fortement la conductivité thermique du mélange plasmagène et donc la capacité de transfert thermique et *in fine* la fusion des particules. Différents gaz (primaires et secondaires) peuvent être introduits et mélangés à l'intérieur d'une torche à plasma et utilisés dans diverses combinaisons (Ar,  $N_2$ , Ar +  $H_2$ ,  $N_2$  +  $H_2$ , Ar + He, Ar + He +  $H_2$ ). Le gaz primaire, argon, stabilise l'arc électrique à l'intérieur du plasma. Les gaz secondaires, qui ont une conductivité thermique plus élevée (par exemple l'hydrogène et l'hélium), améliorent le transfert de chaleur vers les particules et la vitesse du gaz. L'alimentation en gaz comprend au moins deux bouteilles, qui sont actionnées par des régulateurs de débit massique afin d'obtenir l'arc électrique à différents débits de gaz (40 à 80  $L \cdot min^{-1}$ , ou 500  $L \cdot min^{-1}$  pour les torches à haute enthalpie) [98]. [94].

Au cours de ses travaux de thèse, une torche DC (modèle F4 - 6MB, fabriquée par Oerlikon Metco, Suisse) a été utilisée. La torche est refroidie par de l'eau désionisée ou distillée, entrant dans la partie cathodique et sortant par la partie anodique. Après passage à travers la torche, cette eau chauffée est refroidie dans un échangeur de chaleur. À l'intérieur des canaux, l'eau est sous pression, située généralement entre 1,2 et 1,7 MPa [94]. Cette pression est importante car le flux thermique vers l'anode est concentré sur une surface réduite, et l'ébullition doit être évitée dans la zone de chauffage maximum. Cela empêchera les électrodes et la buse de fondre en raison de la température élevée aux points d'accrochage de l'arc électrique. Par conséquent, si la torche fonctionne à une puissance brute de 40 kW, la torche emporte autour de 20kW de puissance avec une température d'entrée autour de 20°C à un débit de 14  $L \cdot min^{-1}$  [94] ce qui donne un rendement

thermique de la torche à peine supérieure à 50 %. L'eau est fournie à la torche *via* des câbles d'alimentation qui relient le démarreur haute fréquence à la torche [94].

Les particules de poudre sont injectées en sortie de la buse. La direction de l'injection peut être perpendiculaire ou avec un léger angle par rapport à l'axe aval du jet [94]. L'injection de particules est réalisée, dans cette étude, à travers un tube droit, perpendiculaire au jet de plasma avec d'un diamètre intérieur de 1,8 mm. Les particules injectées seront chauffées et accélérées par le plasma et projetées vers le substrat, où elles formeront des lamelles constituant le revêtement final. Un dépôt uniforme sera obtenu si la torche est déplacée par rapport au substrat ou si le substrat est déplacé par rapport à la torche. Ce mouvement dépend de la forme du substrat. L'uniformité du revêtement et de son épaisseur est assurée par les plusieurs passages du jet plasma / particules sur le substrat [94].

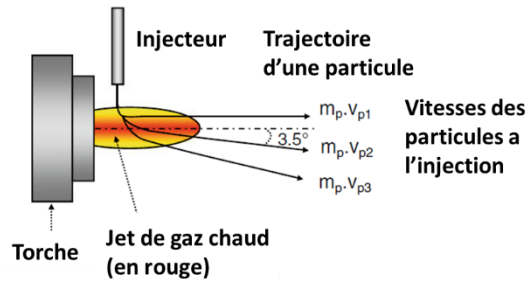
Pour évacuer les émissions nocives et la poudre non utilisée de l'environnement de travail, un système d'aspiration et de filtration est placé à 1 m de distance de la torche à plasma.

### II.3. Comportement des particules dans le jet plasma

Les caractéristiques géométriques et (micro-)structurales d'un revêtement sont directement influencées par la stabilité de fonctionnement de la torche à plasma, principalement en puissance *via* les fluctuations de tensions d'arc, et par le mode d'injection des particules modifiant leur interaction avec le jet de plasma. La stabilité du flux de particules au sein du plasma est assurée en choisissant une combinaison adaptée entre les débits de gaz plasmagène et le débit de poudre. Les trajectoires des particules sont ainsi influencées par l'injection de la poudre dans le jet de plasma, la vitesse des particules étant principalement pilotée par le débit du gaz porteur. La quantité de mouvement d'injection doit être adaptée à celle du jet plasma afin que les particules atteignent la zone chaude du jet [99]. L'étalement des lamelles formées à l'impact des particules avec le substrat dépend de la température et de la vitesse des particules. Au final, ces deux caractéristiques physiques des particules à l'impact contrôlent la microstructure du dépôt et donc ses propriétés d'usage, notamment thermomécaniques.

En fonction de leur taille et de leur trajectoire dans le jet de plasma, les particules sont accélérées mais pas nécessairement fondues avant d'impacter le substrat. La distribution granulométrique doit être choisie en fonction du matériau pulvérisé et doit être aussi étroite que possible pour limiter la dispersion de la trajectoire des particules qui est la combinaison de la distribution de vitesse de l'écoulement de gaz porteur avec la distribution granulométrique.

Généralement, les particules de poudre sont injectées perpendiculairement à l'axe du jet de plasma et elles sont entraînées par le flux de gaz. L'augmentation de la vitesse d'injection permet aux particules de pénétrer le flux de gaz et d'atteindre le milieu du jet [16]. La quantité de mouvement est proportionnelle à la masse de la particule et dépend du diamètre des particules et leurs masses volumiques. Plus les particules sont petites, plus le débit de gaz vecteur est accru pour atteindre des vitesses de particules élevées [15]. En pratique, la poudre est injectée dans le jet de plasma et les particules qui la composent présentent des trajectoires différentes, du fait de leurs collisions entre elles et avec la paroi des injecteurs. Comme illustré dans la **Figure II-5**, l'axe de la trajectoire moyenne optimale des particules à travers le jet de plasma doit être comprise entre 3 et 4 degré de l'axe du jet pour assurer la fusion optimale des particules. Les paramètres à prendre en compte dans ce cas sont la masse volumique du jet de plasma, la masse des particules et le débit de gaz vecteur. Une particule d'une certaine masse  $m_p$  doit atteindre la vitesse  $v_{p2}$  pour suivre la trajectoire optimale. La vitesse optimale  $v_{p2}$  peut être obtenue en ajustant le débit de gaz porteur [94].



**Figure II-5. Trajectoires d'une seule particule injectée radialement avec la même masse mais avec des vitesses d'injection variées [94].**

L'influence des effets thermiques et cinétiques sur la poudre introduite dans le jet de plasma est un phénomène plutôt compliqué et n'a pas été complètement élucidé jusqu'à ce jour. La température des particules est donnée par un équilibre entre les transferts de chaleur par conduction et par convection du gaz chaud vers la particule, et la façon dont les particules se refroidissent en raison des pertes de chaleur radiative. L'énergie transmise à la poudre ( $q$ ) est directement proportionnelle à la température, à la longueur du jet de plasma thermiquement actif, au coefficient de transmission de chaleur et indirectement proportionnelle à la vitesse du jet de plasma (éq. 6) [91]

$$q = \frac{T \cdot \alpha \cdot l}{v} \quad \text{Équation 6}$$

où  $q$  - énergie transmise à la poudre,  $T$  (K) - température du jet de plasma,  $\alpha$  - coefficient de transmission thermique,  $l$  (m) - longueur du jet de plasma thermiquement actif,  $v$  ( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) - vitesse du jet de plasma.

L'échange thermique net entre le gaz chaud et la particule peut être exprimé comme dans l'équation suivante [94] :

$$Q = h(\pi d_p^2)(T_\infty - T_s) - (\pi d_p^2)\epsilon\sigma_s(T_s^4 - T_a^4) \quad \text{Équation 7}$$

où  $Q$  (W) - échange thermique net,  $h$  ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}$ ) - coefficient de transfert de chaleur,  $T_s$  (K) - température de surface,  $d_p$  (m) - diamètre de la particule,  $\epsilon$  - émissivité des particules,  $\sigma_s$  ( $5.67 \cdot 10^{-8} \cdot \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ ) - constante de Stefan-Boltzman,  $T_a$  (K) - température ambiante,  $T_\infty$  (K) - Température de l'écoulement hors de la couche limite autour de la particule.

#### II.4. Procédure de préchauffage des assemblages céramiques

Le procédé de soudage par projection plasma ne peut pas être mis en œuvre directement pour réaliser le scellement des échantillons céramiques en raison de la haute énergie des gaz plasmagènes. En effet, du fait de la haute énergie du plasma et de la température élevée des particules fondues au moment de l'impact, l'assemblage céramique peut être soumis à un choc thermique violent. En conséquence, parallèlement au réglage des paramètres adéquats pour les conditions de projection (débits d'Ar et d' $\text{H}_2$ , courant, distance de projection), une procédure préalable de préchauffage doit être mise en œuvre afin d'éviter d'endommager le matériau support.

Dans ce sous-chapitre, sont présentés les essais effectués pour affiner les procédures de préchauffage, de projection et de refroidissement pour un assemblage céramique selon une géométrie correspondant à un joint d'assemblage avec chanfrein. Parallèlement à ces essais, un modèle numérique a été développé afin de simuler et ainsi mieux comprendre le comportement thermomécanique de la zone d'assemblage en céramique lors de la phase de préchauffage par le jet plasma.

#### II.4.1. Mesure de l'émissivité thermique du matériau de l'assemblage

Pendant la procédure de préchauffage, le champ de température à la surface des assemblages en céramique a été enregistrée grâce à une caméra thermique (FLIR Systems SC645) dont la bande infrarouge a une longueur d'onde s'étendant entre 8 et 14  $\mu\text{m}$ . L'émissivité des échantillons évoluant en température, la mesure de cette propriété de l'échantillon a été effectuée.

L'émissivité ( $\epsilon$ ) d'un matériau est la capacité relative de sa surface à émettre de la chaleur par rayonnement. L'émissivité est définie comme le rapport entre l'énergie rayonnée par la surface d'un objet et l'énergie rayonnée d'un corps noir à la même température [100]. Pour la plupart des matériaux, l'émissivité varie en fonction de la longueur d'onde et de la température. Étant donné que la caméra thermique utilisée fonctionnait sur une plage de longueur d'onde donnée, la dépendance de l'émissivité en longueur d'onde est généralement traitée en déterminant de manière expérimentale l'émissivité à la longueur d'onde de mesure de la caméra thermique [100].

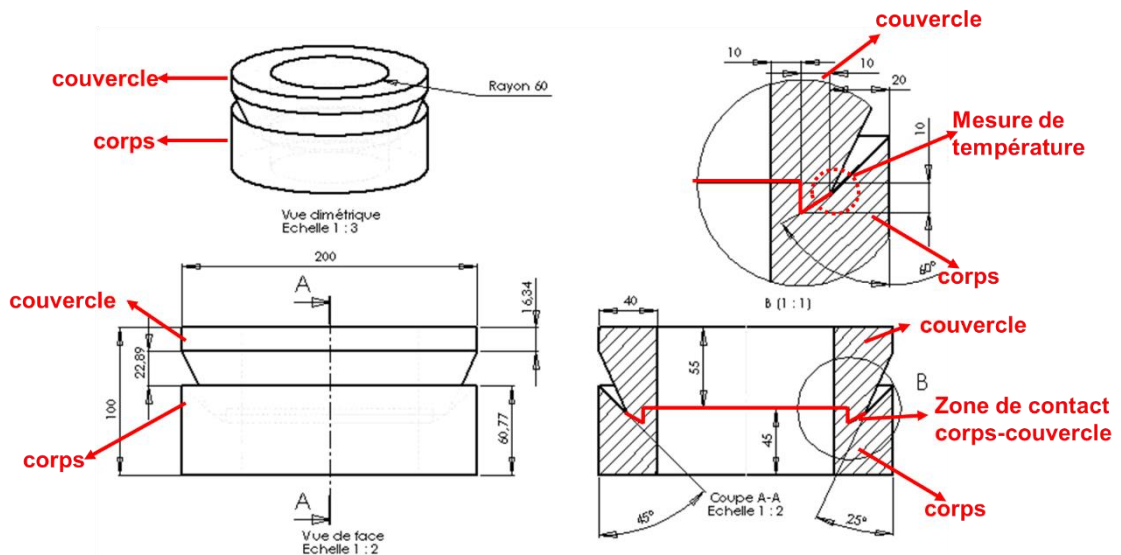
La mesure de l'évolution de l'émissivité de la céramique à souder a été déterminée en mesurant la température d'un échantillon dans un four avec deux moyens, simultanément : un thermocouple introduit dans l'échantillon et la caméra thermique. Les lectures ont été effectuées tous les 100 degrés de 200 à 1000 °C. A chaque palier de température enregistré avec le thermocouple, l'émissivité était réglée de manière à ce que les températures lues sur les deux dispositifs (thermocouple et caméra thermique) soient identiques.

L'émissivité a été déterminée à environ 0,95 dans tout le domaine de chauffage jusqu'à 600°C. La raison de la forte émissivité, considérant que le matériau étudié est blanc, pourrait être attribuée à la fois à la rugosité du matériau[101] et à la présence de la matrice vitreuse dans l'échantillon[102]. Cette dernière sera discutée au chapitre III.

#### II.4.2. Préchauffage d'échantillons 3D

Lors de ces expériences de préchauffage par projection plasma, le comportement d'un assemblage constitué de deux pièces en céramique aluminosilicate a été étudié. Les matériaux aluminosilicatés proposés pour cette étude sont le B50 (composition en oxydes : 50% en masse d'alumine et 50% en masse de silice) et P72 (composition : 72% en masse d'alumine et 28% en masse de silice). Cependant, l'étude de préchauffage n'a été réalisée que pour la nuance P72. La nuance P72 correspondait à la composition retenue par l'ANDRA pour le surconteneur. La nuance B50 est apparue au cours du projet mais n'a pas fait l'objet de développement du surconteneur. La microstructure de ce matériau sera décrite en détails au chapitre III. La géométrie de cet assemblage est présentée à la **Figure II-6**. Cette géométrie permet de simuler le comportement au chauffage de l'assemblage corps / couvercle du surconteneur dans la zone de soudage. A cet effet, les épaisseurs respectives ont été conservées, et une réduction d'échelle de 1/4 a été appliquée au diamètre.



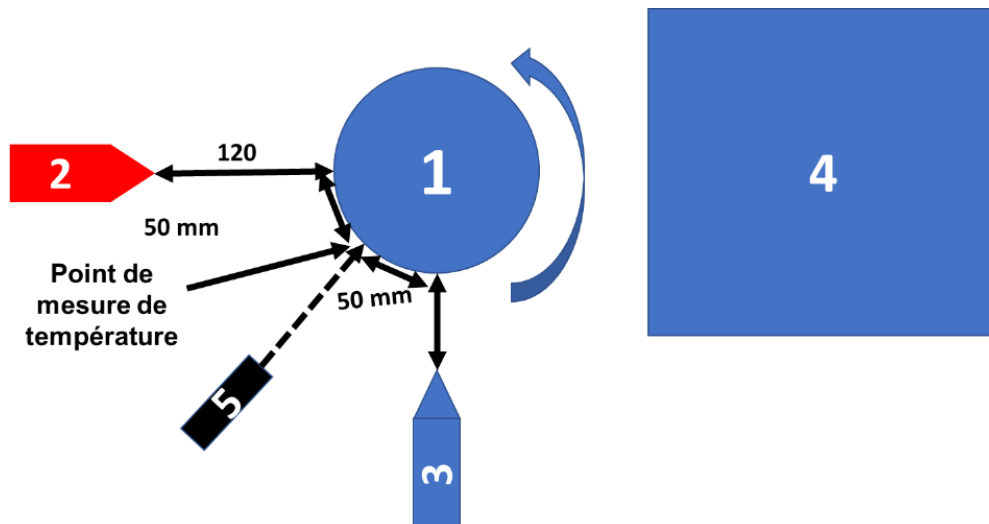


**Figure II-6. Dessin d'ensemble de l'assemblage en céramique corps-couvercle.**

Le procédé de soudage par projection plasma nécessite tout d'abord un préchauffage de la zone de scellement à une température suffisamment élevée pour minimiser le choc thermique, assurer un bon étalement des premières lamelles et une bonne cohésion de l'empilement des lamelles qui peut déterminer une porosité plus faible et donc une meilleure résistance mécanique du joint. Toutefois, la température sur les faces internes de l'échantillon ne doit pas dépasser 500°C, car le surconteneur final stockera des déchets radioactifs qui pourraient être réactivés au-dessus de cette valeur. Ainsi, la température cible retenue pour la zone de soudage externe est de 500°C. Outre la température à atteindre, une procédure de chauffage conduisant à une vitesse de montée en température progressive a été recherchée afin de limiter le choc thermique subi.

#### II.4.2.1. Essai 45-15-600

Lors de cette expérience, le système de chauffage, dont la configuration est schématisée à la **Figure II-7**, comporte les éléments suivants : 1 - échantillon ; 2 - torche à plasma ; 3 - jet d'air orienté sur la zone de chauffage ; 4 - aspiration d'air ; 5 – caméra thermique. La distance entre la torche et l'échantillon est fixée à 120 mm, et la vitesse de rotation de l'échantillon est de 100 tr.min<sup>-1</sup>. Le jet d'air est à une distance de 50 mm de l'échantillon et est placé en fin du cycle de rotation afin de refroidir l'échantillon et réduire les gradients thermiques. Le jet d'air et la torche à plasma sont orientés perpendiculairement à la tangente de la trajectoire circulaire de l'échantillon. La température est mesurée avec une caméra thermique à la zone de contact externe entre le corps et le couvercle, illustrée sur la **Figure II-6**.



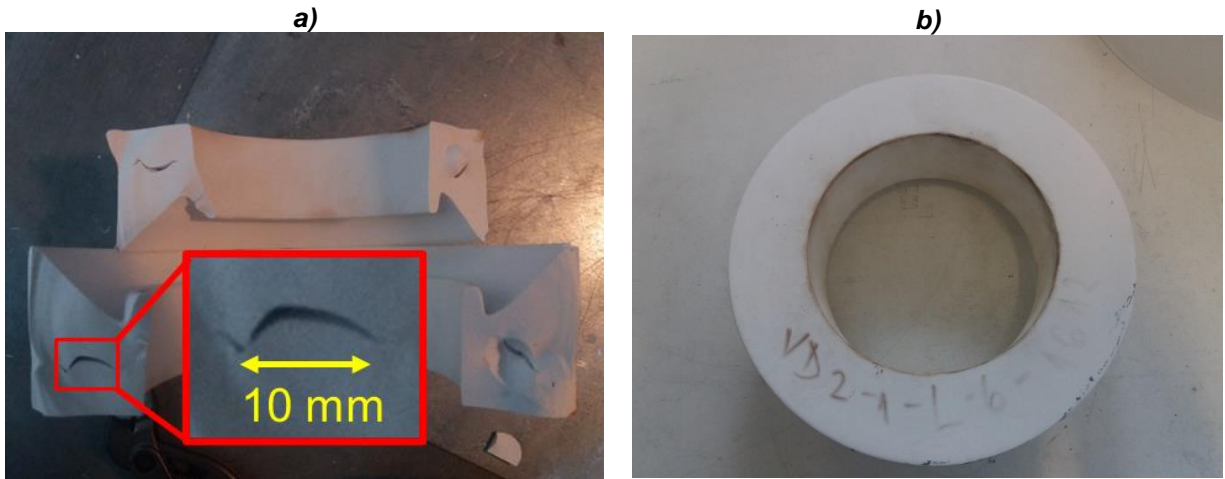
**Figure II-7. Vue de dessus du système de chauffage de l'assemblage 3D – Essai 45-15-600. Les distances sont en mm.**

L'assemblage a été chauffé en augmentant progressivement le courant d'arc et le débit d'hydrogène, comme décrit dans les différentes séquences du **Tableau II-1**.

**Tableau II-1. Séquence de chauffage pour le premier essai avec les paramètres 45-15-600.**

Temps (min)	Température (°C)	Débit Ar (L·min <sup>-1</sup> )	Débit H <sub>2</sub> (L·min <sup>-1</sup> )	Courant (A)
0	20	45	0	300
5	75	45	0	400
10	138	45	0	500
15	170	45	0	600
20	220	45	3	600
25	270	45	6	600
30	320	45	9	600
35	370	45	12	600
Fissuration de l'échantillon				

La vitesse de chauffage obtenue est d'environ 10 °C·min<sup>-1</sup> jusqu'à 370 °C. À cette température, les paramètres pour le jet de plasma sont 45 L·min<sup>-1</sup> de débit d'argon, 12 L·min<sup>-1</sup> de débit d'hydrogène et une intensité de courant d'arc imposée de 600 A, conduisant à une puissance nette de la torche de 21 kW. A cette température de 370°C, la partie inférieure en céramique s'est fissurée, la partie supérieure demeurant intacte visuellement. L'échantillon présentait des défauts macroscopiques qui semblent avoir été causés pendant l'étape de fabrication de l'échantillon, très probablement lors du séchage de l'échantillon pendant la phase de moulage (**Figure II-8**).

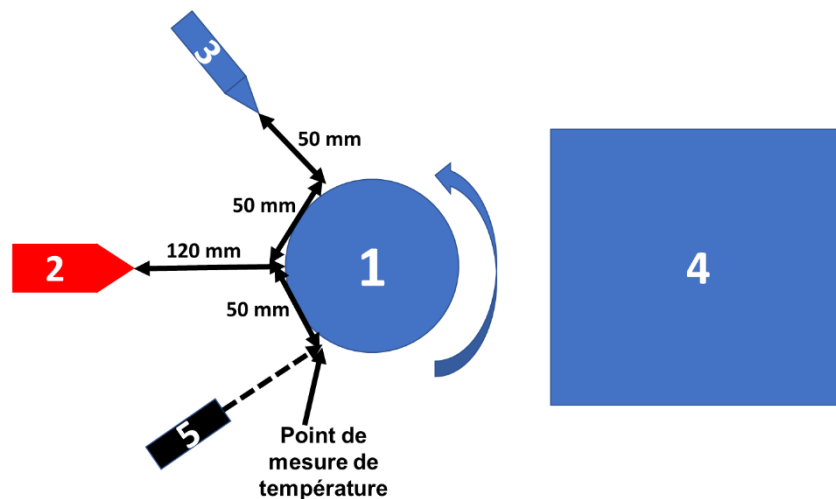


**Figure II-8. Parties inférieure (a) et supérieure (b) du massif P72– 45-15-600.**

#### II.4.2.2. Essai 33-10-500

Les débits d'hydrogène, d'argon et le courant d'arc électrique ont été réduits ( $33 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1} \text{ Ar}$ ,  $10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1} \text{ H}_2$ ,  $500 \text{ A}$ ) afin de diminuer la puissance du plasma et ainsi éviter la fissuration de la céramique par choc thermique. En même temps cette puissance est a priori suffisamment élevée pour permettre la fusion de poudre à base d'alumine [94].

Le système comporte les mêmes éléments que dans l'essai 45-15-600 : 1 - échantillon ; 2 - torche à plasma ; 3 - jet d'air orienté sur la zone de chauffage ; 4 - aspiration d'air ; 5 – caméra thermique. Les distances torche – échantillon et jet d'air – échantillon, ainsi que la vitesse de rotation sont similaires à l'essai précédent. Par contre, le jet d'air est placé cette fois-ci au début du cycle de rotation l'échantillon, juste après son interaction avec le jet de plasma (**Figure II-9**). Ainsi, l'échantillon est refroidi immédiatement après le chauffage par la torche.



**Figure II-9. Vue de dessus du système de chauffage du massif– Essai 33-10-500.**

La vitesse de chauffage obtenue est toujours d'environ  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  et l'échantillon est chauffé jusqu'à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , comme illustré dans le **Tableau II-2**. À cette température, les paramètres pour le jet de plasma sont  $33 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de débit d'argon,  $10 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  de débit d'hydrogène et une intensité imposée de  $500 \text{ A}$ , conduisant à une puissance nette de la torche de  $16,5 \text{ kW}$ . L'échantillon a été maintenu

à ce palier de température pendant 10 minutes. Ensuite, l'échantillon a été refroidi en diminuant la puissance de la torche au même rythme que lors du chauffage, en réduisant le débit d'hydrogène dans un premier temps. Aux alentours de 200 °C, l'échantillon s'est fissuré, révélant un défaut similaire à l'essai précédent (**Figure II-10**).

**Tableau II-2. Séquence de chauffage pour le deuxième essai avec les paramètres 33-10-500.**

Temps (min)	Temperature (°C)	Debit Ar (L·min <sup>-1</sup> )	Debit H <sub>2</sub> (L·min <sup>-1</sup> )	Courant (A)
0	20	33	0	300
5	72	33	0	400
10	110	33	0	500
15	155	33	2	500
20	180	33	4	500
25	230	33	6	500
30	275	33	8	500
35	310	33	10	500
45	310	33	10	500
50	260	33	8	500
55	220	33	6	500
67	200	33	4	500
Fissuration de l'échantillon				

Les tests de préchauffage effectués sur les assemblages en céramique ont révélé une rupture des pièces non pas par choc thermique, mais du fait de la présence de défauts volumineux qui ont probablement été créés au cours de l'étape de séchage de la procédure de fabrication. Malgré tout une procédure a été mise au point. Celle-ci sera utilisée par la suite pour la réalisation des cordons de soudure dans des conditions de préchauffage qui seront appliquées lorsque les pièces seront produites sans défauts. En conséquence, ces tests ont été interrompus jusqu'à ce que des échantillons puissent être fournis sans ce type de défauts.

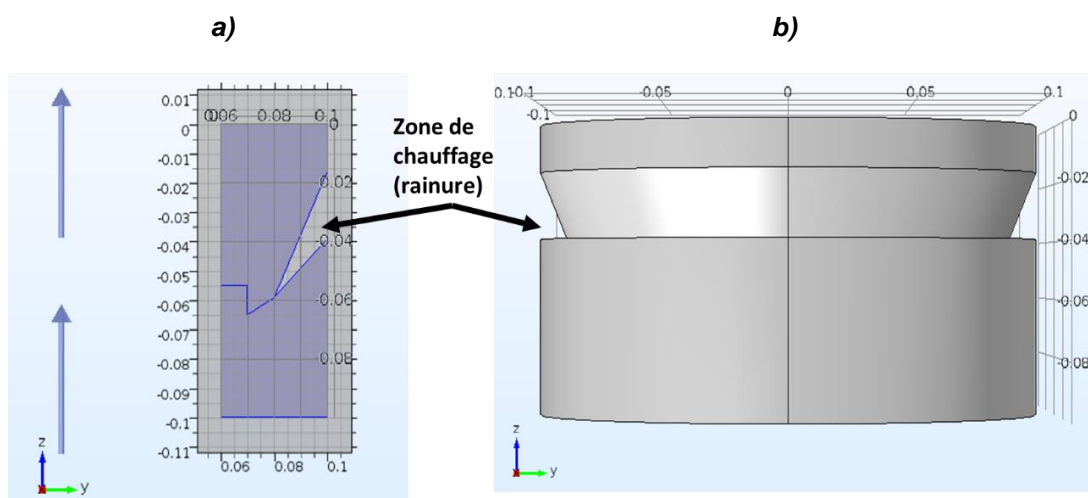


**Figure II-10. Partie supérieure de l'assemblage présentant un défaut de fabrication initiale – essai 33-10-500.**

### II.4.3. Simulation numérique

Un modèle numérique par éléments finis a été mis en place pour simuler le comportement thermomécanique du massif P72 lors du chauffage localisé par la torche à plasma. Cette approche numérique vise à évaluer les gradients de température et de contrainte induits au niveau de l'assemblage lors de cette procédure de préchauffage. Dans le cadre de cette étude, la puissance du plasma et l'échange thermique avec l'air par convection ont été affinés par méthode inverse afin d'obtenir une température maximale de l'échantillon de 300°C au niveau de la zone de soudage après 30 min de chauffe (conformément à l'essai de préchauffage 33-10-500). Ce modèle a été établi à l'aide du code de calcul COMSOL Multiphysics.

L'assemblage céramique 3D a été modélisé en considérant une mise en rotation autour de son axe vertical (**Figure II-11**). Il est chauffé par une torche à plasma, le flux incident de la torche étant modélisé comme une source de chaleur spatialement répartie au niveau de la rainure de l'assemblage.



**Figure II-11. Vues en coupe (a) et volumique (b) de l'assemblage en céramique modélisé.**

### II.4.3.1. Définition du matériau

L'assemblage cylindrique est modélisé en considérant une loi de comportement thermoélastique linéaire isotrope. Les propriétés thermiques et mécaniques du massif P72 intégrées au modèle sont reportées dans le **Tableau II-3**. Les propriétés thermomécaniques présentées ici seront discutées plus en détail au chapitre IV.

**Tableau II-3. Propriétés thermoélastiques du massif P72.**

Propriétés	Valeur
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	2,94
Conductivité thermique (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ) (298 K – 1173 K)	5,72-3,12
Capacité thermique	
Température (K)	Cp (J.g <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
298	769
373	912
473	1019
573	1084
673	1128
773	1160
873	1186
973	1206
1073	1224
1173	1239
Module d'Young (GPa)	150
Coefficient de Poisson	0,2
Coefficient d'expansion thermique moyen (K <sup>-1</sup> )	7,9.10 <sup>-6</sup>

### II.4.3.2. Conditions initiales et aux limites

Dans la partie mécanique des solides déformables, les mouvements de corps rigide de l'assemblage céramique ont été supprimés.

La mise en rotation de l'assemblage autour de son axe vertical a été intégrée en utilisant la fonction « maillage mobile » du logiciel COMSOL Multiphysics. La vitesse de rotation imposée est de 100 tr.min<sup>-1</sup>, ce qui correspond à la valeur mesurée expérimentalement.

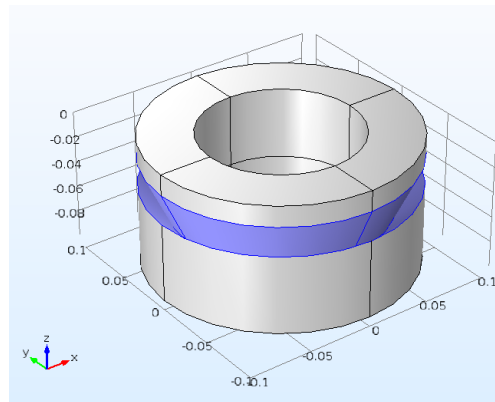
Au niveau thermique, la température initiale est égale à 20°C dans l'ensemble du système.

Le flux de chaleur imposé par la torche à plasma a été imposé au niveau de la zone de soudage (**Figure II-12**) en considérant une distribution gaussienne de la puissance de la torche. La condition aux limites correspondante a été définie d'après l'**Équation 8** :

$$hf(x,y) = p_{\text{plasma}} \left[ \frac{1}{W} \right] \cdot gp1(x) \cdot gp1(y) \quad \text{Équation 8}$$

avec :  $hf(x,y)$  – flux de chaleur distribué dans le plan défini par la zone de soudage ;  
 $p_{\text{plasma}}$  – puissance de la torche ;  
 $gp1(x), gp1(y)$  – fonction gaussienne.

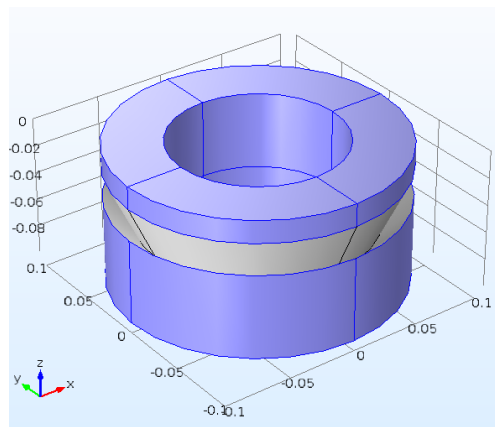
Pour configurer le profil de chauffage, le modèle utilise donc les fonctions d'impulsion gaussienne intégrées ( $gp1$ ), qui imposent que l'intégrale sous la courbe soit égale à l'unité. La position de la gaussienne a été fixée à 0,5656 m du centre de l'échantillon dans la zone de soudage. La puissance de la torche à plasma a été fixée à 1000 W, et celui du rayon de la gaussienne ( $R_g$ ) à 19 mm [103]. Ces valeurs ont été affinées par méthode inverse afin d'obtenir une température maximale dans la zone de soudage de l'ordre de 300°C après un temps de chauffe de 30 min, comme relevé expérimentalement lors de l'essai 33-10-500.



**Figure II-12. Zone soumise au flux de chaleur imposé par la torche à plasma (en bleu).**

En outre, une isolation thermique parfaite a été considérée au niveau de la partie inférieure de l'échantillon en contact avec une plaque réfractaire.

Enfin, un échange par convection forcée avec l'air a été considéré au niveau des zones en **bleu** sur la **Figure II-13**. La valeur du coefficient d'échange par convection est de  $100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  sur la base de données de la littérature [104].

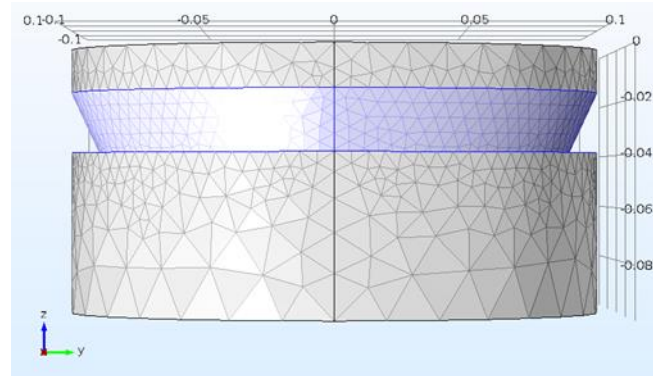


**Figure II-13. Surfaces d'échange par convection forcée avec l'air (en bleu).**



### II.4.3.3. Maillage

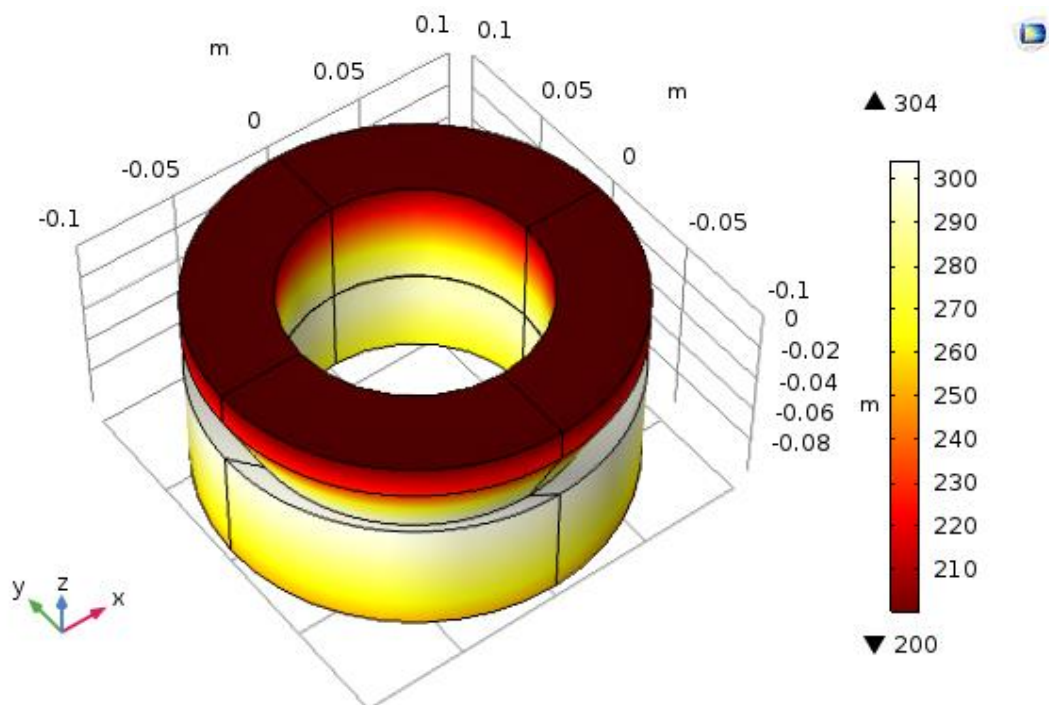
Le maillage choisi pour l'étude est un maillage triangulaire, comme illustré dans la **Figure II-14**. La taille des éléments est variable avec un raffinement du maillage dans la zone de soudage afin de mieux observer les gradients importants de contrainte et de température dans cette zone. Au final, le modèle comporte environ 20°234 éléments.



**Figure II-14. Maillage de l'assemblage en céramique.**

### II.4.3.4. Résultats de l'étude temporelle

La **Figure II-15** présente le champ de température simulé pour l'assemblage en céramique après 30 min de chauffage par la torche à plasma. Une température maximale d'environ 300°C est atteinte au niveau de la zone de soudage. Le gradient thermique observé est préférentiellement vertical, de la zone de chauffe vers la face supérieure où se dissipe la chaleur par convection.

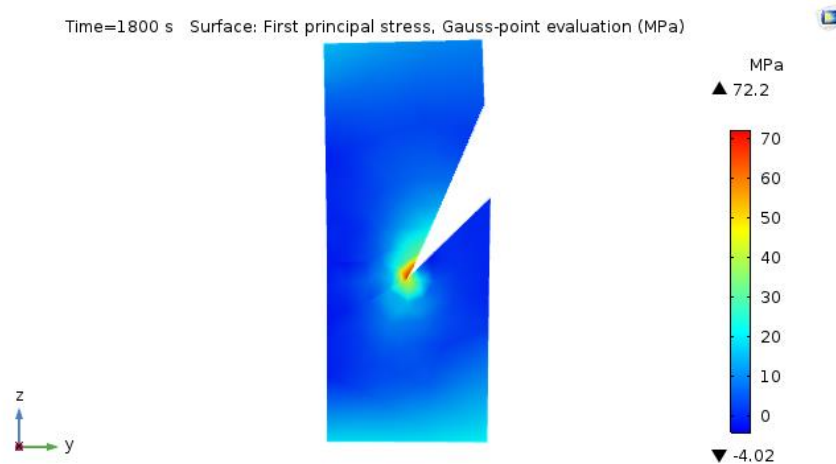


**Figure II-15. Champ de température simulé (en °C) pour l'assemblage en céramique après 30 min de chauffage par la torche à plasma.**

La **Figure II-16** illustre le champ de contraintes générées thermiquement dans l'assemblage à la fin de la phase de préchauffage de 30 min. Ce calcul a été conduit en considérant l'absence de glissement entre les deux parties de l'assemblage. Sur la base de cette hypothèse, cette simulation révèle une zone de concentration de contrainte au niveau de l'intérieur de la zone de soudure,



marquée par l'existence d'un angle vif. Dans ces conditions, la contrainte de traction maximale estimée de 72 MPa est bien inférieure à la résistance à la rupture de 150 MPa pour le massif P72 (valeur mesurée en flexion et présentée dans le chapitre IV.3.2.1). Ces résultats de simulation semblent donc en accord avec l'absence d'endommagement observée lors de l'essai de préchauffage correspondant.



**Figure II-16. Champ de contrainte (contrainte principale) simulé dans l'assemblage en céramique après chauffage par la torche à plasma pendant 30 min.**

En conclusion, un modèle numérique simulant le comportement thermoélastique de l'assemblage en céramique lors de la phase de préchauffage par une torche à plasma a été construit. Ce modèle permet de visualiser les champs de température et de contrainte au sein du socle et du couvercle du surconteneur, et ainsi de repérer les zones critiques de concentration de contrainte. Afin d'affiner davantage ce modèle et d'améliorer sa robustesse, la puissance réelle de la torche à plasma et la vitesse du flux d'air de refroidissement devront être mesurées et introduites dans le modèle. *In fine*, l'outil numérique ainsi développé pourra participer à l'optimisation des conditions de projection (position du flux de la torche à plasma, ajout de flux de refroidissement) et de la géométrie des pièces.

## II.5. Elaboration des dépôts par projection thermique

Le soudage de l'assemblage en céramique par projection thermique vise à l'élaboration d'un dépôt céramique résistant et étanche assurant le rôle de joint entre le socle et le couvercle du surconteneur. Ce dépôt doit donc présenter une bonne adhérence au substrat et un faible taux de porosité lui conférant d'excellentes propriétés thermomécaniques.

A cet effet, quatre poudres de compositions chimiques différentes ont été testées et projetées afin de sélectionner le dépôt qui possèdera les meilleures propriétés thermomécaniques :

- les poudres PO48, PO72 préparées par atomisation séchage. Ce sont des poudres d'aluminosilicate à base de kaolin et de feldspath contenant respectivement 48% et 72% en masse d'alumine ;
- une poudre alumine-verre (POAV), préparée par atomisation-séchage à partir d'un mélange de verre et d'alumine (82% en masse) ;
- et une poudre commerciale alumine-dioxyde de titane (POAT), contenant de l'alumine (87% en masse) et de l'oxyde de titane, fournie par Oerlikon Metco.

Après une présentation des caractéristiques (micro-)structurales et morphologiques des poudres choisies, la procédure de projection thermique utilisée sera décrite.

## II.5.1. Préparation des poudres

### II.5.1.1. Atomisation/séchage des poudres PO48, PO72 et POAV

La microstructure et les propriétés finales des revêtements dépendent fortement des caractéristiques de la poudre initiale, telles que sa composition chimique, sa distribution granulométrique, sa structure cristalline, sa teneur en humidité et sa morphologie (forme, microstructure et présence de porosité) [94]. La morphologie et la distribution granulométrique influent notamment sur les propriétés de transport des poudres du distributeur à l'injecteur et sur la technique d'injection.

Les poudres de départ d'aluminosilicate nécessitent que les particules aient une forme sphérique afin d'avoir une bonne fluidité lors du processus de projection thermique. Par conséquent, un processus d'agglomération est généralement utilisé afin d'obtenir ces caractéristiques.

Le procédé d'atomisation/séchage permet l'agglomération de particules à partir de suspensions. Dans cette étude, la poudre d'alumine-verre a été mélangée dans de l'eau avec un stabilisant (Darvan C), un liant (PVA) et un plastifiant (PEG) jusqu'à l'obtention d'une suspension stable. Les pourcentages massiques de chaque composant du mélange élaboré ici sont résumés dans le **Tableau II-4**.

**Tableau II-4. Réactifs utilisés dans la synthèse de la suspension.**

Composant	% massique
Eau	51,1
PVA (Alcool polyvinylique)	1,4
Poudre	46,7
PEG (Polyéthylène glycol)	0,7
Darvan C - stabilisateur	0,1

L'atomiseur à flux mixte GEA MOBILE MINOR™, utilisé dans cette étude, est présenté dans la **Figure II-17**. La suspension est pulvérisée dans la chambre de séchage de l'atomiseur à l'aide d'une pompe d'alimentation. Le débit de la suspension a été réglé à  $1 \text{ l}\cdot\text{h}^{-1}$ . Les gouttelettes formées sont séchées par un courant d'air chaud avec une température de  $200^\circ\text{C}$  et par le rayonnement des parois de la chambre. Le transfert de masse induit par la vaporisation de l'eau entraîne la formation de granulés séchés. La forme souhaitée des granulés séchés est sphérique. Cependant, si la suspension est trop fluide, les granulés générés seront en forme de beignets, diminuant ainsi l'écoulement à travers le système d'alimentation en poudre lors de la mise en œuvre dans le procédé de projection plasma. Au final, lors de l'étape de séchage par atomisation, la poudre est collectée en deux zones : les particules grossières sont récupérées en aval dans l'atomiseur, tandis que les particules fines sont capturées dans le cyclone.

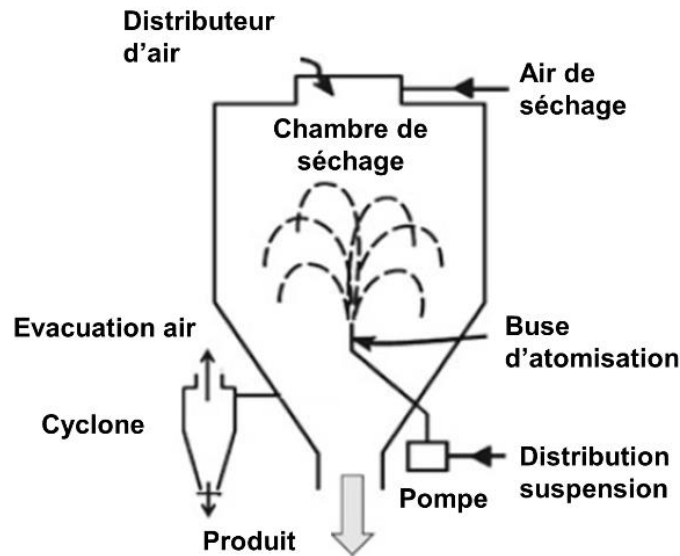


Figure II-17. Représentation schématique de l'atomiseur à flux mixte.

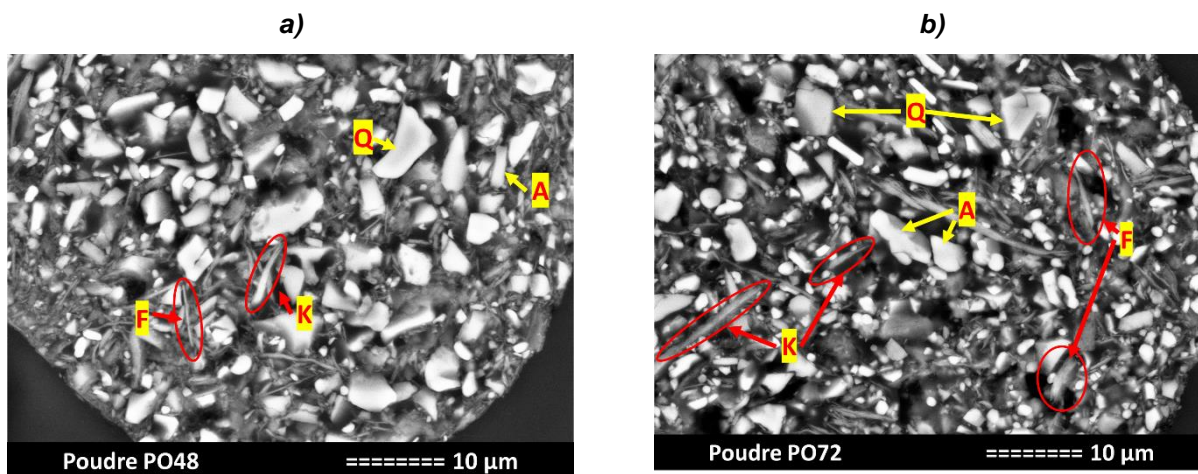
### II.5.1.2. Analyses morphologiques et microstructurales

Les poudres PO48 et PO72 sont constitués des mêmes composés chimiques que les matières premières utilisées pour élaborer les frittés B50 et P72. Ces poudres fournies par IMERYS sont des mélanges des poudres AF307B [105] et PC802B. Les composés et leurs teneurs sont listés dans le **Tableau II-5**.

Tableau II-5. Composants chimiques des poudres PO48 et PO72.

Poudres	Composants chimiques (% massique)			
	Alumine	Kaolinite	Feldspath	Quartz
PO48	29	40	17	14
PO72	61	23	14	2

Comme on peut le voir sur la **Figure II-18**, les particules agglomérées et séchées par atomisation de la poudre PO48 sont formées de grains d'alumine allongés d'environ 3  $\mu\text{m}$  de longueur, de grains de quartz d'environ 10  $\mu\text{m}$ , de kaolinite de forme fibreuse d'environ 10  $\mu\text{m}$  de longueur et de plaquettes de feldspath d'environ 5  $\mu\text{m}$ .

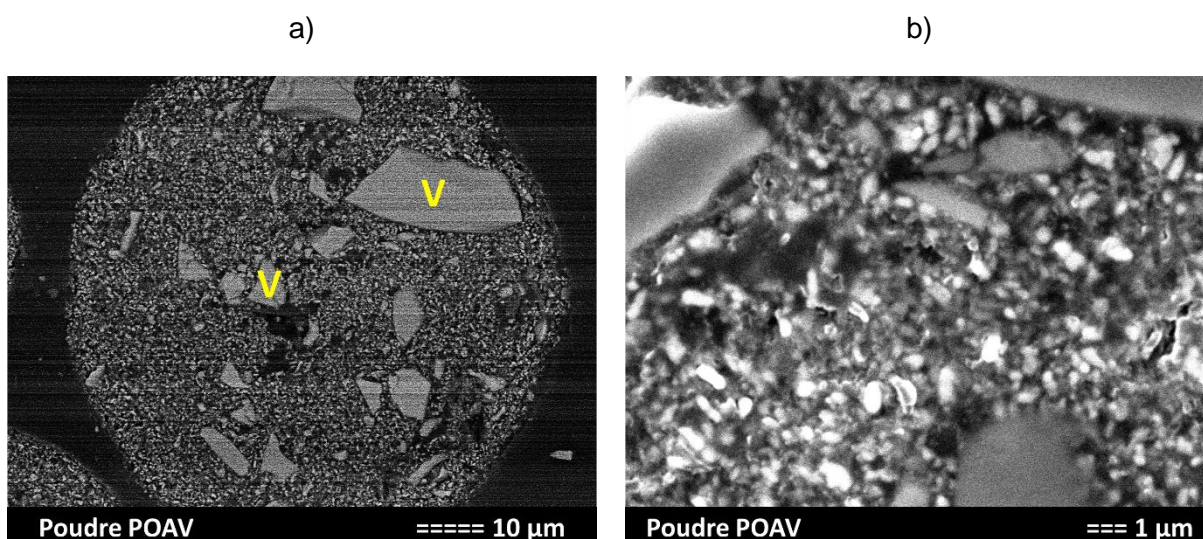


**Figure II-18. Micrographie électronique (en électrons rétrodiffusés) d'une particule sectionnée de :**  
**a) poudre PO48 et b) poudre PO72 (A - alumine- $\alpha$ , Q - quartz- $\alpha$ , F - feldspath, K - kaolin)**

La poudre POAV est constituée de particules de verre sodocalcique micrométriques entourées de particules d'alumine submicroniques de 500 nm (poudre d'alumine fournie par la société ALTEO code P172LSB [106]), comme illustré sur la **Figure II-19a**. La taille des grains de corindon est d'environ 400 nm, tandis que la taille des particules de verre varie de 5 à 30  $\mu\text{m}$  (**Figure II-19**). Les teneurs sont respectivement de 85% en masse d'alumine et 15% en masse de verre. La composition chimique du verre sodocalcique utilisé a été déterminée par analyse XRF. Le pourcentage en masse de chaque oxyde est illustré dans le **Tableau II-6**.

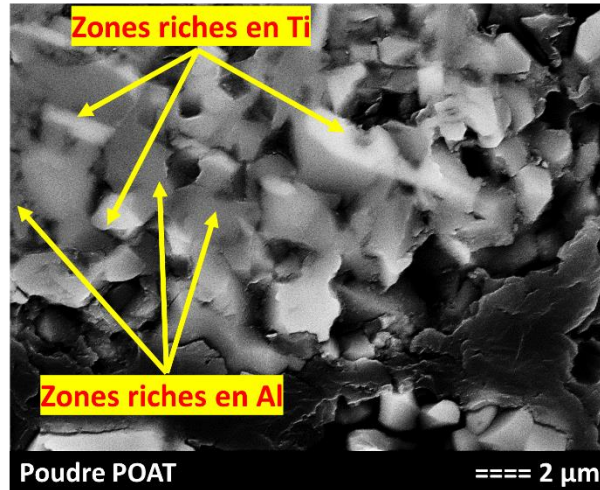
**Tableau II-6. Composition chimique du verre sodocalcique utilisée dans la poudre POAV.**

Composante	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	NiO	ZnO
%m	70,433	12,641	11,267	0,560	0,550	4,424	0,092	0,032



**Figure II-19. Micrographies par MEB (électrons secondaires) représentatives du mélange de poudre POAV : a) à faible grossissement (x2000); b) à fort grossissement (x10000). V - particules de verre broyés.**

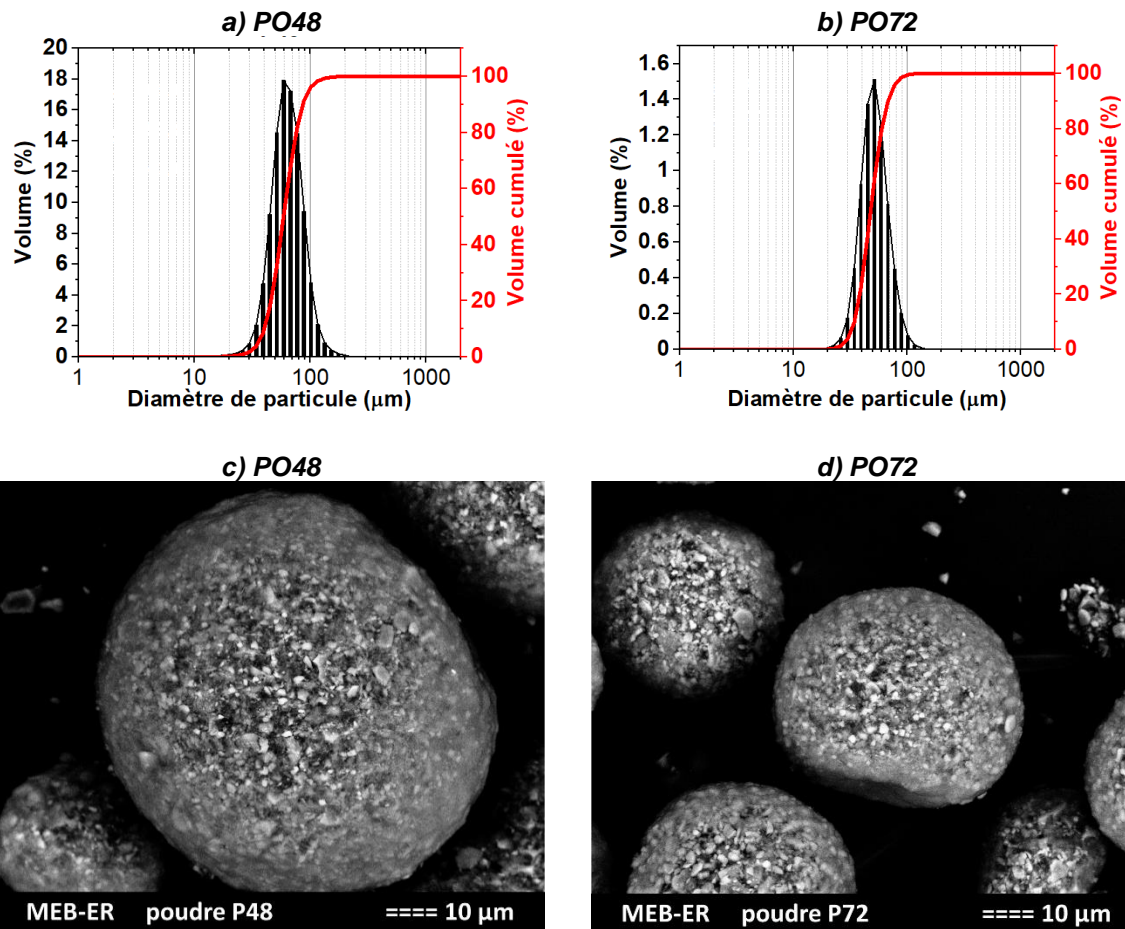
La poudre POAT est composée de 83% d'alumine, 7% de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  et 6% de  $\text{TiO}_2$  (en masse). La présence de titanate d'aluminium est liée au fait que le mélange corindon-dioxyde de titane a subi un traitement thermique, sous air, à  $1000^\circ\text{C}$ , appliqué par le fournisseur Oerlikon Metco (Metco 6221 [107]). Par conséquent, comme on peut le voir sur les images MEB, la microstructure de la poudre POAT révèle des zones riches en titanate d'aluminium (zones claires) au milieu de particules d'alumine (zones sombres).



**Figure II-20. Micrographies électroniques (en électrons rétrodiffusés) de la poudre POAT.**

Les distributions granulométriques des différentes poudres ont été mesurées à l'aide du granulomètre laser (HORIBA LA950-V2). Les distributions granulométriques des poudres PO48 et P72 sont présentées aux **Figure II-21** a et b. La taille moyenne des particules, répertoriée dans le **Tableau II-7**, est de  $61,85\ \mu\text{m}$  pour PO48 et  $49,81\ \mu\text{m}$  pour P072. Les particules ont une forme sphérique, adaptée à la projection plasma (**Figure II-21** c et d).



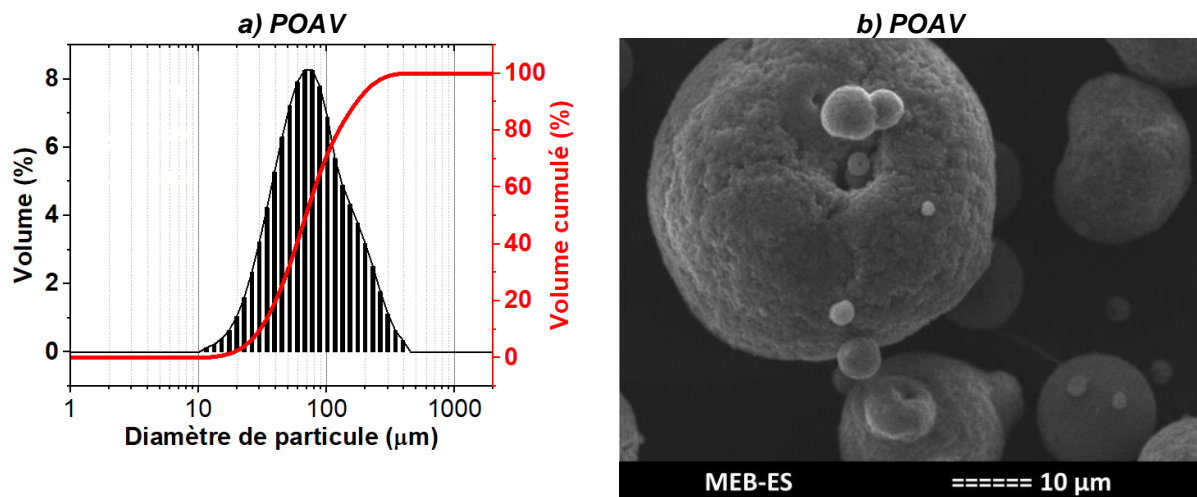


**Figure II-21. Distributions granulométriques (en volume) des poudres a) PO48 et b) PO72, et micrographies électroniques (en électrons rétrodiffusés) des agglomérats c) PO48 et d) PO72.**

**Tableau II-7. Diamètre moyen des particules des poudres à projeter.**

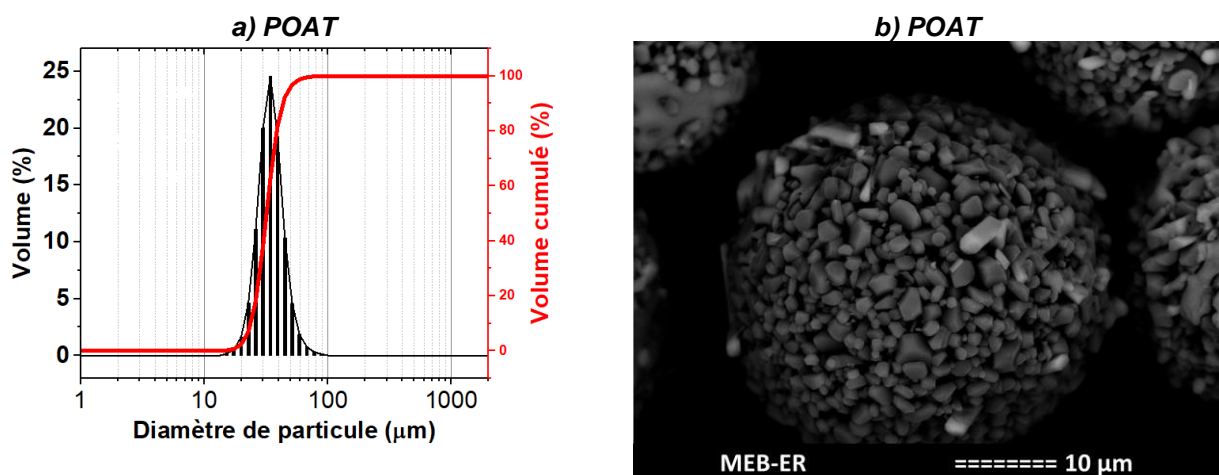
Poudre	PO48	PO72	POAT	POAV
Diamètre moyen (μm)	61,85	49,81	33,06	86,86

Le plus grand diamètre des particules dans la poudre POAV, illustré dans la **Figure II-22a** et le **Tableau II-7** par rapport aux autres poudres, peut avoir été causé par les grosses particules de verre (plus de 10 μm de diamètre) qui n'ont pas été suffisamment broyées, et qui se sont agglomérées lors de l'atomisation (comme illustré à la **Figure II-22b**). La taille moyenne des particules est de 86,86 μm en volume. Certaines particules ont une forme thorique (**Figure II-22b**), probablement due au fait que la suspension était trop fluide lors du processus d'atomisation.



**Figure II-22. a) Distribution granulométrique de la poudre POAV et b) micrographie électronique (en électrons secondaires) d'une particule correspondante.**

La poudre POAT possède une distribution granulométrique étroite (**Figure II-23a**). Ces particules sont sphériques (**Figure II-23b**), avec un diamètre moyen de 33,06 μm.



**Figure II-23. a) Distribution granulométrique et b) micrographie électronique (en électrons secondaires) d'une particule agglomérée de la poudre POAT.**

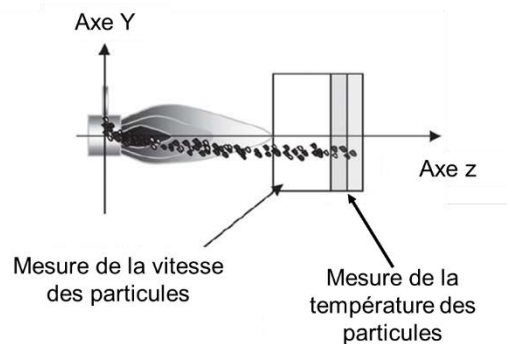
La masse volumique de chaque poudre a été déterminée par pycnométrie à gaz à l'aide du pycnomètre à hélium AccuPyc 1340, fourni par Micrometrics (3 mesures pour chaque échantillon). La masse volumique des poudres diminue avec l'augmentation de la teneur en silice et en verre (**Tableau II-8**). Pour la poudre POAT, le traitement thermique avant la projection a conduit à une légère densification de la poudre au sein des agglomérats. Cette différence de densité détermine l'ajustement du débit de gaz vecteur afin de garantir que l'angle d'injection obtenu entre le jet de particules et le jet de plasma est d'au plus 4°, comme décrit au paragraphe **II.3**.

**Tableau II-8. Masses volumiques des poudres mesurées par pycnométrie à l'hélium.**

Poudre	PO48	PO72	POAV	POAT
Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	2,8484 ± 0,0025	3,2059 ± 0,002	3,3141 ± 0,0022	3,9885 ± 0,0004

### II.5.1.3. Mesures de la vitesse et de la température des particules lors de la projection thermique

La vitesse et la température des particules ont été mesurées à l'aide du système de détection Spray Watch® [108] 4S fourni par Oseir Ltd. La vitesse des particules est mesurée par la méthode du temps de vol tandis que la température est mesurée par la pyrométrie bichromatique. Pour la détermination de la vitesse, les particules traversent la première zone de mesure (**Figure II-24**) et sont détectées par leurs luminosités. Les particules en vol créent des traces qui sont représentées en pixels sur l'écran. Le nombre de pixels donne la distance entre le début et la fin de chaque trace. La vitesse de la particule est en outre déterminée par le temps de vol et la longueur de chaque trace [109]. Le pyromètre bichromatique mesure la température d'un corps par le rapport de deux luminances spectrales à longueurs d'onde proches l'une de l'autre dans le domaine infrarouge [110].



**Figure II-24. Schématisation des mesures de vitesse et température de particules dans le système Spray Watch [109].**

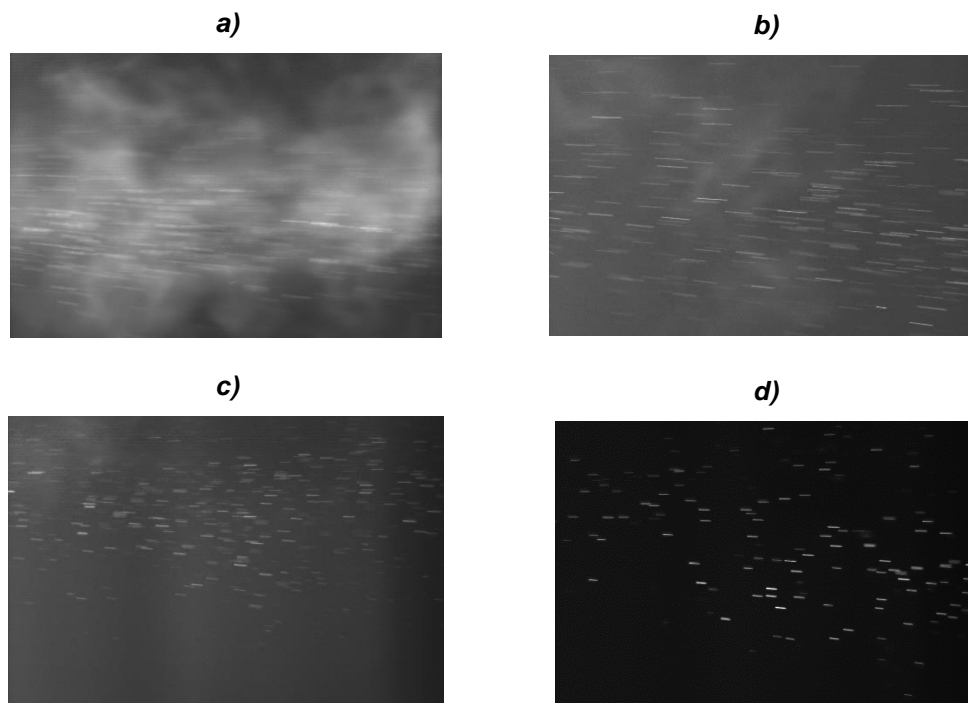
Les paramètres du système Spray Watch sont présentés dans le **Tableau II-9**. Les paramètres plasma étaient de 33 L.min<sup>-1</sup> Ar, 10 L.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> et 500 A et le débit de poudre était de 20 g.min<sup>-1</sup>. Le débit de la poudre est beaucoup plus faible dans cette mesure par rapport à celui utilisé dans la fabrication des dépôts afin d'isoler les particules pour le système de détection du SprayWatch. La caméra CCD Spray Watch placée perpendiculairement au flux de poudre a mesuré la température et la vitesse des particules à une distance de 100 mm de la sortie de buse de la torche afin d'effectuer les mesures à la position des substrats en condition de tir telles que présentée au chapitre **II.5.3**. La mesure a commencé 10 secondes après le démarrage du distributeur de poudre afin d'avoir un débit de poudre stabilisé.



**Tableau II-9. Conditions de mesure du système Spray Watch.**

Paramètre	Valeur
Résolution, pixels	640 x 480
Distance de focus, mm	300
Temps d'exposition, $\mu\text{s}$	10
Temps de mesure, s	10

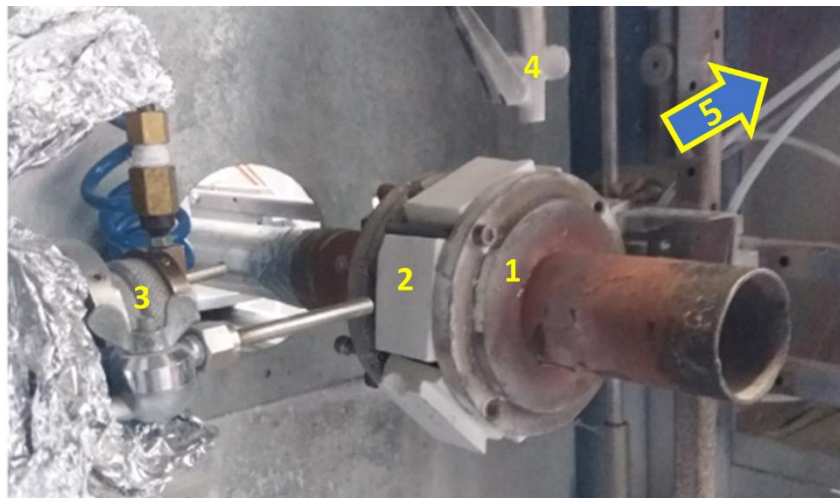
Les images types obtenues avec la caméra CCD du système SprayWatch® sont illustrées sur la **Figure II-25**. Les poudres d'alumine-silice (PO48 et PO72 - **Figure II-25a,b**) et la poudre d'alumine-verre (POAV-**Figure II-25c**) présentent une désintégration des particules sous forme de nuages visibles au niveau du flux de particules projetées. Cela peut être dû à l'absence de post-frittage de ces poudres après la procédure d'atomisation-séchage combinée à la différence de masse volumique entre le corindon et les autres composants (quartz- $\alpha = 2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [111], alumine- $\alpha = 3.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [112], kaolin =  $2.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [113], feldspath =  $2.56 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [114]). Ceci peut conduire à l'expulsion des particules les moins lourdes du jet de plasma (comme décrit dans le sous-chapitre **II.3**). La présence de ces nuages empêche les mesures de vitesse et température pour ces poudres (PO48, PO72 et POAV). A contrario, pour la poudre POAT (**Figure II-25d**), une étape de post-frittage étant appliquée après l'atomisation, les mesures de vitesse et de température en vol ont été possibles. La vitesse ainsi mesurée est de  $285\pm 10 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , et une température moyenne de  $2270\pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$  à une distance de la torche de 100 mm.



**Figure II-25. Images de caméra CCD des particules en vol obtenues avec le système SprayWatch® pour les poudres : a) PO48, b) PO72, c) POAV, d) POAT.**

### II.5.2. Montage expérimental

Dans la mesure où les pièces céramiques modèles n'ont pu être produites, une méthode alternative de dépôt a été mise en œuvre tout en essayant d'être au plus près des conditions de formation du joint de scellement. A cet effet, le substrat utilisé est un échantillon P72 coupé aux dimensions suivantes : 60 mm X 30 mm X 10 mm. Il a été choisi de travailler sur des substrats découpés dans la masse des échantillons modèles fournis. Afin d'obtenir une meilleure uniformité thermique et un meilleur contrôle de la vitesse de chauffage, la torche est statique et les échantillons sont fixés sur un support cylindrique qui est animé d'un mouvement de rotation du support devant la torche, pendant la procédure de projection thermique. Des buses à air sont placées autour du support cylindrique afin de réduire le choc thermique causé par le chauffage rapide avec la torche à plasma (Figure II-26).



**Figure II-26. Montage de projection avec le support cylindrique utilisé : 1 - support en rotation, 2 - substrat de projection, 3 - torche à plasma, 4 - buses à air, 5 - aspiration de gaz.**

### II.5.3. Paramètres de projection

La procédure de préchauffage / refroidissement appliquée ici est celle définie lors du deuxième essai de préchauffage (*i.e.* **Essai 33-10-500**). Le **Tableau II-10** résume les paramètres de projection appliqués. Seul le débit du gaz porteur de poudre varie et est adapté en fonction des caractéristiques de la poudre projetée. En effet, du fait que les poudres présentent des densités différentes, elles pénètrent différemment dans le jet de plasma du fait de leur quantité de mouvement variable. Pour un flux de gaz porteur donné, les particules plus légères ont tendance à être expulsées du jet tandis que les plus denses le traversent plus facilement. Dans les deux cas, cela représente un faible rendement de projection et le revêtement contiendra plus de particules non fondues. Par conséquent, le débit de gaz porteur est ajusté afin d'obtenir une meilleure fusion des particules et de meilleurs rendements de projection.

**Tableau II-10. Paramètres de projection utilisés.**

Paramètre		Valeur
Distance torche-échantillon (mm)		120
Diamètre de la tuyère de la torche (mm)		6,0
Diamètre de l'injecteur (mm)		1,8
Vitesse de rotation du porte-échantillons (tr·min <sup>-1</sup> )		100
Débit de poudre (kg·h <sup>-1</sup> )		1
Débit gaz porteur - Ar (L·min <sup>-1</sup> )	PO48	3,9
	PO72	3,7
	POAV	3,5
	POAT	3,0
Débit Ar (L·min <sup>-1</sup> )		33
Débit H <sub>2</sub> (L·min <sup>-1</sup> )		10
Courant (A)		500
Voltage (V)		63
Puissance brute (kW)		32
Puissance nette (kW)		16,5

#### II.5.4. Procédure de projection

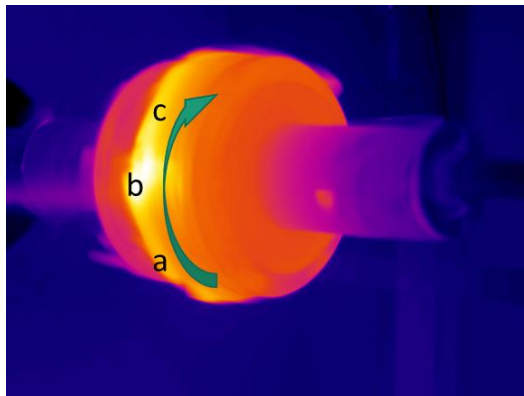
La procédure d'élaboration des cordons est divisée en 3 étapes successives :

**1. Préchauffage.** La procédure de préchauffage a été contrôlée en augmentant progressivement, dans un premier temps, l'intensité du courant d'arc imposé au niveau de la torche, puis le débit d'hydrogène. À partir de 33 L·min<sup>-1</sup> de débit d'Ar, 0 L·min<sup>-1</sup> de débit d'H<sub>2</sub> et 300 A, l'intensité du courant d'arc a été augmenté par incréments de 20 A toutes les 10 secondes jusqu'à atteindre 500 A. Ensuite, le débit d'hydrogène a été augmenté par incréments de 0,2 L·min<sup>-1</sup> toutes les 10 secondes jusqu'à 10 L·min<sup>-1</sup>. Le préchauffage des substrats permet de réduire les chocs thermiques qui pourraient être induits au moment de la projection de poudre. Lors de la pulvérisation, le substrat reçoit de la chaleur du plasma mais aussi des particules fondues et de ce fait, la chaleur excessive de ces dernières pourrait induire un choc thermique dans le substrat céramique.

**2. Projection.** Afin de limiter les chocs thermiques au niveau du substrat en céramique, la puissance de la torche est réduite en utilisant les paramètres suivants : 33 L·min<sup>-1</sup> de débit d'Ar, 10 L·min<sup>-1</sup> d'H<sub>2</sub>, et une intensité de courant d'arc de 500 A pour une tension de 63 V. La phase de projection dure environ 10 minutes.

**3. Refroidissement.** Le refroidissement des échantillons a été réalisé en réduisant progressivement le débit d'hydrogène et le courant avec les mêmes incréments que lors de la phase de préchauffage.

Au cours de la procédure de projection, la mesure du champ de température au niveau de l'échantillon a été réalisée avec une caméra infrarouge FLIR SC645. Le traitement des données a été effectué à l'aide du logiciel Thermacam Researcher, fournit par Instrumart. Etant donné que les échantillons sont en rotation devant la torche à plasma, ils ne sont pas toujours exposés à la source de chaleur et, par conséquent, la température de chaque échantillon varie au cours du cycle de rotation. Ainsi, la température a été relevée dans trois zones différentes par rapport au point chaud créé par la torche à plasma : avant le point chaud (a), au niveau du point chaud (b), après le point chaud (c). Les positions de ces points sont repérées sur la **Figure II-27**.



**Figure II-27.** Image par caméra infrarouge des échantillons en rotation, avec indication du sens de rotation et des zones de mesure de la température : a - avant l'impact du plasma, b - au niveau de l'impact du plasma, c - après l'impact du plasma.

Le **Tableau II-11** regroupe les températures mesurées lors de l'étape de projection, ainsi que les rendements de projection obtenus. Les rendements de projection pour les poudres PO48 et PO72 sont faibles, de l'ordre de 30%. Cela est lié au rebond des particules induit par les particules de kaolinite hydratées non fondues. Ce comportement est également suggéré par les températures basses au niveau du revêtement au cours de la projection.

Le même phénomène aurait pu se produire avec la poudre POAV où le verre et les particules d'alumine ont des masses volumiques très différentes. Toutefois, dans ce cas, la teneur plus élevée en alumine (d'environ 85% en masse) combinée à la présence de seulement deux composants (alumine et verre) conduit à ce que la poudre soit chimiquement et structuralement plus homogène. Au final, le rendement de projection est doublé, et la température moyenne du revêtement est également accrue.

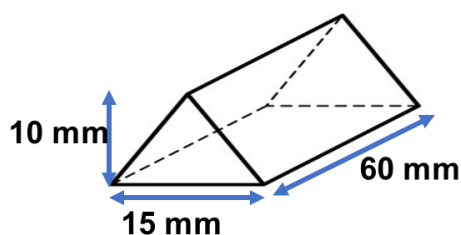
La projection de la poudre POAT présente le rendement le plus élevé, ce qui peut s'expliquer en partie par l'étape de post-frittage des agglomérats obtenus par atomisation-séchage.

**Tableau II-11. Températures lors de l'étape de projection et rendement de projection pour les quatre compositions.**

Poudre	Température (°C)			Rendement de projection (%)
	Avant impact plasma	Impact plasma	Après impact plasma	
PO48	308 ± 20	514 ± 71	337 ± 43	30
PO72	319 ± 31	520 ± 61	357 ± 18	30
POAV	418 ± 16	547 ± 54	513 ± 23	60
POAT	431 ± 10	653 ± 23	522 ± 26	80

### II.5.5. Cordons obtenus par projection plasma

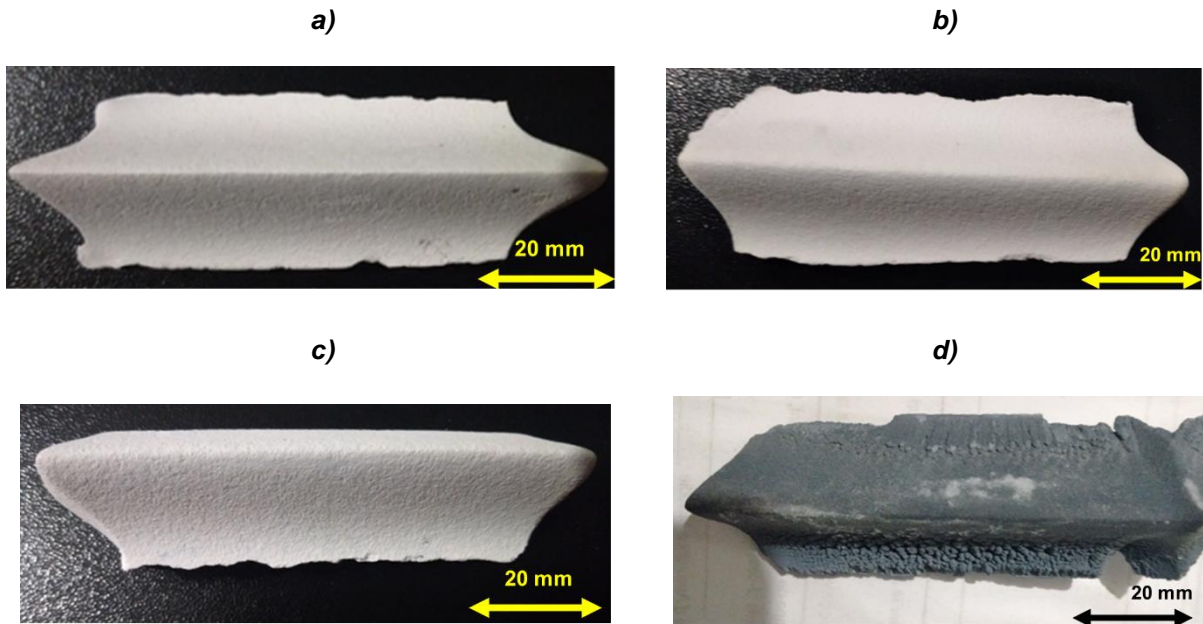
La forme des cordons est celle d'un prisme triangulaire, tel que présenté sur la **Figure II-28** avec les dimensions suivantes : 60 mm de longueur, 15 mm de largeur et 10 mm de hauteur.



**Figure II-28. La forme et les dimensions des échantillons obtenus par projection plasma.**

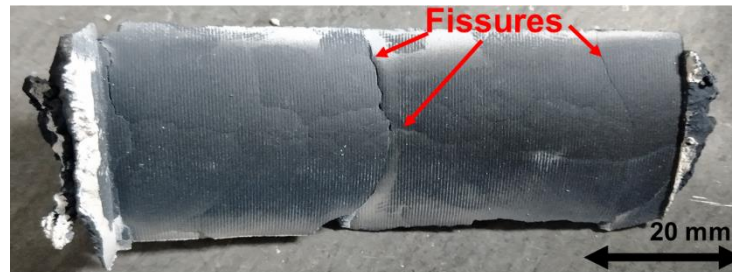
Les échantillons obtenus après la procédure de projection thermique sont présentés sur la **Figure II-29**. Les dénominations en tant que cordons sont les suivantes : PP48 - projection de poudre avec 48% d'alumine, PP72 - projection de poudre avec 72% d'alumine, PPAV - projection de poudre avec 85% d'alumine et de verre, PPAT - projection de poudre à 87% d'alumine et de dioxyde de titane.

Les échantillons à base de silice et d'alumine sont blancs. L'échantillon PPAT est noir du fait de la présence d'espèces non-stœchiométriques d'oxydes de titane formées par la perte d'oxygène lors de la projection de  $TiO_2$ . Les échantillons PP48, PP72 et PPAV présentent aucune fissure macroscopique en surface ou au niveau de l'interface avec le substrat.



**Figure II-29. Dépôts obtenus par projection thermique (vue de dessus) :**  
**a) PP48 ; b) PP72 ; c) PPAV ; d) PPAT.**

Plusieurs fissures ont été observées au niveau du dépôt PPAT (Figure II-30), à la fois en surface et à l'interface avec le substrat. Ces défauts peuvent avoir été provoqués par la dilatation thermique anisotrope du titanate d'aluminium présent dans la poudre de départ. Le comportement en dilatation de cette phase sera discuté au chapitre IV.3.6.2.



**Figure II-30. Fissures dans le revêtement PPAT sur la zone liée au substrat.**

### II.5.6. Assemblage par projection plasma d'échantillons cylindriques sectionnés

La procédure de scellement des assemblages représentatif de la zone de soudage du suconteneur en une seule pièce n'est pas aisée étant donné les défauts intrinsèques macroscopiques présents en volume, illustrés dans les sous-chapitres II.4.2.1 et II.4.2.2. Toutefois, par découpage de la pièce d'origine en élément plus petit, la fabrication de revêtements épais sur une portion a été possible dans cette étude sans induire de fissuration au niveau des échantillons. Le traitement de la forme réelle de l'assemblage est important car la géométrie diffère fortement des pièces testées précédemment : par l'épaisseur variable selon la zone, l'angle d'incidence du plasma et/ou du jet de poudre, la dimension plus importante. Ceci entraîne un comportement thermomécanique, un rendement de projection, une distribution de températures très différents. La poudre utilisée dans ce cas était uniquement POAT en raison du rendement élevé obtenu dans la fabrication du revêtement PPAT, par rapport aux autres échantillons.

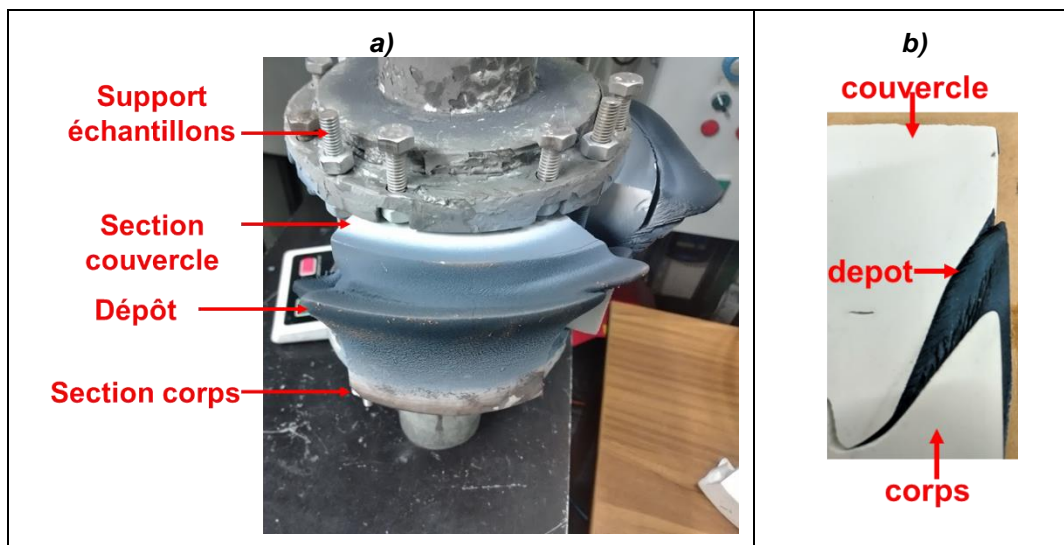


Ainsi, un essai préliminaire de scellement de substrats de forme cylindrique a été conduit. A cet effet, un assemblage cylindrique a été sectionné en 4 parties et placé sur un support qui tourne devant la torche à plasma (comme on peut le voir sur la **Figure II-31**).



**Figure II-31. Essai préliminaire de scellement par projection thermique de pièces cylindriques.**

Les paramètres et la procédure de projection sont les mêmes que ceux décrits au chapitre **II.5.3**. L'axe du jet plasma est orienté vers le centre de la rainure. Les matériaux scellés obtenus sont illustrés sur la **Figure II-32**. L'échantillon présente une décohésion partielle du revêtement à l'interface avec le substrat, mais la section transversale de l'échantillon révèle une microstructure colonnaire des revêtements sur les côtés des parois de la rainure et une forme colonnaire continue au centre. Cette microstructure conduit à une résistance mécanique très faible de ce revêtement. La formation de cette microstructure colonnaire peut être liée au fait que les particules en vol peuvent avoir été déviées par le substrat incliné et ont donc rebondi hors de la rainure. Une autre raison peut être le fait que, pendant la procédure, la torche est statique et qu'ainsi seul le milieu de la rainure est dense. Une solution possible à ce problème peut être l'augmentation du débit de poudre et de la puissance de la torche pour augmenter le débit de particules fondues, ou l'introduction d'un balayage avec la torche entre les bords de la rainure pour couvrir toute la zone.



**Figure II-32. Échantillons après la procédure de scellement avec la poudre POAT : a) échantillons entiers b) section transversale de l'échantillon scellé.**

## II.6. Conclusions

Les essais de préchauffage d'assemblages céramiques d'aluminosilicate par projection plasma se sont révélés délicats du fait de la présence de défauts macroscopiques (porosité importante) au cœur de l'échantillon. Ces défauts induits lors du procédé de fabrication des pièces céramiques massives agissent comme des points de départ pour la propagation des fissures. Diminuer la puissance de la torche et changer la position du jet d'air de refroidissement pour que l'échantillon soit refroidi immédiatement après son exposition au jet de plasma a eu un impact positif : l'échantillon a résisté 10 minutes aux paramètres utilisés pour les conditions de projection (Ar: 33 L·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> 10 L·min<sup>-1</sup>, courant: 500 A). Lors de la procédure de refroidissement, l'échantillon s'est fissuré, révélant un pore volumineux formé pendant l'étape de fabrication par coulage de l'assemblage.

Une simulation numérique de cette phase de préchauffage a été mise en œuvre à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Le modèle thermoélastique construit constitue une première brique de la simulation de ce processus, qui doit être enrichi en mesurant notamment le flux thermique réel du plasma et l'échange de chaleur avec le milieu environnant afin de renforcer sa robustesse.

Une procédure de projection thermique de poudres à base d'alumine a également été mise en œuvre afin d'étudier les propriétés de revêtements épais qui pourraient être des matériaux d'étanchéité potentiels pour le surconteneur. Trois de ces poudres PO48, PO72 et POAV ont été atomisées, tandis que POAT a été atomisée et frittée avant les essais de projection. Les paramètres de projection étaient les suivants : Ar - 33 L·min<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub> - 10 L·min<sup>-1</sup>, courant - 500 A. Ces conditions ont été choisies car elles semblaient être celles auxquelles l'assemblage céramique avait le mieux résisté pendant les essais de préchauffage. La projection de poudres d'aluminosilicate avait révélé une désintégration des poudres due à la différence de masse volumique entre l'alumine et les autres composants. L'efficacité de dépôt la plus élevée a été enregistrée pour les poudres POAT qui peuvent être associées au fait qu'elles avaient été frittées avant la projection. Cependant, des fissures importantes semblent s'être formées dans ces revêtements qui peuvent être attribuées à l'anisotropie de dilatation thermique du titanate d'aluminium.

Dans le chapitre suivant, des investigations complémentaires seront menées sur la microstructure (observations MEB, mesures de porosité) et la composition chimique (par analyses XRD et XRF) des échantillons suivants :

- -les massifs B50 (50% en masse d'alumine) et P72 (72% en masse d'alumine) afin d'analyser la composition chimique de ces deux matériaux obtenus en appliquant le même cycle thermique. Une attention particulière sera portée sur la porosité et les microfissures au sein de l'échantillon le plus riche en silice (B50).
- -les dépôts PP48 et PP72 obtenus à partir de la même poudre, mais avec des ratios d'alumine différents. Dans ce cas, l'étude se concentrera sur la corrélation du taux de porosité à leurs rendements de pulvérisation.
- -l'échantillon PPAV alumine-verre où il sera discuté l'influence des particules de verre sodocalcique sur l'adhérence entre les lamelles.
- -le revêtement PPAT où il sera discuté la cause des fissures visibles présentes dans l'échantillon ainsi que la corrélation entre la microstructure et le haut rendement de projection.









## Partie III. Caractérisation de la composition et de la microstructure

---

### III.1. Introduction

Ce chapitre se concentre sur l'étude de la microstructure et sur la détermination de la composition en phases des céramiques massives constituant les pièces d'assemblage du surconteneur (B50 et P72) et également des dépôts susceptibles d'être projetés pour constituer le scellement étanche du surconteneur (PP48, PP72, PPAV et PPAT).

Dans un premier temps, une présentation des moyens de caractérisations microstructurales sera effectuée afin de définir les paramètres nécessaires à l'interprétation des résultats.

Dans un deuxième temps, les résultats et l'interprétation des analyses seront présentés pour les frittés et les dépôts. Une comparaison des résultats obtenus pour chaque nuance sera systématiquement effectuée et viendra consolider les discussions proposées.

Enfin, la conclusion rassemblera les points importants afin d'expliquer et de relier les différences de microstructure de ces matériaux avec leurs phases constitutives, et permettra de mieux appréhender les phénomènes mis en évidence dans l'étude thermomécanique qui sera présentée dans le chapitre suivant.

### III.2. Techniques de caractérisations microstructurales

Ce paragraphe synthétise les différentes techniques expérimentales utilisées et les paramètres associés nécessaire à l'analyse des microstructures des divers matériaux.

#### III.2.1. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction a été effectuée sur des poudres broyées qui ont ensuite été tamisées à travers un tamis ayant une taille de maille de 40  $\mu\text{m}$ . L'appareil utilisé est un Bruker D8 Advance<sup>®</sup> et les paramètres d'analyse sont les suivants : utilisation d'une anode en cuivre à deux rayonnements  $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1,5406$  et  $\text{CuK}_{\alpha 2} = 1,54439$  avec une tension cathodique de 40 kV, plage angulaire entre 10 et 70  $^\circ$ , pas angulaire de 0,02  $^\circ$  et temps d'acquisition de 1,1 s / pas.

Les phases cristallines ont été identifiées grâce au logiciel HighScore Plus par Malvern Panalytical<sup>®</sup>. On notera que les phases susceptibles d'être détectées pour notre étude et leurs références correspondantes sont précisées dans le **Tableau III-1**.

Afin de déterminer la proportion de phases dans les matériaux frittés et dans les échantillons obtenus par projection thermique, un raffinement de type Rietveld a également été effectué à l'aide du logiciel Highscore Plus. Les étapes de cette méthode sont les suivantes :

1. Suppression de la contribution du rayonnement de la raie  $k_{\alpha 2}$ ,
2. Définition du fond du diffractogramme,
3. Identification des pics,
4. Attribution des pics à la fiche de référence correspondante de chaque composant chimique du diffractogramme analysé. Pour les analyses DRX de cette étude, les fichiers de référence sont indiqués dans le **Tableau III-1**.

**Tableau III-1. Références utilisées dans l'identification des phases cristallines et leur désignation.**

Phase	Références HighScore Plus
Corindon	96-900-9679 [115]
Quartz- $\alpha$	96-900-9667 [116]
Mullite	96-900-1568 [117]
Alumine- $\gamma$	96-101-0462 [118]
Titanate d'aluminium	96-101-0061 [119]
Indialite	96-900-3099 [120]
Albite	96-900-9664[121]
Spinnelle magnésien	96-901-0347[122]

5. Conversion du diagramme en phases,
6. Ajustement du diagramme de diffraction par la méthode de Rietveld.

### III.2.1.1. Principe de la méthode de Rietveld

L'objectif de la méthode de Rietveld est de calculer le diagramme de diffraction d'une poudre analysée à l'aide de paramètres affinables et de diminuer la somme pondérée entre les motifs observé et calculé par la méthode des moindres carrés. Le principe de l'analyse de Rietveld est basé sur l'équation suivante [123]:

$$y_{ic} = y_{ib} + \sum_p \sum_{k=k_1^p}^{k_2^p} G_{ik}^p \cdot I_k \quad \text{Équation 9}$$

où,  $y_{ic}$  est l'intensité nette du pic et  $y_{ib}$  est l'intensité de fond de l'échantillon.  $G_{ik}$  est une fonction normalisée de profil de pic,  $I_k$  est l'intensité de la  $k$ -ème réflexion de Bragg,  $k_1 \dots k_z$  sont les réflexions de l'intensité contributive au point  $i$ , et l'exposant  $p$  représente les phases possibles présentes dans l'échantillon.

$I_k$  peut-être exprimée comme suit[123]:

$$I_k = S \cdot M_k \cdot L_k \cdot |F_k|^2 \cdot P_k \cdot A_k \cdot E_k, \quad \text{Équation 10}$$

où  $S$  est le facteur d'échelle,  $M_k$  est la multiplicité,  $L_k$  est le facteur de polarisation de Lorentz et  $F_k$  représente le facteur de structure défini comme suit [123]:

$$F_k = \sum_{j=1}^n f_j \cdot \exp[2\pi i(h_r^t r_j - h_k^t B_j h_k)], \quad \text{Équation 11}$$

où  $f_j$  est le facteur de diffusion de l'atome  $j$  et  $h_k$ ,  $r_j$  et  $B_j$  sont des matrices qui représentent les indices de Miller, les coordonnées atomiques et les paramètres de vibration thermique anisotrope tandis que  $t$  représente la transposition de la matrice traduisant les indices de Miller. Le facteur  $P_k$

est utilisé pour décrire les effets de l'orientation préférée. Si l'orientation préférée n'est pas prise en compte, alors  $P_k = 1$ .

### III.2.1.2. Calcul du profil des pics

Pour calculer  $G_{ik}$ , la fonction Pseudo-Voigt est la plus utilisée dans le raffinement de Rietveld. Cette fonction de profil est une combinaison de fonctions gaussienne et lorentzienne et le profil de pic. Elle est représentée comme suit [123], [124] :

$$G_{ik} = \gamma \frac{C_0^{1/2}}{H_k \cdot \pi} (1 + C_0 \cdot X_{ik}^2)^{-1} (1 - \gamma) \frac{C_1^{1/2}}{H_k \cdot \pi^{1/2}} \exp(-C_1 \cdot X_{ik}^2) \quad \text{Équation 12}$$

où  $C_0 = 4, C_1 = 4 \ln 2$ ,  $H_k$  est la largeur à mi-hauteur de la  $k$ -ème réflexion de Bragg,  $X_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k) \cdot H_k^{-1}$  et  $\gamma$  est un paramètre de "mélange" affuable.

La largeur à mi-hauteur,  $H_k$ , peut être représentée par la formule de Caglioti [123], [125]:

$$H_k = (U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W)^{1/2} \quad \text{Équation 13}$$

où U, V et W sont des paramètres de pics affuables.

### III.2.1.3. Correction du fond

Le fond,  $y_{ib}$ , peut être obtenu en raffinant la fonction suivante [123]:

$$y_{ib} = B_0 + B_1 Q + \sum_{m=1}^n B_{2m} \frac{\sin(Q B_{2m+1})}{Q B_{2m+1}} \quad \text{Équation 14}$$

où  $B_m$ , sont les variables raffinables et  $Q = 4\pi \sin(\theta) \cdot \lambda^{-1} = 2\pi \cdot d^{-1}$ . Les valeurs  $B_{2m+1}$  sont les distances les plus proches,  $B_{2m}$  sont les amplitudes. Le terme  $B_1$  est  $B_1 \theta$  pour les analyses DRX à longueur d'onde constante.

Le nombre de termes du fond, n, utilisé dans les calculs de série peut être augmenté de 5 à 23 pour s'adapter à des fonds complexes tels qu'ils décrivent la contribution amorphe à l'arrière-plan.

### III.2.1.4. Analyse quantitative des phases cristallines

En utilisant la formule de Hill et Howard [126], [127] (Équation 15), l'analyse quantitative peut être effectuée sur des échantillons à phases multiples. Le pourcentage massique de chaque composante chimique dans le spectre DRX peut être décrite comme suit :

$$W_p = \frac{(SZMV)_p}{\sum_i (SZMV)_i} \quad \text{Équation 15}$$

où S est le facteur d'échelle, Z est le nombre d'unités de formule / cellule, M est la masse moléculaire de l'unité de formule ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), V est le volume de cellule unitaire et i est l'indice de phase.

### III.2.1.5. Critère d'ajustement du raffinement de Rietveld

La qualité de l'ajustement, la plus significative, est décrite par l'indicateur  $R_{wp}$  et ce paramètre est minimisé dans la procédure des moindres carrés [128] :

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum w_i \cdot (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum w_i \cdot y_{io}^2} \right)^{1/2} \quad \text{Équation 16}$$

### III.2.1.6. Calcul de la proportion entre les phases amorphe et cristalline

Le rapport entre la phase cristalline et la phase amorphe a été calculé en utilisant le logiciel DiffracEva selon l'Équation 17 :

$$\% \text{massique Phase amorphe} = \frac{\text{Surface globale} - \text{Surface réduite}}{\text{Surface globale}} \cdot 100 \quad \text{Équation 17}$$

[129]

où la surface globale comprend le pic et la zone amorphe, alors que la surface réduite est obtenue en soustrayant la « bosse » liée à la présence de la phase amorphe, comme illustré dans la Figure III-1.

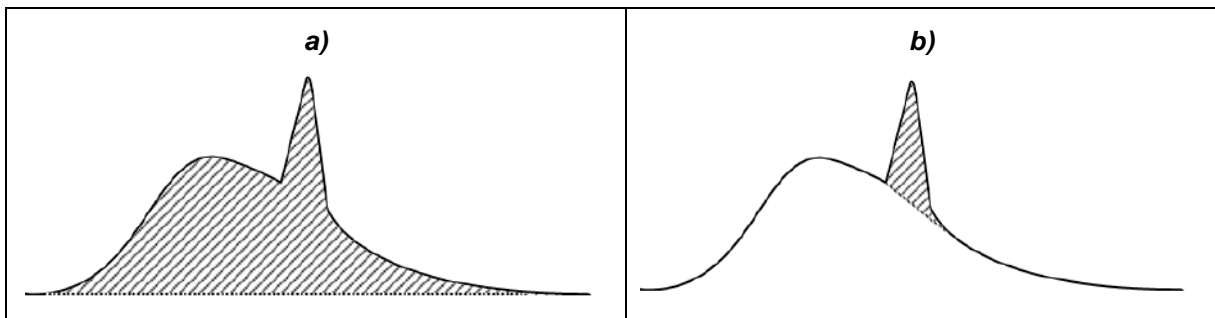


Figure III-1. a) Surface globale et b) surface réduite dans un diffractogramme.

Le taux de cristallinité est calculé suivant l'Équation 18 :

$$\% \text{massique Cristallinité} = 100 - \% \text{massique Phase amorphe} \quad \text{Équation 18}$$

[129]

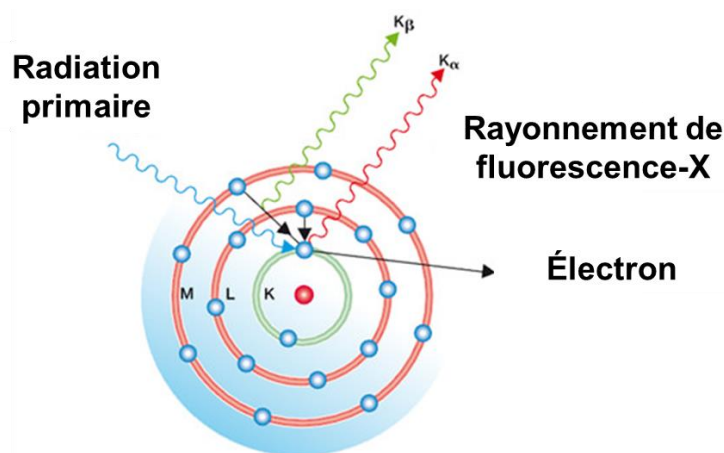
### III.2.2. Spectrométrie par fluorescence X

La mesure de la perte des oxydes au cours de la procédure de projection thermique a été réalisée par la technique de spectrométrie par fluorescence X, sur l'appareil Zetium Malvern Panalytical®. Cette mesure a été effectuée sur les poudres initiales et sur les revêtements projetés. Comme présenté dans les deux premiers chapitres, lors de la projection thermique de poudres composites, certaines pertes d'oxydes peuvent se produire par expulsion du jet de plasma de certaines particules en vol, en raison de la grande différence de masse volumique entre les composants (II.5.4). L'objectif principal de cette analyse est de détecter les éventuelles pertes d'oxydes qui peuvent survenir lors de la projection plasma. Les paramètres utilisés pour cette analyse sont les suivants :

- Puissance du tube à photons X en Rhodium : 1 kW.
- Tension max 60 kV et Courant max 50 mA.

- 5 cristaux sur le goniomètre pour séparer les éléments : a) PX1 : O à Mg, b) PE002 : Al à Cl, c) GE111: P, S, Cl (plus sensible que PE002), d) Lif200: K à U, d) Lif220 qui sépare mieux les pics que Lif200 mais donne moins de signal.
- Deux détecteurs : un à flux gazeux pour compter les éléments de O à Mn, et un détecteur à scintillateur pour le Fe jusqu'à U. Les détecteurs comptent en kilocoups.seconde<sup>-1</sup>.
- Le temps d'analyse est de 40 minutes.

La spectrométrie par fluorescence X est une technique permettant d'obtenir des analyses quantitatives élémentaires. Son principe (**Figure III-2**) consiste dans un premier temps, à exciter les atomes de l'échantillon par une source d'énergie externe (bombardement de photons émis à partir d'un tube à rayon X). Des électrons appartenant aux couches internes des atomes sont alors éjectés (absorption du rayonnement primaire). Les atomes ainsi ionisés par leur électron 'manquant' se trouvent dans un état instable. Les couches internes de ces atomes se réorganisent afin de tendre vers un état plus stable en émettant des photons X ayant une énergie et une longueur d'onde caractéristiques [130] (faisceau de rayon X secondaire émis). Ces photons peuvent être détectés par un compteur (SSD "Silicon Drift Detector" ou diode Si-pin) qui va permettre d'identifier l'atome en fonction de son énergie. Les éléments peuvent être également quantifiés [130] en comptant le nombre de photons caractéristiques émis par l'échantillon.



**Figure III-2. Schéma de principe de la fluorescence X.**

### III.2.3. Microscopie électronique à balayage

L'analyse MEB d'échantillons céramiques a été réalisée sur des coupes transversales. Après enrobage dans une résine époxy, les échantillons sont préparés pour observation avec un protocole de polissage spécifique, puis revêtus de carbone (parfois du platine) et connectés au support d'échantillon avec des bandes de cuivre afin d'augmenter la conductivité du matériau et d'éviter l'effet de charge sur leurs surfaces. La gamme de polissage est la suivante : i) P120 SiC jusqu'à obtention d'une surface plane, ii) P240 pendant 60 secondes, iii) P600 pendant 120 secondes, iv) P1200 pendant 180 secondes, v) P2400 pendant 300 secondes, vi) P4000 pendant 300 secondes, vii) suspension diamantée à 6  $\mu\text{m}$  pendant 480 secondes, viii) suspensions diamantées à 3  $\mu\text{m}$  pendant 480 secondes puis à 1  $\mu\text{m}$  pendant 600 secondes. Le polissage a été effectué sur une polisseuse automatique (de marque Presi Mecatech 334) avec une force appliquée de 0,01 daN.



### III.2.4. Mesures de porosité et de masse volumique

La mesure de porosité par poussée d'Archimède dans l'eau a été utilisée afin de déterminer la masse volumique apparente, la masse volumique solide apparente et la porosité ouverte des échantillons. Conformément au principe d'Archimède, les échantillons ont été pesés dans l'air ( $m_1$ ), saturés dans l'eau et pesés dans l'eau ( $m_2$ ), saturés d'eau et pesés dans l'air ( $m_3$ ) [131].

La masse volumique apparente est calculée à partir de l'**Équation 19** :

$$\rho_a = \left( \frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \rho_{eau} \quad \text{Équation 19} \\ [131]$$

Le taux de porosité ouverte est calculé avec l'**Équation 20** :

$$P_0 = \left( \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \right) \cdot 100 \quad \text{Équation 20} \\ [131]$$

La masse volumique solide apparente est déterminée à l'aide de l'**Équation 21** :

$$\rho_{a-s} = \left( \frac{m_1}{m_1 - m_2} \right) \rho_{eau} \quad \text{Équation 21} \\ [131]$$

Les mesures de porosité fermée ont été obtenues à partir de la masse volumique solide apparente et de la masse volumique réelle du corps solide. Pour ce faire, les échantillons ont été broyés dans un mortier en agate et tamisés, afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 40  $\mu\text{m}$ . La masse volumique réelle du corps solide ( $\rho_s$ ), c'est-à-dire du corps sans pores, a été mesurée par pycnométrie à hélium (pycnomètre Accupyc 1340), *via* la poudre broyée. Connaissant  $\rho_s$  et de la  $\rho_{a-s}$ , la porosité fermée ( $P_f$ ) peut être déterminée par l'**Équation 22** :

$$P_f = 100 - \frac{\rho_{a-s}}{\rho_s} \cdot 100 \quad \text{Équation} \\ 22[131]$$

Afin d'avoir une meilleure compréhension de la microstructure à la fois des céramiques massives et des échantillons obtenus par projection plasma, la distribution de la taille des pores a été déterminée par analyse d'images grâce au logiciel ImageJ. La distribution de la taille des pores a été déterminée sur des images avec un grossissement x50 et une résolution de 2  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ .

## III.3. Analyses microstructurales des céramiques massives

### III.3.1. Fritté B50

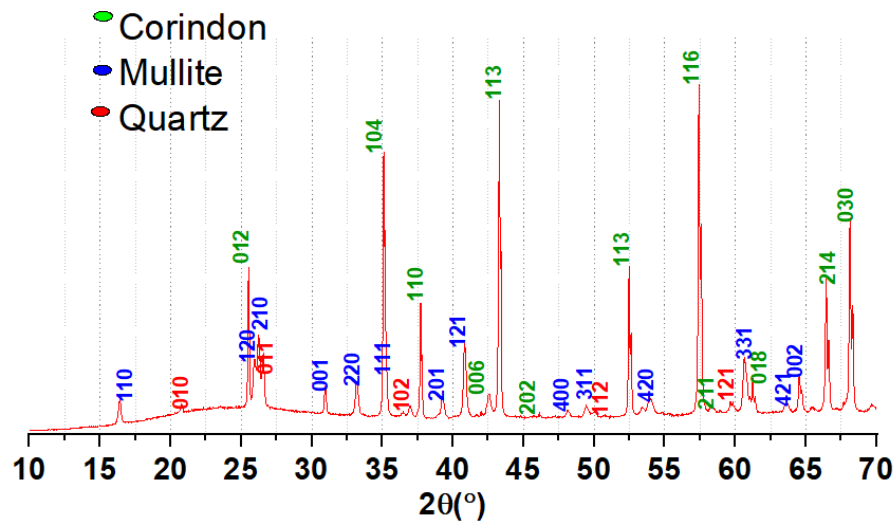
La céramique B50 a été frittée à 1400°C sous air à partir d'un mélange contenant 41,4% en masse de corindon, 24,3% en masse de kaolinite, 19,5% en masse de feldspath (sanidine), 11% en masse d'enstatite (avec 75% quartz et le reste feldspath). Le fournisseur de ce matériau est la société Bernardaud de Limoges, France

La composition en masse des phases oxydes présentes au sein du matériau B50 a été déterminée par fluorescence X, révélant les proportions massiques suivantes : 48% d'alumine, 47% de silice et 5% d'autres oxydes comme  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ .

#### III.3.1.1. Identification des phases

La composition du fritté B50, déterminée par diffraction des rayons X est présentée sur la **Figure III-3**. Les phases détectées sont le corindon, la mullite et le quartz. Les particules d'alumine

ont été ajoutées à la matière première. La mullite s'est formée à partir de la décomposition de la kaolinite et du feldspath. Les particules de quartz ont été fournies par le sable feldspathique. La présence de phase vitreuse est suggérée par le dôme visible aux faibles angles dans le diffractogramme. Cette phase vitreuse a pu se former à partir du feldspath pur, du sable feldspathique et du reste de kaolinite.



**Figure III-3. Diffractogramme X de la céramique B50.**

La composition chimique du matériau déterminée par la méthode Rietveld est présentée dans le **Tableau III-2**. La teneur en mullite est de 20,2 %. La mullite détectée pourrait provenir de la décomposition partielle de la kaolinite et du feldspath, et du mélange de leurs masses fondues. Comme présenté au chapitre **I.2.1.5**, la kaolinite se décompose entièrement en méta-kaolinite à 600°C, et à 1000°C ce dernier se décompose en  $\gamma$ -alumine, mullite et  $\text{SiO}_2$  amorphe. Une autre partie des formes de mullite commence à se former vers 1000°C directement à partir du feldspath, à partir de la réaction entre une partie de sa masse fondue, le méta-kaolin et  $\text{SiO}_2$ .

La teneur en corindon est passée de 25 % en masse dans les matières premières à 41,7% en masse dans le produit fritté. Cela peut être le résultat de la transition à 1100°C en  $\alpha$ -alumine d'une partie de la  $\gamma$ -alumine résultant de la décomposition du méta-kaolin [132], [133].

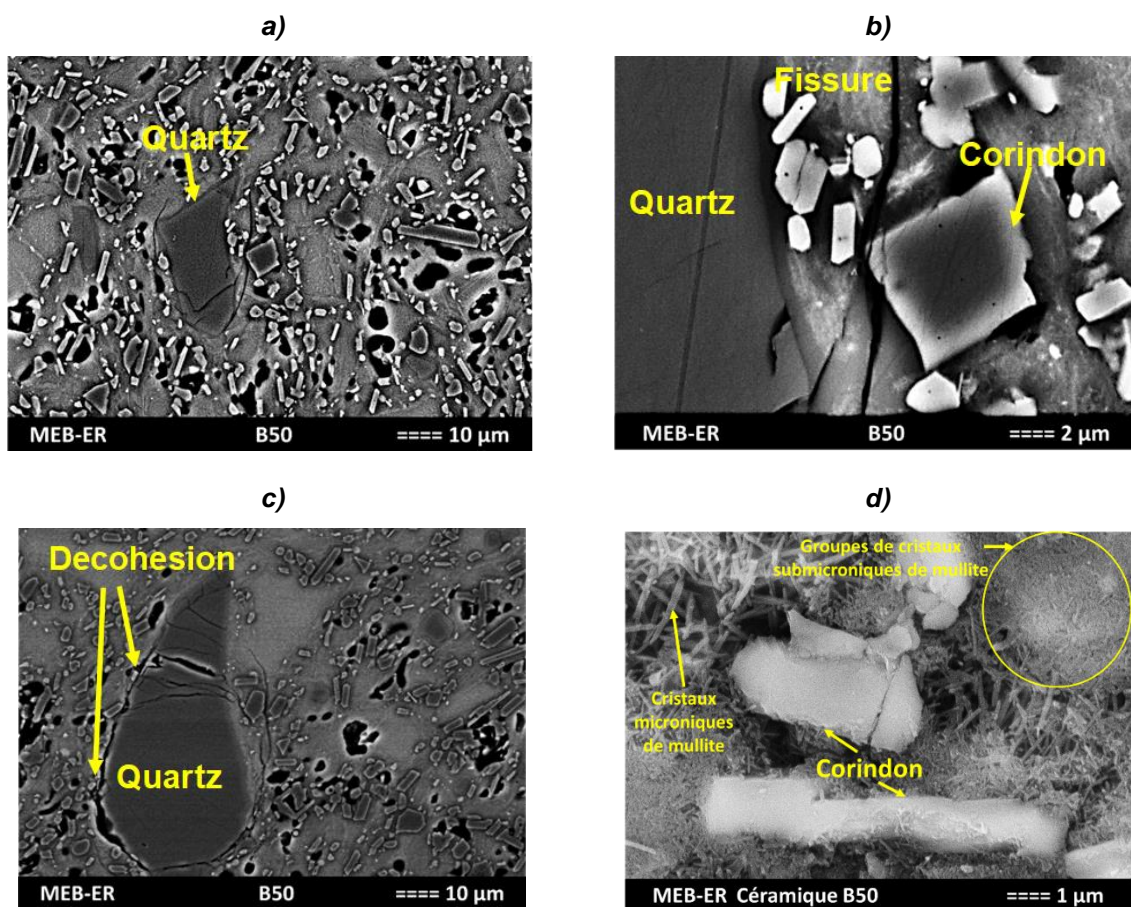
Les particules de quartz présentes résultent de la décomposition du sable feldspathique. Le feldspath restant fond complètement vers 1100°C et forme un eutectique avec la silice amorphe résultant de la décomposition de la kaolinite, formant ainsi au refroidissement la matrice vitreuse qui est dans ce cas de 35% en masse.

**Tableau III-2. Proportions de phases présentes dans le fritté B50.**

Phases	Corindon	Mullite	Quartz	Phase amorphe
Proportion (%massique)	41,7 ± 1,0	20,2 ± 1,1	3,1 ± 1,4	35 ± 1,5

### III.3.1.2. Microstructure et porosité

La **Figure III-4** présente la microstructure type du fritté B50. Comme suggéré par l'analyse Rietveld, ce matériau comporte des grains d'alumine et de quartz noyés dans une matrice vitreuse majoritaire. L'alumine est présente sous forme de plaquettes allongées dont la taille varie entre 5 et 10  $\mu\text{m}$  (également observée dans le cas du fritté P72). On distingue également des grains de quartz volumineux (**Figure III-4a** et **c**), avec des tailles comprises entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ . Ces grains présentent des microfissures intra-granulaires ainsi que des décohésions à l'interface avec la matrice vitreuse (**Figure III-4c**). Ces décohésions sont probablement liées au différentiel de dilatation thermique existant entre le quartz et la matrice, en particulier autour de la température de transition du quartz  $\beta$ - $\alpha$  à 573°C ( $\alpha_{\text{quartz-}\alpha} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21];  $\alpha_{\text{quartz-}\beta} = -1,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [21],  $\alpha_{\text{matrice}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [48]). En outre, on note la présence de cristaux de mullite présents sous forme d'aiguilles. Ceux-ci sont noyés dans la matrice (**Figure III-4d**), avec des tailles micrométriques et submicrométriques.



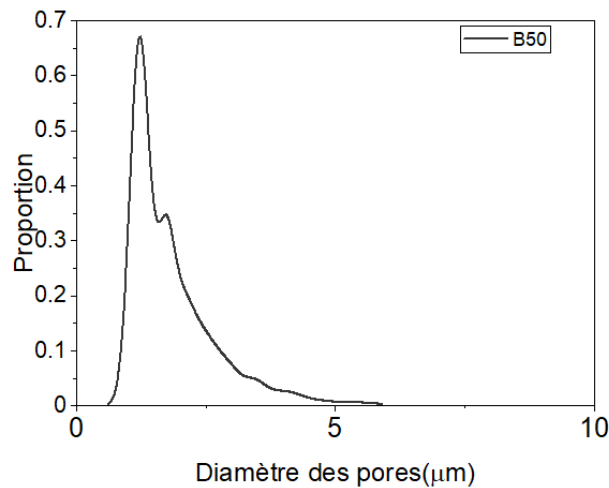
**Figure III-4. Micrographies MEB du fritté B50 à différents grossissements. Les figures a, b et c sont représentatives de l'échantillon sans attaque chimique, et d est avec une attaque chimique à l'acide fluorhydrique.**

La masse volumique et les taux de porosité de l'échantillon B50 sont présentés dans le **Tableau III-3**. La masse volumique de B50 est relativement basse en raison de la teneur plus élevée en silice. Des pores résiduels fermés sont détectés dans la céramique B50, traduisant un processus de densification incomplet dans les conditions de frittage imposées.

**Tableau III-3. Masse volumique et taux de porosité du fritté B50.**

Masse volumique apparente (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
2,702±0,002	0,4 ± 0,1	8,4 ± 0,1	8,8 ± 0,1

La distribution en taille des pores de la céramique B50 est présentée à la **Figure III-5**. La taille des pores est majoritairement inférieure à 5 µm.



**Figure III-5. Distribution en taille des pores de la céramique B50.**

### III.3.2. Fritté P72

La céramique P72 a été fabriquée par la société Porcelaine Pierre Arquié à Limoges et impliquait la procédure suivante :

- mélange dans l'eau d'une suspension contenant 60,6 % en masse de corindon, 23,8% en masse de kaolinite, 13,6% en masse d'un mélange de feldspath, chaux et talc et 2% en masse de quartz ;
- coulage du mélange dans un moule en plâtre, où il durcit pendant 45 minutes ;
- séchage à 40 ° C sous air pendant 12 h ;
- frittage à 1400°C pendant 1h.

La composition de l'échantillon P72 en phases oxydes, déterminée par fluorescence X, est la suivante : 72% en masse d'alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 23% de silice (SiO<sub>2</sub>) et 5% d'autres oxydes comme K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, CaO. Les oxydes alcalins présents dans la matière première peuvent diminuer la température de frittage du mélange, mais ils peuvent également jouer le rôle d'oxydes modificateurs créant ainsi avec la silice amorphe. Cette matrice vitreuse peut remplir certains des pores lors du traitement thermique, comme mentionné au chapitre **I.2.2.5**.

#### III.3.2.1. Identification des phases

Comme décrit au chapitre **I.3.1.5**, la mullite est susceptible de commencer à se former autour de 1200°C à partir de la décomposition du feldspath et du kaolinite. Le spectre de diffraction obtenu par DRX sur l'échantillon (**Figure III-6**) nous renseigne sur les phases cristallines présentes. L'échantillon P72 est constitué de corindon, mullite, indialite et d'une matrice aluminosilicate. La

présence de la matrice peut être observée dans le diffractogramme dans la légère élévation de l'intensité de fond qui commence entre 15 et 20 °. L'indialite est un polymorphe à haute température de la cordiérite, et possède une stœchiométrie similaire :  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$  [134]. Dans la fabrication de la céramique P72, la phase d'indialite se forme à partir de la décomposition du talc, d'abord en  $\mu$ -cordiérite à 960°C et suivie de la transition de phase en  $\alpha$ -cordiérite (indialite) à 980°C. À 1300°C, l' $\alpha$ -cordiérite pourrait continuer à se former à partir de la réaction à l'état solide entre la phase spinelle et la cristobalite. La principale différence réside dans la position des atomes d'aluminium dans le cycle  $(Al, Si)_6O_{18}$ , qui présente une symétrie hexagonale pour l'indialite et orthorhombique dans la cordiérite [134]. L'indialite a un coefficient de dilatation thermique assez faible d'environ  $1,6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$  entre 25°C et 1000°C [134].

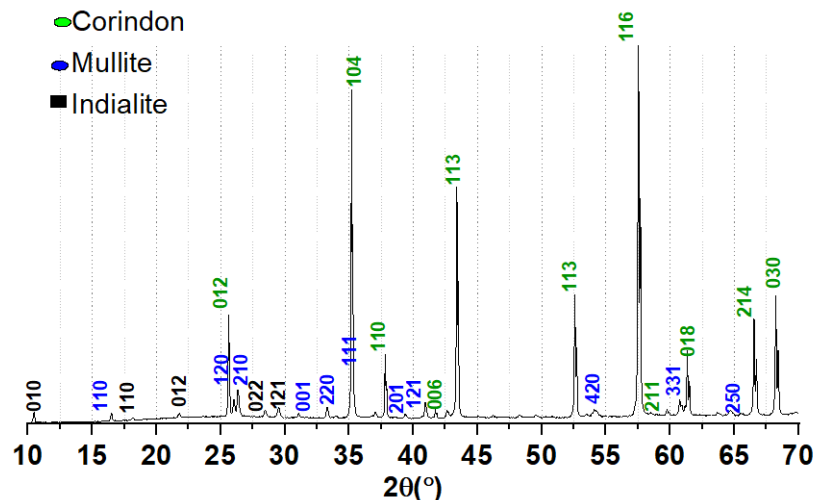


Figure III-6. Diffractogramme de rayons X obtenu pour le fritté P72.

La quantification des phases a été déterminée à l'aide de la méthode de Rietveld. Les résultats sont présentés dans le **Tableau III-4**. La proportion de corindon dans l'échantillon fritté apparaît similaire à celle de la poudre de départ (60% en masse avant traitement thermique et 58,6% après traitement thermique). La phase de mullite s'est très probablement formée à partir de la décomposition de la kaolinite et du feldspath, mais aussi de la réaction entre ces composants. La matrice vitreuse entourant les grains d'alumine, les cristaux de mullite et la phase d'indialite pourrait provenir de la fusion de feldspath vers 1170°C, de la dissolution du quartz à partir de la matière première initiale mais aussi de la décomposition de la kaolinite. Comme rappelé dans le paragraphe précédent, l'indialite aurait pu se former à partir de la décomposition du talc.

Tableau III-4. Proportions de phases présentes dans le fritté P72.

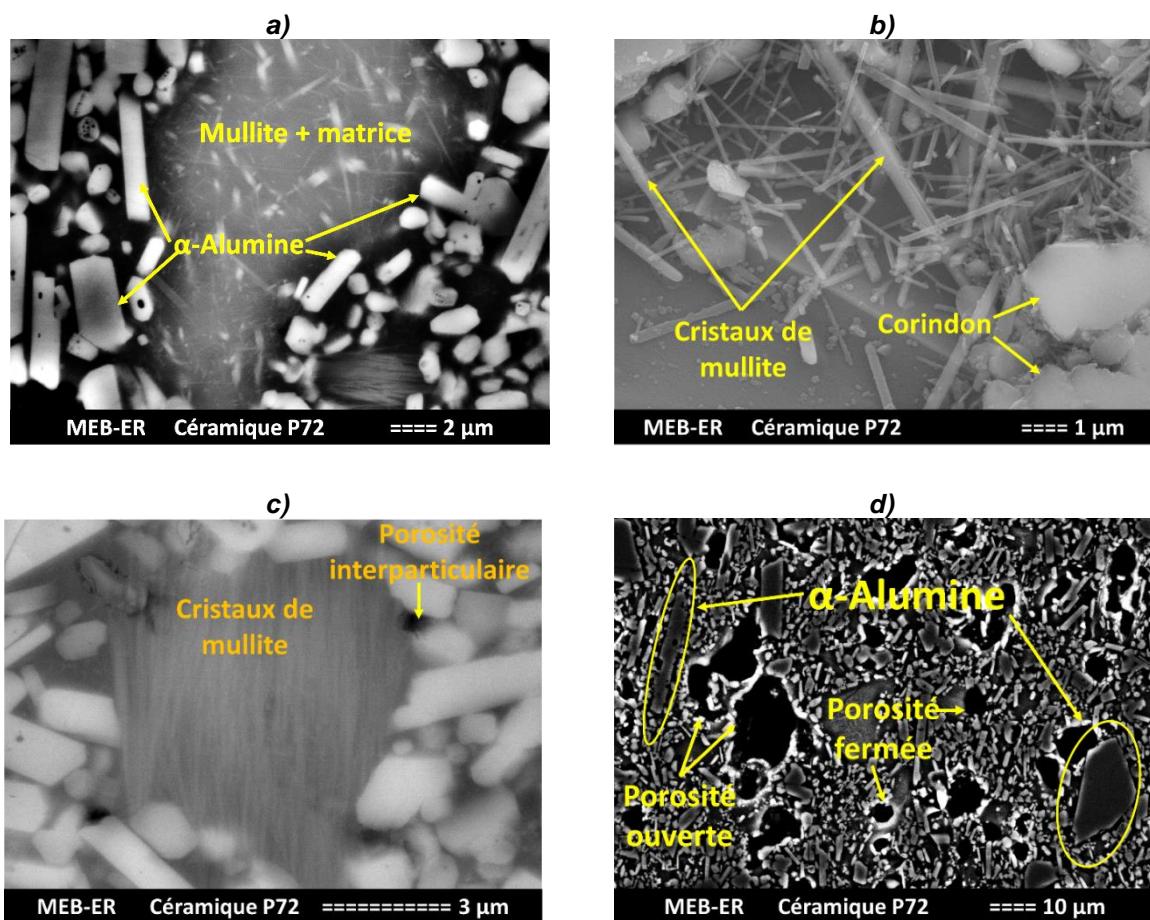
Phases	Corindon	Mullite	Indialite	Phase amorphe
Proportion (%massique)	$58,6 \pm 3,1$	$14,6 \pm 2,2$	$1,4 \pm 0,2$	$25,4 \pm 1,9$

### III.3.2.2. Microstructure et porosité

La microstructure de la céramique P72 est présentée à la **Figure III-7**. Les grains d'alumine, principaux constituants du matériau, sont présents sous forme de plaquettes allongées avec des tailles légèrement inférieures à 5  $\mu m$  et allant jusqu'à 20  $\mu m$  (**Figure III-7d**). Les aiguilles de mullite, de longueurs majoritairement comprises entre 2 et 5  $\mu m$ , sont noyées dans la matrice vitreuse (**Figure III-7a et c**). La **Figure III-7b** représente la microstructure de l'échantillon P72 après attaque chimique (à l'acide fluorhydrique), conduisant à éliminer la matrice entourant les grains d'alumine et

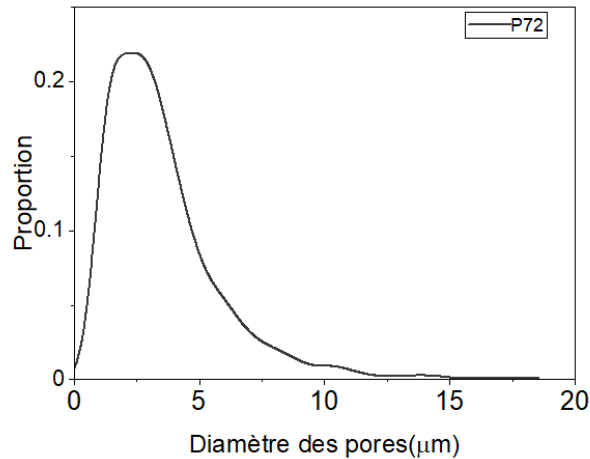


les cristaux de mullite. Cette attaque a permis de révéler que, bien que les plus petits cristaux de mullite soient submicroniques, la majorité sont supérieurs à 1  $\mu\text{m}$ . Certains peuvent atteindre des longueurs supérieures à 5  $\mu\text{m}$ . Compte tenu des oxydes présents en phase cristalline, et de leur proportion dans les matières premières, la matrice vitreuse semble composée de  $\text{SiO}_2$  comme oxyde formateur, et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  comme oxydes modificateurs. Différents types de porosités sont observables et liés à différents mécanismes physico-chimiques lors du traitement thermique appliqué. La porosité ouverte (**Figure III-7d**) pourrait avoir été causée par la déshydroxylation de la kaolinite lors de la cuisson. La porosité fermée (**Figure III-7d**) est apparue lors de l'étape de frittage, lorsque la phase liquide résultant de la fusion du feldspath a fermé progressivement les capillaires formant la porosité ouverte. La porosité interparticulaire (**Figure III-7c**) résulte du différentiel de dilatation thermique entre les grains d'alumine- $\alpha$  et la matrice [48].



**Figure III-7. Micrographies par MEB de la céramique P72 à fort (a, b, c) et faible (d) grandissements. Sur la figure b) l'échantillon P72 a été soumis à une attaque chimique, ce qui n'est pas le cas pour les autres images.**

La distribution en taille des pores a été estimée par analyse d'images (**Figure III-8**). Le diamètre des pores est compris entre 3 et 12  $\mu\text{m}$  (**Figure III-8**). D'après cette distribution, la plus part des pores présentent un diamètre inférieur à 5  $\mu\text{m}$ .



**Figure III-8. Distribution de la taille des pores pour le fritté P72.**

La masse volumique apparente et les taux de porosité mesurées par poussée d'Archimède pour le fritté P72 sont récapitulés dans le **Tableau III-5**. On constate que les pores résiduelles sont majoritairement fermés. Leur présence traduit une densification incomplète du matériau en cours de traitement thermique à 1400°C.

**Tableau III-5. Masse volumique apparente et taux de porosité de la céramique P72.**

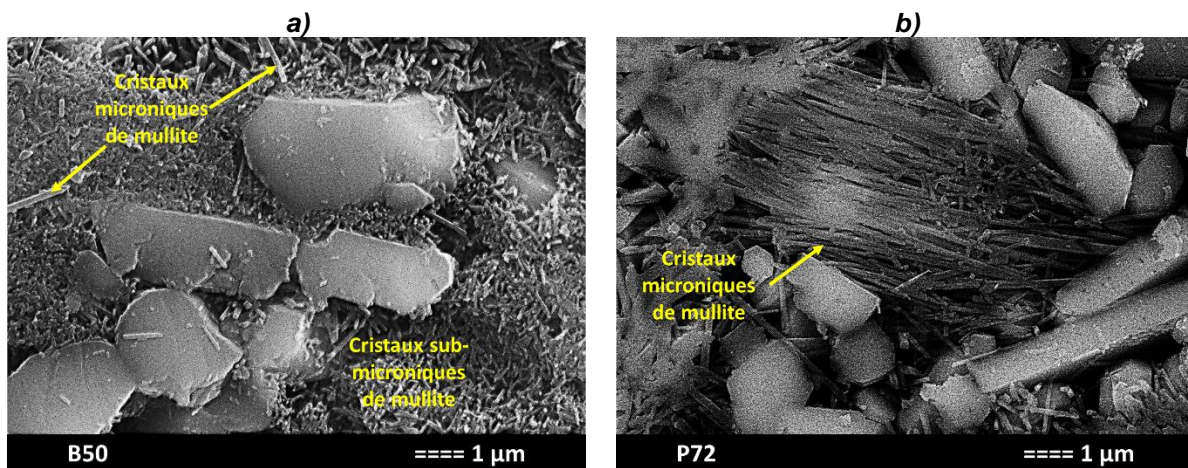
Masse volumique apparente (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
2,855 ± 0,089	0,6 ± 0,1	8,3 ± 0,1	8,9 ± 0,1

En résumé, la céramique P72 est constituée de 58,6% en masse de grains d'alumine- $\alpha$ , de 14,6% de cristaux de mullite, d'indialite à 1,4% en masse. Ces composants cristallins sont noyés dans une matrice d'aluminosilicate (à 25% en masse). La taille des grains d'alumine est majoritairement centrée autour de 5-10  $\mu\text{m}$ , avec des grains plus grossiers pouvant atteindre jusqu'à 20  $\mu\text{m}$ . Outre la température et la durée de frittage, le type de matières premières et leurs réactions déterminent la taille des cristaux de mullite. La mullite de longueur submicronique, connue sous le nom de mullite primaire, est obtenue à partir de la kaolinite [10]. La mullite micronique (type II et III) de plus grande taille est obtenue à partir des réactions feldspath-kaolinite et feldspath-kaolinite-quartz [10]. Sous attaque chimique de courte durée, la matrice entourant les grains semble être la seule à s'être dissoute, ce qui suggère qu'elle est à l'état amorphe. La microstructure est également constituée de porosité ouverte et fermée, ce qui suggère que la densification du matériau était incomplète lors du frittage. Ces pores ont des diamètres situés entre 3 et 12  $\mu\text{m}$ , dont 80% sont compris en dessous de 5  $\mu\text{m}$ .

### III.3.3. Comparaison des microstructures des frittés B50 et P72

La céramique P72 est constituée majoritairement de plaquettes de corindon de taille micrométrique, entourées d'une phase vitreuse dans laquelle on distingue des aiguilles de mullite et quelques cristaux d'indialite. En raison de la teneur plus élevée en silice dans les poudres de départ, l'échantillon B50 correspond à une matrice vitreuse majoritaire dans laquelle sont dispersés des plaquettes d'alumine micrométriques, de fines aiguilles de mullite et des grains de quartz volumineux.

Une différence notable entre le B50 et le P72 réside dans la teneur et la microstructure des cristaux de mullite. En termes de quantité, dans le cas de B50, la mullite est à environ 20,2 % en masse tandis que dans le P72 elle est à environ 14,6 % en masse. La mullite s'est formée dans les deux cas à partir de la décomposition du feldspath et de la kaolinite comme présenté au chapitre I.3.1.5. Ce composant est en plus grande quantité dans l'échantillon B50 en raison de la plus grande quantité d'argile et de feldspath que dans le cas de l'échantillon P72. En ce qui concerne les dimensions des cristaux de mullite (**Figure III-9**), dans l'échantillon B50, ceux-ci dépassent rarement 1  $\mu\text{m}$  de longueur. Dans l'échantillon P72, la longueur des cristaux de mullite est de gammes submicroniques et peut atteindre 5  $\mu\text{m}$ . Les cristaux de mullite ont une longueur beaucoup plus importante dans P72 que dans B50, même si les matières premières plus susceptibles de former de gros cristaux secondaires de mullite de type II et III étaient présentes en plus grande quantité dans B50 que dans P72. La raison en est peut-être que les particules de quartz présentes dans les matières premières initiales ont pu se dissoudre entièrement, favorisant ainsi la conversion de la mullite primaire granulaire submicronique en grains de mullite secondaire aciculaire d'une longueur allant jusqu'à 5  $\mu\text{m}$  [10], [135]. La dissolution totale du quartz dans le cas de l'échantillon P72 a pu être confirmée par l'absence de pics de quartz dans le diffractogramme (**Figure III-6**).



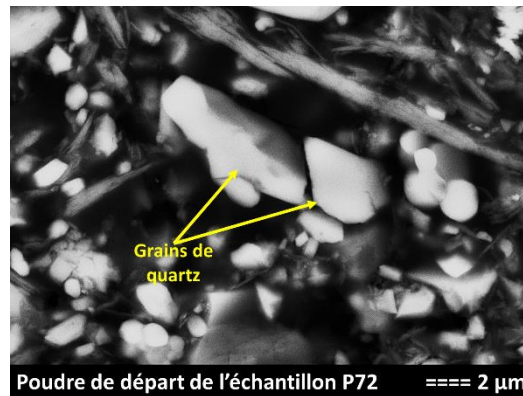
**Figure III-9. Micrographie obtenue par MEB des frittés B50 et P72**

Les grains de quartz, présents dans l'échantillon B50, présentent des décohésions avec la matrice. Ces défauts qui peuvent affecter les propriétés mécaniques de ce matériau ont très probablement été causés lors de la phase de refroidissement du cycle thermique de frittage, du fait du différentiel de dilatation thermique entre les grains de quartz et la matrice vitreuse. En particulier, ce différentiel est exacerbé autour de la température de transition de phases du quartz aux alentours de 573°C, où il passe de la phase  $\beta$  à la phase  $\alpha$  accompagnée d'une variation de volume d'environ 5% [21], [22]. Les mécanismes de génération de contraintes induites par cette transition de phase sont explicités au chapitre I.3.2.4. Puisqu'aucun quartz n'a été ajouté dans le mélange de départ de l'échantillon B50, ce composant peut avoir été formé pendant l'étape de refroidissement du processus de fabrication à partir de la transition de la cristobalite en quartz- $\beta$  à 1000°C et à plus basse température en quartz- $\alpha$  à 573°C [31], [111].

Concernant le matériau P72, bien que le mélange initial de la poudre comporte 2% (massique) de quartz, aucune trace de cette phase n'est détectée finalement dans le fritté. Cela pourrait provenir du fait que le quartz, présent dans les matières premières (**Figure III-10**), pourrait s'être dissous dans le feldspath fondu, à des températures supérieures à 1250°C. Cette dissolution serait plus importante dans le cas du P72 par rapport au B50 en raison du fait que la taille des particules de



quartz, dans la poudre de départ, est inférieure à 10  $\mu\text{m}$  dans le cas du premier, tandis que dans le cas du second matériau les particules de quartz ont des tailles de près de 50  $\mu\text{m}$  même après frittage, dans le produit fini. Cependant, dans B50, les cristaux de quartz présentent des signes de dissolution, indiqué par le fait que les bords qui les entourent sont riches en silice, illustrés dans la **Figure III-4**.



**Figure III-10. Grains de quartz de moins de 5  $\mu\text{m}$  dans la poudre de départ de l'échantillon P72.**

La porosité totale des deux échantillons est similaire, se situant autour de 9 %. Cette porosité est majoritairement liée à de la porosité fermée (environ 8,5%). La porosité fermée s'est probablement formée dans les deux cas, au-delà 1300°C, dans les régions feldspathiques et les régions argileuses en décomposition, qui, à cette température, ont une viscosité élevée [10]. En conséquence, certains des groupes hydroxyles présents dans les composants initiaux ont créé des bulles dans ces régions [10]. L'augmentation additionnelle de la température jusqu'à 1400°C a permis la libération des groupes hydroxyles mais n'est pas suffisamment élevée pour réduire le taux de pores fermés [10]. Compte tenu des valeurs de porosité similaires, la masse volumique de ces matériaux reste dépendante de leur composition chimique. Le matériau B50 présente ainsi une masse volumique inférieure (2,702  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) à celle du matériau P72 (2,855  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), beaucoup plus riche en alumine.

#### **III.4. Analyses microstructurales des dépôts projetés**

Les poudres de départ pour les revêtements PP48 et PP72 sont obtenues à partir de mélanges de matières premières d'aluminosilicates identiques, en proportions différentes. Outre le corindon et le quartz, ces poudres sont composées en grande partie de kaolinite et de feldspath. Ces derniers ont été ajoutés dans l'objectif d'obtenir une matrice vitreuse qui puisse enrober les grains d'alumine et de quartz. C'est également l'une des raisons pour lesquelles ils sont utilisés dans la fabrication de porcelaine conventionnelle où, avec les grains de quartz et d'alumine, ils agissent comme un matériau composite.

La poudre de départ du revêtement PPAV contient des particules de verre sodocalcique et de corindon. Dans ce cas, le verre a pour fonction d'améliorer la liaison entre les lamelles lors du procédé de projection thermique.

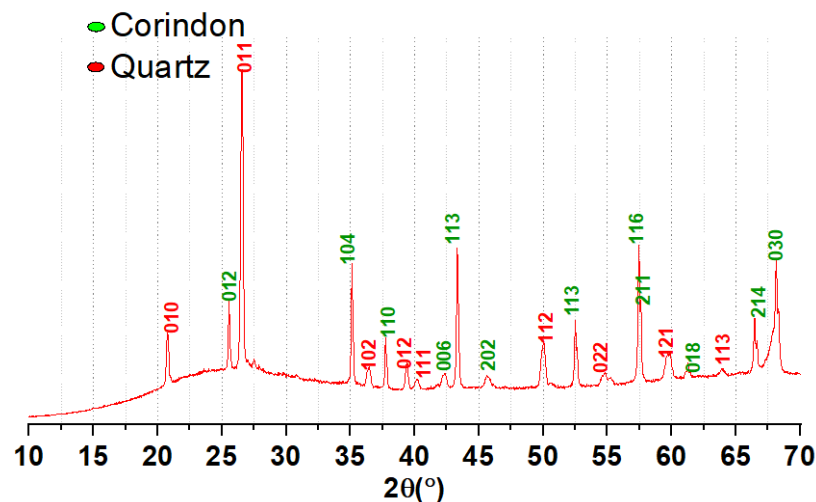
Enfin, le mélange alumine-oxyde de titane a été utilisée pour produire le dépôt PPAT car elle est largement connue pour la fabrication de revêtements qui ont de très bonnes propriétés tribologiques, ce qui est lié au fait que les lamelles du revêtement sont en général très bien interconnectées. Cela s'explique par la température de fusion inférieure des grains de dioxyde de titane qui lie efficacement les grains d'alumine entre eux, conduisant à une porosité inférieure du dépôt.

### III.4.1. PP48

Les échantillons PP48 sont obtenus à partir de la projection thermique de poudres atomisées contenant 29% en masse de corindon, 40% en masse de kaolinite, 17% en masse de feldspath et 14% en masse de quartz. Le rendement de projection thermique était faible, de l'ordre de 30%.

#### III.4.1.1. Identification des phases

Le diffractogramme par DRX, illustré à la **Figure III-11**, montre que les principaux composants du revêtement PP48 sont le quartz- $\alpha$ , le corindon et une phase amorphe, suggérée par le bruit de fond quasi continu. Le faible rendement de dépôt du revêtement PP48 est une conséquence du fait que la poudre initiale atomisée n'a pas été préfrittée avant la projection thermique. Ainsi, les composants n'avaient pas de liaisons chimiques entre eux, ce qui a conduit à la fragmentation des particules dans le jet de plasma. En outre, comme nous le verrons dans le paragraphe suivant portant sur les analyses microstructurales par MEB, un grand nombre de grains au sein des particules atomisées n'ont pas fondu complètement, notamment les grains d'alumine. Des particules d'alumine bien fondues dans un flux de plasma entraîneraient la formation d'alumine sous forme  $\gamma$  dans le revêtement [61]–[64], phase non détectée ici par DRX. Une autre source du degré élevé de particules d'alumine non fondues, et donc de l'absence d'alumine- $\gamma$ , réside dans la faible conductivité de la kaolinite ( $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [136]) et du feldspath ( $0,015\text{-}0,02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [137]) présent dans la poudre de départ. Ainsi, alors que le corindon a une conductivité supérieure de  $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [13], la présence de kaolinite et de feldspath diminue la conductivité thermique globale à travers la particule.



**Figure III-11. Diffractogramme X du dépôt PP48.**

Les proportions de phases détectées par DRX dans le revêtement PP48 ont été estimées par méthode Rietveld et sont représentées dans le **Tableau III-6**. Même si le rendement de dépôt est faible pour ce mélange de poudres, la proportion de kaolinite et le feldspath correctement fondu conduit à la présence de 65% de phase vitreuse. La teneur en corindon a été réduite d'environ 10% par rapport à celle de la poudre initiale, et cette alumine se retrouve probablement dans la composition de la phase vitreuse. De son côté, la teneur en quartz est relativement similaire à celle de la poudre de départ.

**Tableau III-6. Proportions de phases présentes dans la poudre de départ PO48 et le dépôt PP48.**

PO48	Composante	Corindon	Quartz	Kaolinite	Feldspath
	Proportion (%massique)	29	14	40	17
PP48	Composante	Corindon	Quartz	Phase amorphe	
	Proportion (%massique)	20,6 ± 1,5	13,8 ± 0,5	65,6 ± 2,9	

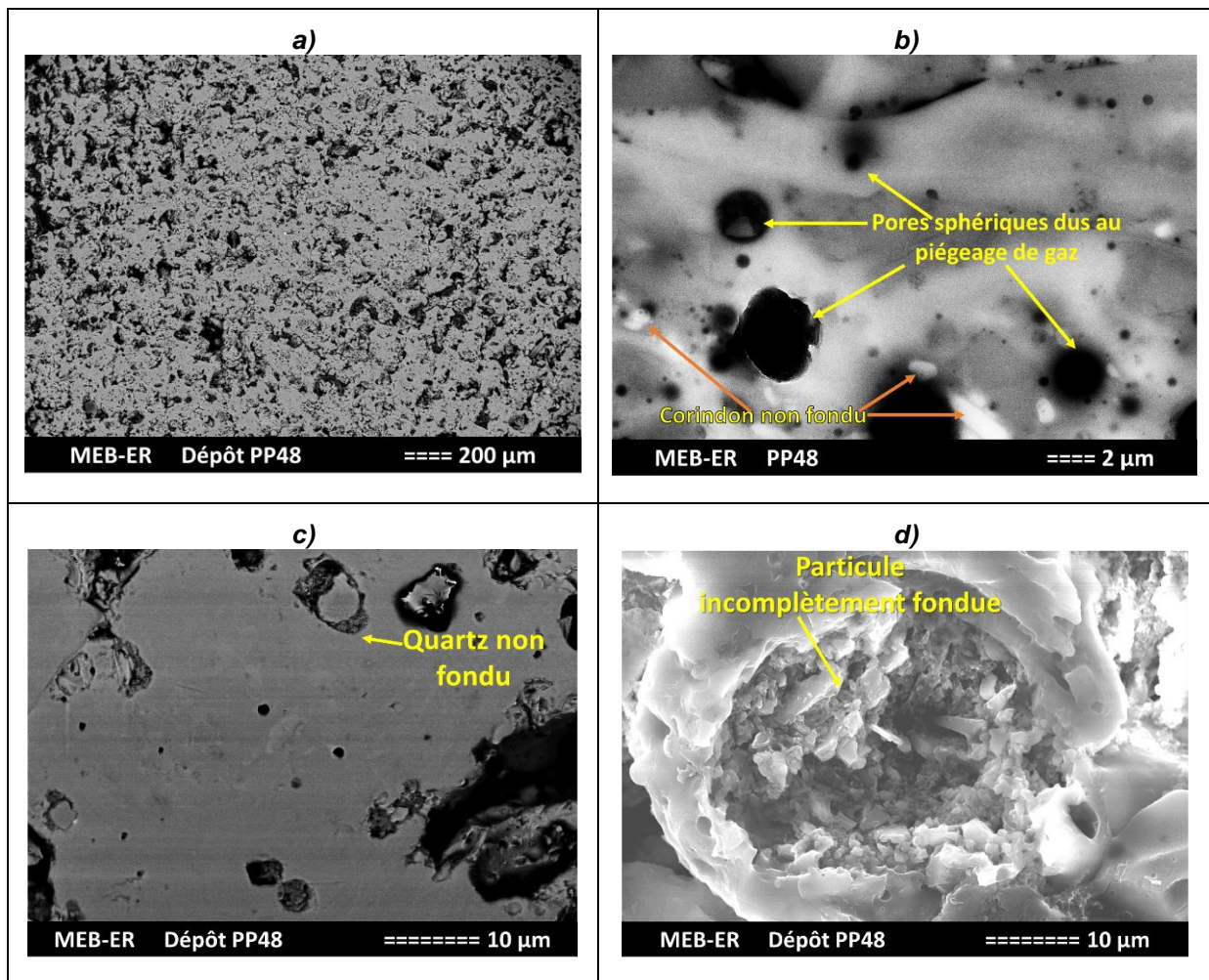
Les proportions des oxydes dans la poudre de départ PO48 et dans le revêtement PP48 sont synthétisées dans le **Tableau III-7**. Bien que la teneur en silice initiale soit élevée, la perte de silice est faible, de l'ordre de 4 %. La perte de silice peut être associée au rebond du feldspath et de la kaolinite du substrat car ces composants sont majoritaires en SiO<sub>2</sub> (kaolinite: Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> avec 47% en masse SiO<sub>2</sub>, 39,5% en masse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 13,5% en masse H<sub>2</sub>O [138]; feldspath : KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> avec 16,9% en masse K<sub>2</sub>O, 64,8% en masse SiO<sub>2</sub>, 18,3% en masse Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [139]). Étant donné que 20,6 % de corindon et 13,8 % de quartz sont présents dans le revêtement final (**Tableau III-6**), il en résulte que 33 % d'alumine et 31,1 % de silice sont présents dans la phase vitreuse du revêtement PP48.

**Tableau III-7. Proportions des oxydes présents dans la poudre initiale PO48 et dans le dépôt PP48.**

Echantillon	% massique							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
Poudre PO48	48,20	46,26	2,52	1,11	0,86	0,42	0,52	0,11
Dépôt PP48	53,05	42,41	2,03	1,10	0,56	0,42	0,32	0,11

#### III.4.1.2. Microstructure et porosité

La microstructure du revêtement PP48 révèle une porosité élevée (**Figure III-12a**). A plus fort grossissement (**Figure III-12b**), il apparaît que le squelette de ce dépôt est majoritairement constitué d'une matrice en aluminosilicate. Cette matrice comporte des pores globulaires micrométriques et submicroniques, potentiellement causés par le piégeage de gaz pendant la procédure de projection thermique [69]. Des particules non ou incomplètement fondues de corindon et de quartz sont également observées (**Figure III-12b, c et d**), en raison de la faible conductivité de la kaolinite et du feldspath, comme présenté au chapitre **III.4.2.1**. Même si certaines particules semblent ne pas avoir fondu du tout lors de la projection, la kaolinite et le feldspath n'apparaissent pas sur les diffractogrammes. Ceci est probablement dû au fait que la kaolinite et le feldspath peuvent avoir été vitrifiés lors de la projection thermique, le premier perdant de l'eau par déshydratation et déshydroxylation [72].



**Figure III-12. Micrographies du dépôt PP48 : a) microstructure du dépôt à faible grandissement ; b) pores globulaires induits par le piégeage de gaz dans la matrice vitreuse et grains de corindon infondus ; c) grain infondu de quartz ; d) particule non-fondue.**

Les mesures de masse volumique et de taux de porosité sont présentées dans le **Tableau III-8**. En raison des particules infondues, la porosité du dépôt PP48 est élevée. Nevrla *et al.* [72] ont observé que, par rapport au méta-kaolin qui est anhydre, les revêtements de kaolinite ont tendance à être plus poreux en raison de la difficulté à éliminer son eau chimiquement liée.

**Tableau III-8. Masse volumique et porosité de du dépôt PP48.**

Masse volumique apparente (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
1,826 ± 0,012	27,4 ± 0,1	2,7 ± 0,1	30,1 ± 0,1

La distribution en taille des pores au sein du dépôt PP48 est présentée à la **Figure III-13**. Outre les pores submicroniques et micrométriques, la plupart des pores ont une taille moyenne située autour de 50 µm, certains pores pouvant atteindre des tailles plus de 100 µm. Certains d'entre eux

pourraient être le résultat de l'arrachement de particules non fondues lors de la préparation métallographique.

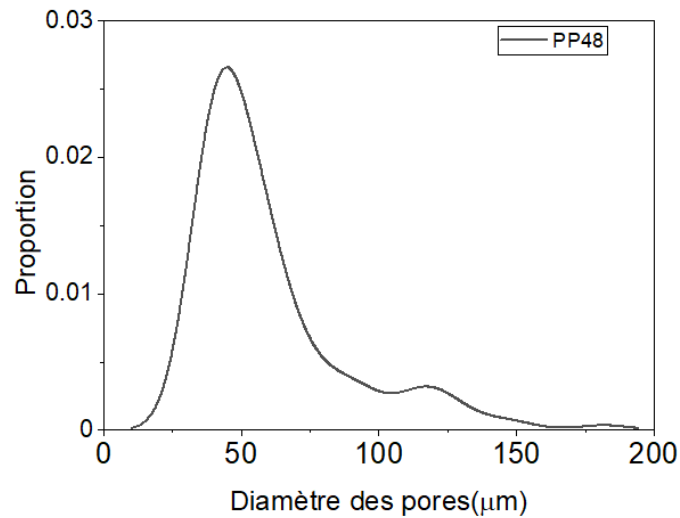


Figure III-13. Distribution en taille des pores dans le dépôt PP48.

### III.4.2. PP72

L'échantillon PP72 est obtenu à partir de la projection thermique d'une poudre atomisée contenant 61 % de corindon, 23 % de kaolinite, 14 % de feldspath et 2% de quartz (en masse). Le rendement de la projection thermique était également faible, de l'ordre de 30%.

#### III.4.2.1. Identification des phases

L'échantillon PP72 est constitué de corindon, de quartz, d'alumine- $\gamma$  et d'une matrice amorphe, suggérée par le dôme de diffraction à partir d'environ 15° (**Figure III-14**). La formation d'alumine- $\gamma$  dans le revêtement s'explique par le refroidissement rapide des particules fondues (qui ont des températures supérieures à 2000°C) au moment de l'impact avec le substrat plus froid (températures du substrat de  $520 \pm 61^\circ\text{C}$ ) [140].

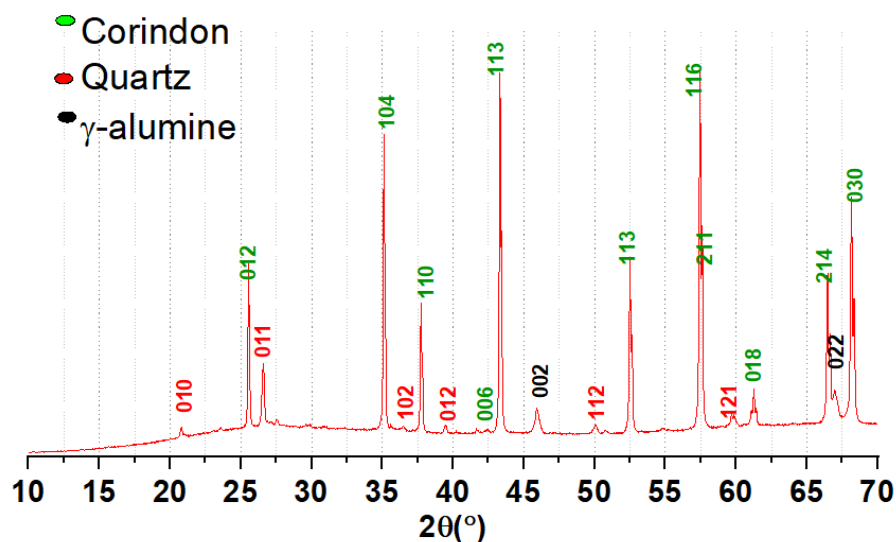


Figure III-14. Diffractogramme X du dépôt PP72.

Les proportions des phases sont présentées dans le **Tableau III-9**. Une teneur élevée en alumine- $\gamma$  révèle un bon degré de fusion de certains grains de corindon lors de la projection. Cependant, on peut observer à la fois sur la **Figure III-14** et dans le **Tableau III-9** que l'alumine est majoritairement présente sous forme alpha (corindon). Cela peut être une conséquence de la présence de kaolinite et de feldspath dans la poudre qui a réduit sa conductivité thermique globale, comme présenté dans le chapitre **III.4.1.1**.

**Tableau III-9. Proportions de phases présentes dans le dépôt PP72.**

Phase	Corindon	Quartz	Kaolinite	Feldspath
Proportion (%massique)	61	2	23	14
Phase	Corindon	Alumine- $\gamma$	Quartz	Phase amorphe
Proportion (%massique)	39,4 $\pm$ 3,1	6,9 $\pm$ 1,0	1,2 $\pm$ 0,2	52,5 $\pm$ 2,2

Les proportions d'oxydes dans la poudre de départ et au sein du revêtement, mesurées par fluorescence X, sont présentées dans le **Tableau III-10**. La perte de silice est le résultat du rebond du feldspath et de la kaolinite, tel que présenté dans le cas de l'échantillon PP48. Environ 15% en masse de corindon sont entrés dans la phase amorphe, tandis que 7% en masse de corindon ont formé de l'alumine- $\gamma$  à la suite de particules fondues s'étalant sur le substrat. L'ensemble de la kaolinite et du feldspath ayant atteint le substrat sont entrés en phase amorphe, du fait de leur décomposition thermique.

**Tableau III-10. Proportions des oxydes dans la poudre initiale PO72 et dans le dépôt PP72.**

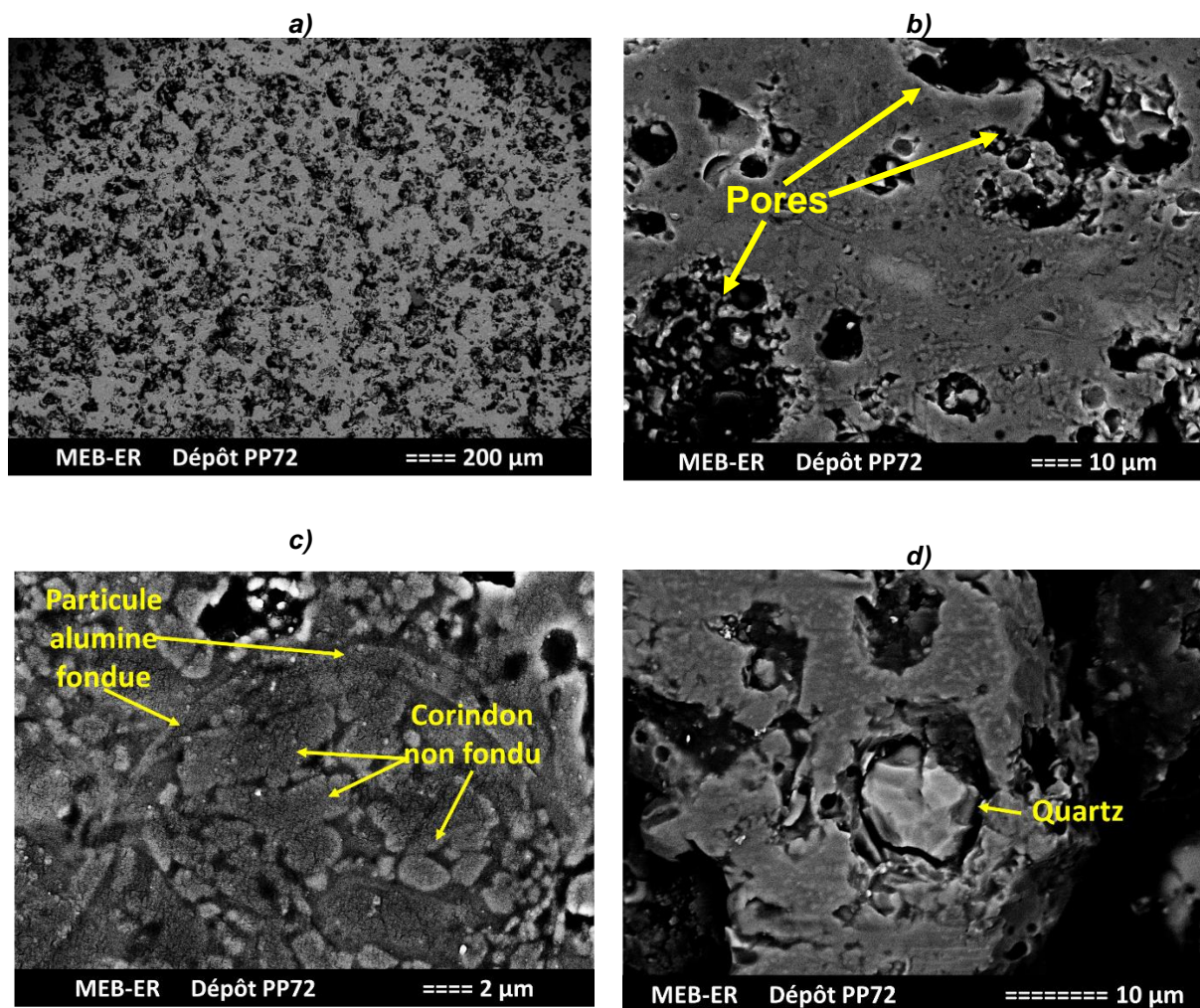
Echantillon	% massique							
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>
Poudre PO72	72,59	22,91	1,15	1,83	0,75	0,40	0,23	0,14
Dépôt PP72	76,36	19,32	1,15	1,83	0,63	0,38	0,22	0,11

### III.4.2.2. Microstructure et porosité

Les observations par MEB (**Figure III-15a** et **b**) ont révélé une porosité élevée au sein de ce dépôt. Comme précédemment suggéré lors de l'analyse structurale par DRX, cette porosité importante peut s'expliquer, d'une part, par une fusion insuffisante des particules de corindon initialement présentes dans la poudre de départ. Ces particules non fondues de corindon (**Figure III-15c**) induisent la formation de porosité au final dans le dépôt. D'autre part, des particules de quartz infondues sont également observées (**Figure III-15d**), ce qui est en accord avec les résultats de fluorescence X suggérant une perte de silice induite par le rebondissement des grains de kaolinite et feldspath, comme présenté dans le chapitre **III.4.1.1** [66].

Ainsi, la microstructure du revêtement est constituée d'alumine et de grains de quartz noyés dans une matrice amorphe d'aluminosilicate.





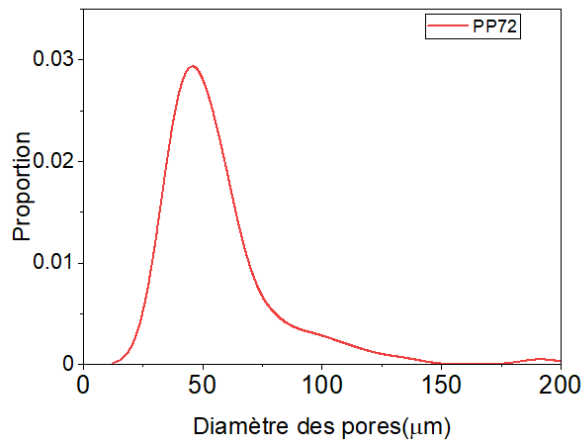
**Figure III-15** Micrographies obtenues par MEB à différents grossissements du dépôt PP72.

La porosité totale élevée de 25%, présentée dans le **Tableau III-11**, peut provenir de la difficulté à fondre la poudre de kaolinite, de la même manière que celle présentée dans le cas de la poudre PO48 au chapitre **III.4.1.2**. La porosité totale inférieure du PP72 par rapport à PP48 peut être le résultat de la plus faible teneur en kaolinite dans la poudre de départ. La porosité étant très élevée, les pores sont majoritairement interconnectés et ouverts.

**Tableau III-11.** Masse volumique et taux de porosité du dépôt PP72.

Masse volumique apparente (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
2,231 ± 0,011	22,5 ± 0,1	2,5 ± 0,1	25,0 ± 0,1

La distribution en taille des pores du dépôt PP72 est présentée dans la **Figure III-16**. On constate que les pores sont de grande taille, les plus grossiers pouvant atteindre plus de 100  $\mu\text{m}$  en de diamètre.



**Figure III-16. Distribution en taille des pores du dépôt PP72.**

### III.4.3. PPAV

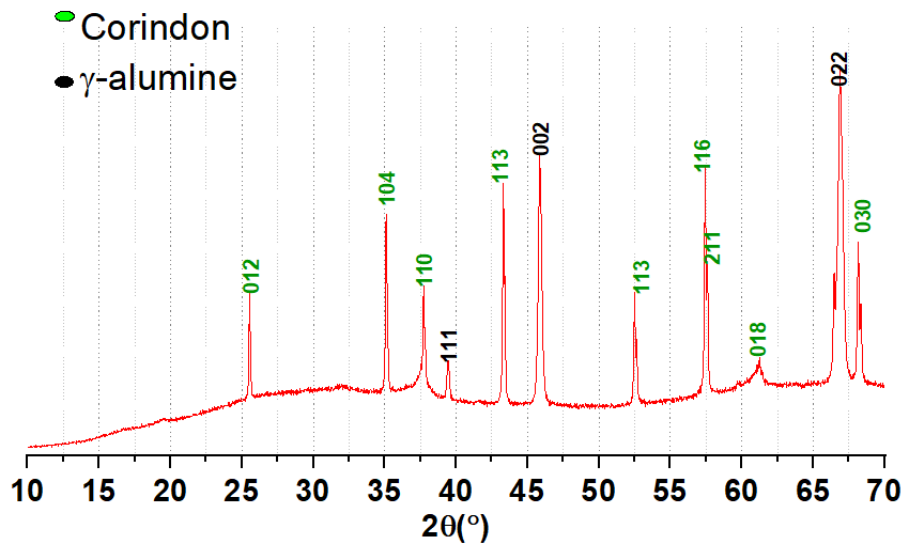
Les poudres PP48 et PP72 présentant de faibles rendements de projection et que les dépôts obtenus possèdent une porosité élevée due à une fusion incomplète, un mélange de particules d'alumine et de verre a été envisagé. Étant donné que le verre sodocalcique a une meilleure conductivité thermique, des températures de ramollissement et de fusion du verre plus basses, il a été considéré comme un candidat qui pourrait mieux interconnecter les particules d'alumine. Ainsi dans le cas des poudres préalablement projetées, on a obtenu des revêtements ayant une teneur en phase vitreuse beaucoup plus élevée que les frittés P72 et B50, seul un pourcentage de 19% de verre sodocalcique a été choisi en mélange avec de l'alumine afin d'avoir une proportion de phase vitreuse dans le revêtement plus proche de celle des frittés.

Les échantillons PPAV sont obtenus à partir de la projection thermique de poudres atomisées contenant 81% de corindon et 19% de verre sodocalcique. Le rendement de projection thermique est amélioré, et atteint une valeur de l'ordre de 50 % dans ce cas.

#### III.4.3.1. Identification des phases

L'analyse par DRX révèle la présence d'alumine à la fois sous forme alpha et gamma, ainsi que d'une phase amorphe, suggérée par le dôme et le bruit de fond continu élevé dans le diffractogramme mesuré (**Figure III-17**).





**Figure III-17. Diffractogramme par DRX du dépôt PPAV.**

Les proportions de ces phases sont résumées dans le **Tableau III-12**. La teneur plus élevée en alumine- $\gamma$  par rapport à celle de corindon dénote une meilleure fusion des particules d'alumine lors de la projection thermique par rapport aux dépôts PP48 et PP72. La meilleure fusion des grains d'alumine dans le cas du revêtement PPAV par rapport aux échantillons PP48 et PP72 pourrait être déterminée par le fait qu'il n'y a que 2 composants présents dans le mélange de poudre (corindon et particules de verre). Dans le cas des deux autres poudres, elles contiennent au moins 4 composants qui sont atomisés ensemble et pourraient influencer les propriétés thermiques de la poudre pendant la procédure de projection. La kaolinite et le feldspath présents dans les poudres PO48 et PO72 sont connus pour avoir une porosité intrinsèque élevée, et par conséquent une faible conductivité thermique. Lorsque la particule traverse le flux de plasma, le transfert de chaleur est mieux réalisé dans la poudre POAV en raison de la conductivité élevée de l'alumine ( $30 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [13]) et le verre sodo-calcique ( $1,06 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [141]), alors que dans une particule PO48 ou PO72 la présence de kaolinite ( $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [136]) et de feldspath ( $0,015\text{-}0,02 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  [137]) diminue le transfert de chaleur à travers toute la particule.

**Tableau III-12. Proportions de phases présentes dans le dépôt PPAV.**

Phases	Corindon	Alumine- $\gamma$	Phase amorphe
Proportion (%massique)	$14,6 \pm 2,5$	$26,6 \pm 3,1$	$58,8 \pm 1,8$

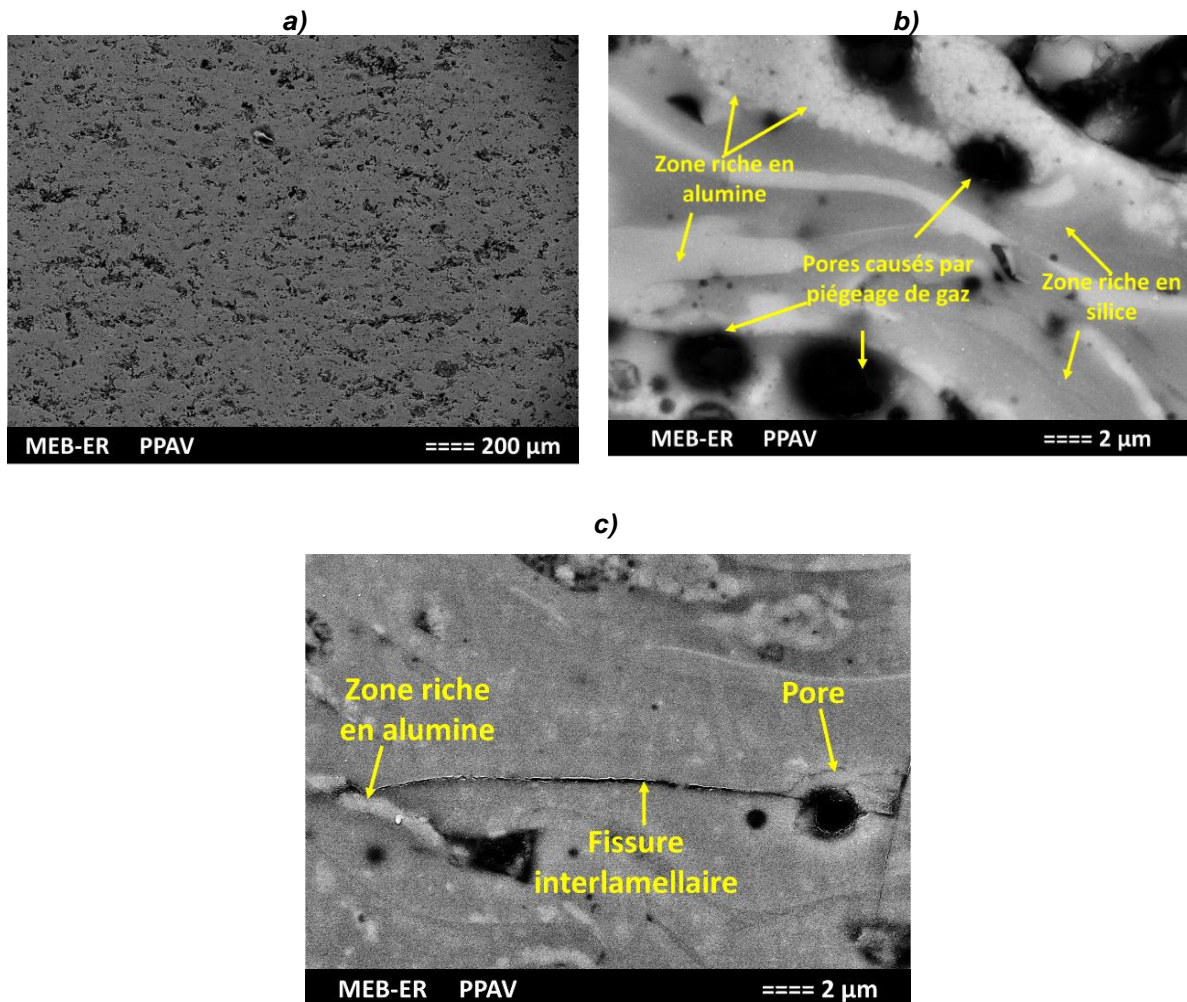
Les proportions des différents oxydes dans la poudre POAV et dans le revêtement PPAV sont indiquées dans le **Tableau III-13**. La diminution relevée de la teneur en silice est de l'ordre de 3%. Même si le verre sodocalcique a une conductivité thermique plus élevée que le feldspath et la kaolinite, il est encore près de 30 fois inférieur à celui de l'alumine. Par conséquent, cette diminution de la teneur en silice dans le revêtement par rapport à la poudre pourrait également être attribuée au rebond de certaines particules de verre non fondues. Néanmoins, par rapport à la composition chimique de la poudre de départ, on peut observer que la plupart des particules du revêtement fondent correctement, étant donné que sur les 85 % de particules de corindon initiales, plus de 26 % sont maintenant en phase d'alumine- $\gamma$  et environ 44% se trouvent dans la phase vitreuse.

**Tableau III-13. Proportions des oxydes dans la poudre initiale POAV et dans le dépôt PPAV.**

Échantillon	% massique								
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	NiO	ZnO
Poudre POAV	81,44	13,07	2,35	2,09	0,10	0,10	0,82	0,02	0,01
PPAV	85,34	10,03	0,97	2,45	0,06	0,08	0,96	0,02	0,01

### III.4.3.2. Microstructure et porosité

Les micrographies du dépôt PPAV, illustrées à la **Figure III-18**, révèlent une microstructure beaucoup plus dense que les échantillons PP48 et PP72 (**Figure III-18a**). Le revêtement est composé à la fois de structures lamellaires de particules fondues (**Figure III-18b**) et de particules d'alumine infondues. Les zones à forte teneur en silice présentent des pores, qui peuvent être provoqués par le piégeage de gaz lors de la fusion du verre. Des microfissures inter-lamellaires sont présentes, et elles semblent être arrêtées par des zones riches en alumine (**Figure III-18c**).



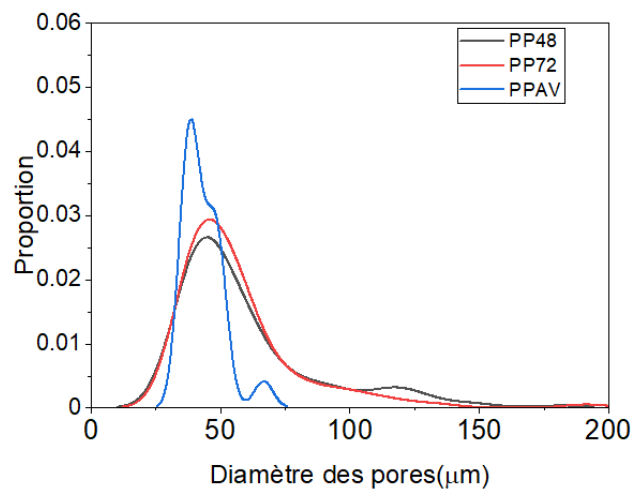
**Figure III-18. Micrographies du dépôt PPAV : a) microstructure du dépôt à faible grandissement ; b) pores globulaires induits par le piégeage de gaz ; c) fissure interlamellaire arrêtée par une zone riche en alumine.**

La porosité et la masse volumique de l'échantillon PPAV ont été mesurées par poussée d'Archimède (**Tableau III-14**). La masse volumique plus élevée s'explique par une teneur en alumine supérieure aux dépôts PP48 et PP72, ainsi que par un taux de porosité inférieure. La diminution du taux de porosité au sein du revêtement PPAV s'explique par l'utilisation de particules d'alumine plus fines (de taille submicronique), ce qui améliore la fusion des particules et conduit à un meilleur étalement des lamelles. Par rapport à la silice utilisée dans les poudres pour les dépôts PP48 et PP72, les particules de verre pourraient améliorer la connexion entre les particules d'alumine du fait que le verre pourrait avoir des propriétés thermiques plus adaptées à la projection plasma que le quartz. Le verre sodo-calcique a une température de ramollissement de 700°C et une température de fusion de 1000°C, alors que la température de fusion du quartz est de 1705°C. Leurs chaleurs spécifiques sont de 0,87 J·g<sup>-1</sup>·C<sup>-1</sup>[141] pour le verre sodo-calcique et de 0,7 J·g<sup>-1</sup>·C<sup>-1</sup>[142] pour le quartz, ce qui signifie que la quantité d'énergie nécessaires pour fondre les deux composants sont de 870 J·g<sup>-1</sup> pour le verre sodo-calcique et de 1193 J·g<sup>-1</sup> pour le quartz. Par conséquent, les particules de verre atteignent plus rapidement l'état de fusion que les particules de quartz.

**Tableau III-14. Masse volumique et taux de porosité du dépôt PPAV.**

Masse volumique apparente (g·cm <sup>-3</sup> )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
2,563 ± 0,009	13,7 ± 0,1	3,1 ± 0,1	16,8 ± 0,1

La distribution en taille des pores de la céramique PPAV est présentée sur la **Figure III-19**. La distribution de la taille des pores révèle un maximum de fonction gaussienne autour de la valeur de 40-50 µm pour les trois revêtements d'aluminosilicate. La distribution des pores semble être plus étroite autour de 40 µm pour le revêtement PPAV, alors que pour le revêtement PP48, elle semble présenter un épaulement autour de 120 µm en taille des pores. Pour le dépôt PP72, même si la distribution des pores est monomodale, celle-ci est la plus large des trois, englobant en nombre des tailles de 40 µm à plus de 100 µm.



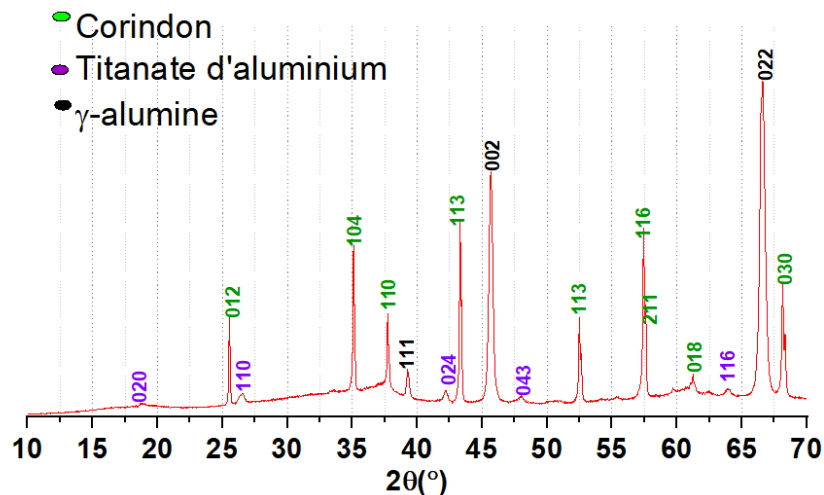
**Figure III-19. Distribution en taille des pores des dépôts PP48, PP72 et PPAV.**

### III.4.4. PPAT

L'échantillon PPAT a été obtenu par projection thermique à partir d'une poudre atomisée et frittée contenant 82 % de corindon, 8,3 % de titanate d'aluminium, 9,4 % de rutile (en masse). L'utilisation de cette poudre vise à créer des revêtements durs et denses avec une porosité très réduite par rapport aux poudres d'alumine-silice présentées précédemment. Le rendement de projection de cette poudre est nettement amélioré, et atteint quasiment 90%.

#### III.4.4.1. Identification des phases

La composition de phases identifiées pour l'échantillon PPAT, illustrée à la **Figure III-20**, est la suivante : présence de corindon, d'alumine- $\gamma$ , de titanate d'aluminium et d'une phase amorphe.



**Figure III-20. Diffractogramme par DRX du dépôt PPAT.**

Les proportions des phases présentes dans l'échantillon PPAT sont résumées dans le **Tableau III-15**. Ce matériau présente le ratio le plus élevé entre les teneurs respectives d'alumine- $\gamma$  et de corindon. Cela peut résulter du fait que les particules de la poudre de départ pré-frittées ne se désintègrent pas en vol, et sont ainsi mieux fondues. Il semble donc finalement que la formation d'alumine- $\gamma$  soit favorisée lors du refroidissement rapide à l'impact avec le substrat froid. Une autre preuve de la bonne fusion des particules en vol est le fait que les 9 % de rutile dans la composition de la poudre initiale associé à près de 26 % d'alumine forment la phase vitreuse du revêtement.

**Tableau III-15. Proportions de phases présentes dans le dépôt PPAT.**

Phases	Corindon	Alumine- $\gamma$	Titanate d'aluminium	Phase amorphe
Proportion (%massique)	9,3 ± 2,5	45,2 ± 3,5	10,2 ± 2,1	35,3 ± 2,7

La composition en oxydes du revêtement PPAT est présentée dans le **Tableau III-16**. Les teneurs à la fois en alumine et en dioxyde de titane sont pratiquement inchangées avant et après la phase de projection. Ceci confirme le bon rendement obtenu lors de la procédure de projection thermique grâce à l'utilisation de particules pré-frittées qui ne contiennent pas de traces d'eau chimiquement liée, et peuvent donc être fondus plus facilement.

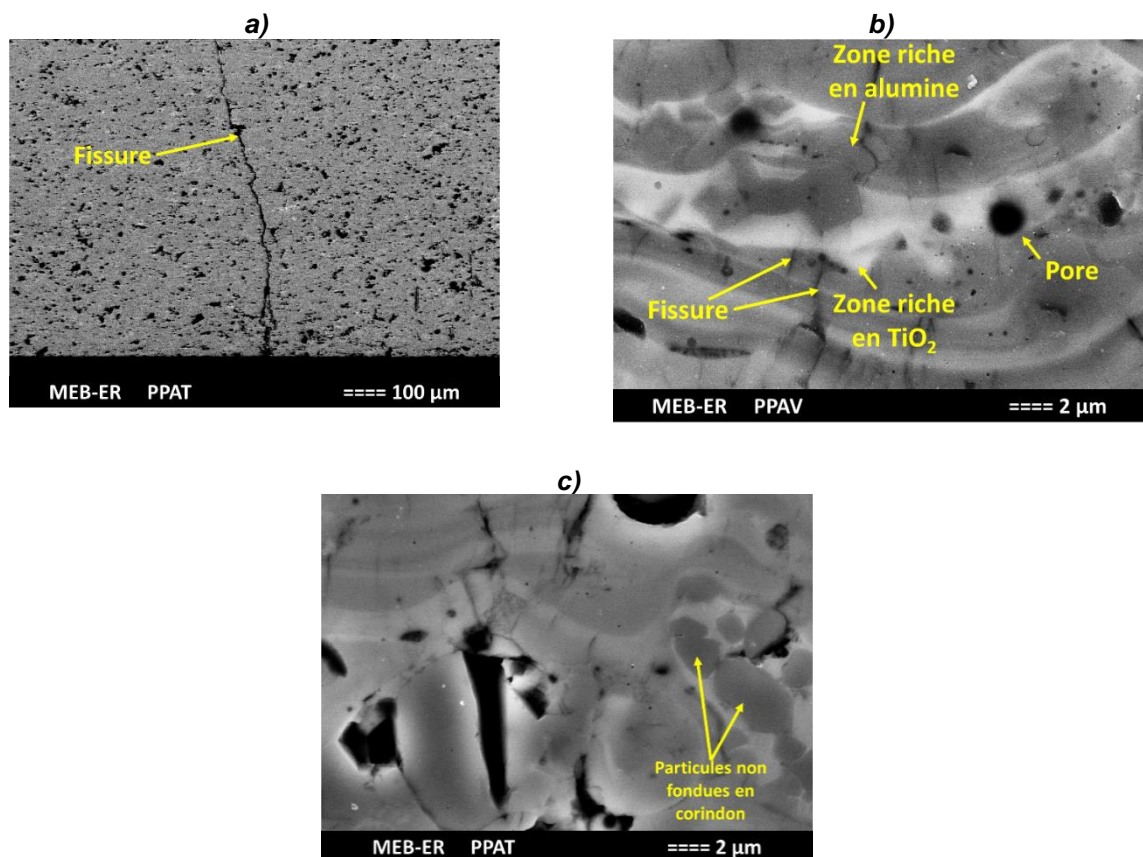
**Tableau III-16. Proportions des oxydes dans la poudre initiale POAT et dans le dépôt PPAT.**



Échantillon	%massique				
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	TiO <sub>2</sub>
Poudre POAT	84,529	0,040	0,044	0,269	15,118
PPAT	84,279	0,203	0,076	0,281	15,161

### III.4.4.2. Microstructure et porosité

Au niveau microstructural, la porosité globale de l'échantillon PPAT semble être largement inférieure à celles des autres dépôts (**Figure III-21a**). Toutefois, de nombreuses microfissures intra-lamellaires sont visibles, notamment au niveau des zones riches en alumine (zones plus sombres à la **Figure III-21b**). Une fissure importante s'étendant sur une longueur d'environ 400  $\mu\text{m}$  est également observable (**Figure III-21a**). Ces défauts ont très probablement été créés lors de la procédure de projection en raison notamment des gradients thermiques induits combiné à la forte anisotropie de dilatation thermique du titanate d'aluminium :  $-3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe a),  $+11,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe b) et  $+21,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (axe c) [74] [143]. De plus, des pores globulaires sont observables, induits probablement par le piégeage de gaz pendant la projection thermique. Globalement, la microstructure de l'échantillon PPAT est constituée de zones entièrement fondues, avec toutefois quelques particules de corindon non fondues (**Figure III-21c**).



**Figure III-21. Micrographies du dépôt PPAT.**

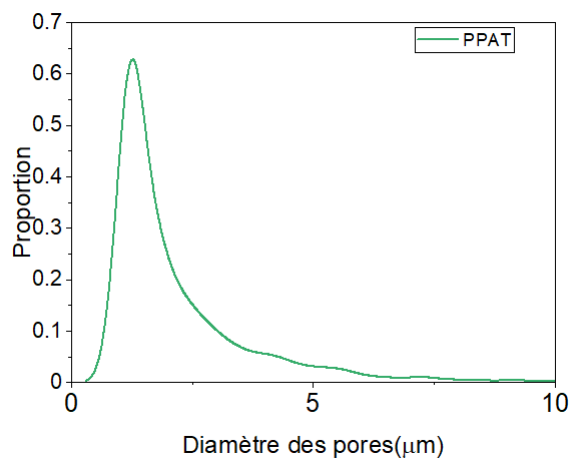
La masse volumique apparente du dépôt PPAT est la plus élevée de tous les revêtements élaborés (**Tableau III-17**), étant donné ses teneurs élevées en alumine et oxyde de titane couplées

à une faible porosité. La faible porosité s'explique notamment par la température de fusion inférieure du  $\text{TiO}_2$  (1843°C) qui lie les grains d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2072°C), conduisant à un plus fort rendement de projection [144].

**Tableau III-17. Masse volumique et porosité du dépôt PPAT.**

Masse volumique apparente ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Porosité ouverte (%)	Porosité fermée (%)	Porosité totale (%)
3,381 ± 0,012	5,4 ± 0,1	1,7 ± 0,1	7,1 ± 0,1

La distribution en taille des pores du dépôt PPAT est présentée dans la **Figure III-22**. La taille des pores est majoritairement inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . L'architecture poreuse est donc beaucoup plus fine que dans les autres dépôts. L'influence du  $\text{TiO}_2$  comme agent de densification est également visible dans ce cas où les tailles de pores du revêtement sont similaires à celles des assemblages céramiques B50 et P72. Comme mentionné précédemment, le  $\text{TiO}_2$  fond à une température plus basse que l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et, par conséquent, il peut lier les particules d'alumine entre elles.



**Figure III-22. Distribution en taille des pores au sein du dépôt PPAT.**

#### III.4.5. Comparaison des microstructures des dépôts

Les analyses structurales et chimiques ont révélé le fait que les principaux composants sont le corindon et la matrice vitreuse. La teneur en matrice vitreuse diminue avec l'augmentation de la teneur en alumine, sauf pour le revêtement PPAV (58% en masse de phase amorphe et 85% en masse d'alumine au total) qui a une teneur en phase amorphe plus élevée que le PP72 (52,5% de phase amorphe et 76% d'alumine au total, en masse). Il faut mentionner le fait que la poudre de départ pour le revêtement PPAV contient déjà environ 19% en masse de verre sodocalcique.

La présence d'alumine- $\gamma$  dans les revêtements indique que les particules de corindon initiales ont fondu en vol avant l'impact sur le substrat. La présence de corindon dans la microstructure des dépôts pourrait être, soit due à la mauvaise fusion de certaines de ces particules, soit résulter du chauffage du substrat avec la torche fournissant ainsi l'énergie nécessaire pour obtenir la transformation de l'alumine- $\gamma$  en alumine- $\alpha$ . Les échantillons obtenus à partir de poudres à plusieurs composants (PP48 et PP72) possèdent au final plus de corindon infondu que d'alumine- $\gamma$ . Cela s'accompagne d'un faible rendement de projection thermique mesuré, en raison de la fragmentation des particules en vol, et de la difficulté à fondre en vol des particules de kaolinite et de feldspath dont les conductivités thermiques sont faibles. Dans la fabrication des dépôts d'aluminosilicate

(PP48, PP72 et PPAV), une perte de silice comprise entre 3 et 5% en masse est observée, ce qui est liée à la volatilisation des particules de silice et/ou la fragmentation des particules atomisées.

L'élaboration de l'échantillon PPAT semble être le processus engendrant le moins de variation en termes de composition chimique, avec des teneurs en oxydes quasi-similaires entre la poudre de départ et le revêtement. En outre, dans ce cas, les particules initiales de corindon semblent bien fondues et conduisent au final à la formation de lamelles d'alumine- $\gamma$ .

Au niveau microstructural, le revêtement PPAV présente la masse volumique la plus élevée et la plus faible porosité des revêtements à base d'alumine-silice élaborés. Même si la poudre de départ n'est pas pré-frittée, le revêtement présente une microstructure beaucoup plus dense que les dépôts PP48 et PP72. Ceci semble être lié au fait que, d'une part, la poudre utilisée est alors issue du mélange de deux composés uniquement. D'autre part, les particules d'alumine sont alors plus fines (submicroniques), favorisant leur fusion lors de la projection. Le verre sodocalcique semble réduire la porosité du revêtement PPAV, par rapport au PP48 et PP72, comme on peut le voir sur la **Figure III-19b**. Quelques délaminations apparaissent dans le revêtement ainsi que quelques microfissures au travers des lamelles, mais celles-ci semblent être arrêtées par les zones riches en alumine.

Le revêtement PPAT possède la masse volumique la plus élevée et la plus faible porosité de tous les dépôts. Ces résultats sont principalement dus à la poudre de départ pré-frittée et au fait que le dioxyde de titane peut mieux connecter les particules d'alumine en raison de sa température de fusion inférieure. Aussi, le pré-frittage des particules atomisées permet une meilleure conductivité thermique entre les composants de la particule, et facilite ainsi leur fusion dans le jet de plasma. Le problème de l'utilisation de ce type de poudre est la tialite, produit de réaction obtenu lors du frittage de la poudre de départ. Ce composé présente un comportement en dilatation thermique fortement anisotrope suivant les axes cristallographiques et, par conséquent, il conduit à la formation de fissures dans le revêtement.

### III.5. Conclusions

Ce chapitre a présenté les résultats relatifs à la structure, à la composition chimique et à la microstructure des frittés B50 et P72, ainsi que des dépôts projetés PP48, PP72, PPAV et PPAT.

Concernant les frittés, la composition chimique des échantillons B50 et P72 est principalement constituée de grains de corindon et de cristaux de mullite enveloppés dans une matrice vitreuse. Cependant, l'échantillon B50 contient également des grains de quartz qui présentent des décohésions périphériques à l'interface avec la matrice. Ces décohésions sont très probablement dues au désaccord dilatométrique entre le quartz et la matrice, en particulier autour de la température de transition de phases du quartz à 573°C. Ces défauts sont importants à considérer pour ce matériau car ils pourraient être des points d'initiation de la rupture pour ce matériau sous sollicitation mécanique.

Les mesures de masse volumique pour ces deux frittés montrent que l'échantillon P72 a une masse volumique plus élevée et une porosité supérieure par rapport à l'échantillon B50. La composition plus riche en corindon est à l'origine de cette masse volumique plus élevée. De la même manière, la plus faible porosité mesurée sur l'échantillon B50 peut être attribuée à la présence plus importante d'une phase peu visqueuse qui apparaît pendant le frittage. Le composant principal de cette phase est la silice qui est en concentration plus élevée dans le B50 que dans le P72. Ceci va avoir pour conséquence de faciliter le comblement de la porosité à haute température, expliquant ainsi la plus grande densification de B50 par rapport à P72.

Pour les dépôts projetés, les échantillons PP48, PP72 et PPAV ont été obtenus par projection plasma de poudres à base d'aluminosilicate uniquement atomisées, sans préfrittage avant la projection thermique. Le dépôt PPAT a été obtenu à partir d'une poudre pré-frittée d'alumine et de dioxyde de titane. Les échantillons PP48, PP72 et PPAV présentent les valeurs de porosité les plus élevées. Celles-ci ont été provoquées par la fragmentation des poudres lors de la projection thermique et probablement par les faibles conductivités thermiques des constituants. L'échantillon PPAV a une porosité légèrement inférieure à celle des autres échantillons d'aluminosilicate (PP48 et PP72) en raison des conductivités thermiques plus élevées des composants de la poudre de départ POAV.

L'échantillon PPAT est le plus homogène en termes de microstructure et de composition chimique grâce à la poudre de départ pré-frittée. Il possède le taux de porosité le plus faible, avec des tailles de pores inférieures à 20  $\mu\text{m}$  de diamètre. Cependant, le titanate d'aluminium présent dans le revêtement semble être à l'origine de microfissures importantes.

Dans le quatrième chapitre, la microstructure et la composition chimique discutées dans ce chapitre seront corrélées au comportement thermomécanique des échantillons frittés et des revêtements projetés. Une attention particulière sera portée à l'effet sur le comportement mécanique des microfissures présentes autour et à travers les particules de quartz de l'échantillon B50. L'effet du quartz sur le comportement de B50 sera également étudié à haute température en comparaison avec l'échantillon P72, en particulier à la transition  $\beta$ - $\alpha$  autour de 573°C.

Concernant les revêtements, l'étude portera sur l'effet de la porosité et de la liaison des lamelles sur la réponse mécanique des échantillons projetés. Le test à haute température fournira des informations concernant la réactivité et la diminution de la viscosité de la phase amorphe, en particulier dans le cas des revêtements d'aluminosilicate.

Enfin une étude comparative sera présentée entre les échantillons aluminosilicates frittés (B50 et P72) et projetés (PP48 et PP72) afin d'observer le comportement thermomécanique sur des échantillons de composition similaire mais obtenus *via* des procédés de fabrication différents.









## Partie IV. Comportement mécanique à température ambiante et à haute température

### IV.1. Introduction

Nous avons vu dans la partie III que l'échantillon B50 (41,7% en masse de corindon, 20,2% en masse de cristaux de mullite, et 3,1% en masse de quartz, enrobé dans 35% en masse de matrice vitreuse) et l'échantillon P72 (58,6% en masse de corindon, 14,6% de mullite, 1,4% d'indialite et une matrice vitreuse de 25,4%) présentent une porosité totale similaire, d'environ 9%. Cependant, la présence de fissures à travers et autour des grains de quartz est notable dans l'échantillon B50. Ces défauts ont très probablement été causés par le changement soudain de dilatation thermique du quartz vers 573°C, pendant la phase de refroidissement après le frittage. Les revêtements PP48 et PP72 sont composés de : 20,6% en masse de corindon, 13,8% en masse de quartz et 65,6% en masse de phase vitreuse pour PP48 et 39,4% en masse de corindon, 6,9% en masse d'alumine- $\gamma$ , 1,2% en masse de quartz et 52,5% en masse d'amorphe phase pour PP72. Ces deux revêtements ont des valeurs élevées de porosité totale, 27 % pour PP48 et 22 % pour PP72. Ces valeurs de porosité élevées peuvent avoir été provoquées par les difficultés de fusion des particules dans le jet de plasma du fait des faibles conductivités thermiques de la kaolinite et du feldspath présents dans la poudre de départ.

Le revêtement PPAV, obtenu à partir de 85 % en masse de corindon submicronique et de 15 % en masse de verre sodocalcique, est constitué de 14,6 % en masse de corindon, de 26,6 % d'alumine- $\gamma$  et de 58,8 % de phase amorphe. La porosité totale de 16%, bien inférieure à celle de PP48 et PP72 peut signifier que les particules de verre dans la poudre de départ peuvent avoir améliorées l'adhésion interlamellaire.

Le revêtement PPAT est constitué de 9,3% en masse de corindon, 45,2% en masse d'alumine- $\gamma$ , 10,2% de titanate d'aluminium et 35,3% de phase amorphe. Grâce à la teneur élevée en alumine- $\gamma$ , et à une porosité totale de 7,1%, il présente le meilleur rendement de projection de tous les revêtements considérés. Cependant, ce revêtement présente des microfissures créées par le titanate d'aluminium en raison du caractère fortement anisotrope de ses coefficients de dilatation thermique.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser le comportement thermomécanique d'échantillons d'aluminosilicate frittés (B50 et P72) et d'échantillons de soudures à base d'alumine réalisées par projection plasma (PP48, PP72, PPAV et PPAT) afin de répondre aux deux questions suivantes :

- Quel est le matériau fritté le mieux adapté au cahier des charges à partir duquel le surconteneur sera élaboré ?
- Quel est l'échantillon obtenu par projection plasma le plus « compatible » thermomécaniquement parlant (faible désaccord dilatométrique) avec ce matériau fritté ?

La première étape s'est concentrée sur l'étude des propriétés d'élasticité et du comportement mécanique à température ambiante (module d'Young (E) et résistance à la rupture en Flexion 4 points (F4P)) des échantillons frittés et projetés. La technique d'émission acoustique (EA) a été ici utilisée en complément des essais mécaniques (F4P) afin de mieux appréhender et interpréter les changements microstructuraux (chronologie des phénomènes) intervenant lors du chargement.

Dans un second temps, des mesures dilatométriques, d'échographie ultrasonore (US) et d'émission acoustique (EA) ont été réalisées à haute température, afin de caractériser et de mieux comprendre les évolutions microstructurales des matériaux soumis à des sollicitations thermiques. Cette analyse à haute température, particulièrement adaptée à la description et à l'évaluation de la

compatibilité thermomécanique entre les échantillons projetés et ceux frittés, permet également d'anticiper les comportements couplés des matériaux lors de la soudure de l'un par l'autre.

## IV.2. Moyens expérimentaux et méthodes de mesure

### IV.2.1. Analyse dilatométrique

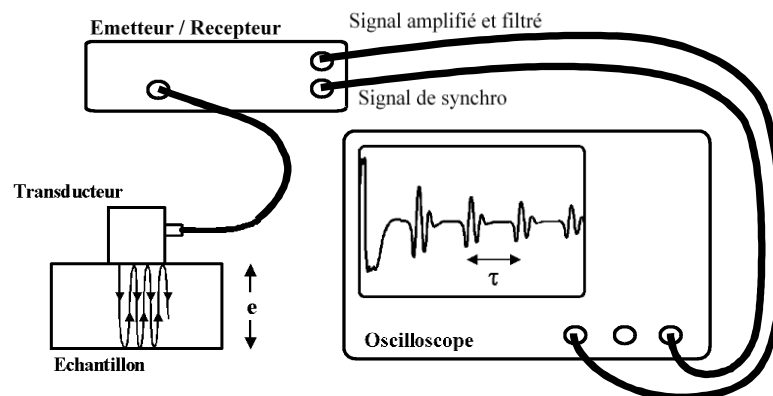
L'analyse de la dilatation thermique a été réalisée sur un dilatomètre DIL 402 C avec des échantillons préalablement découpés aux dimensions suivantes : 4X4X25 mm<sup>3</sup>. Le cycle thermique consistait en une vitesse de chauffage de 5°C/min à 1200°C, un palier en température d'une heure et une vitesse de refroidissement jusqu'à la température ambiante de 5°C/min.

### IV.2.2. Détermination des propriétés d'élasticité par échographie ultrasonore

Les mesures par échographie ultrasonore (US) permettent de déterminer les constantes d'élasticité, c'est-à-dire le module d'élasticité (E), le module de cisaillement (G) et le coefficient de Poisson ( $\nu$ ). L'identification de ces propriétés se base sur la mesure de temps de vol de l'onde dans le matériau.

#### IV.2.2.1. Essais ultrasonores à température ambiante

La mesure du module d'Young à température ambiante a été réalisée en échographie en mode infini (dimension de l'échantillon  $\gg \gg$  longueur d'onde  $\lambda$ ) au contact et en mode réflexion. Dans ce cas, un transducteur agit à la fois comme émetteur et récepteur de l'onde. Le transducteur, placé perpendiculairement sur l'échantillon, envoie une onde ultrasonore qui se déplace vers la face opposée où elle se réfléchit à l'interface. Lorsqu'elle revient au transducteur, le temps de vol est mesuré à l'aide d'un oscilloscope entre les échos de fond et d'interface issus de l'onde (**Figure IV-1**).



**Figure IV-1. Représentation schématique de la technique d'échographie ultrasonore au contact à température ambiante[145].**

En connaissant l'épaisseur de l'échantillon, on détermine la vitesse de l'onde US avec l'équation suivante :

$$V_{L/T} = \frac{e}{\tau_{L/T}} \quad \text{Équation 23}$$

Où  $V$  est la vitesse de l'onde longitudinale (L) ou transversale (T) transitoire,  $e$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $\tau$  est le temps de vol de l'onde pour effectuer un aller-retour à travers l'échantillon [146].

Le module de Young (E), le module de cisaillement (G) sont calculés à partir de ces mesures de vitesses [147]. Le coefficient de Poisson ( $\nu$ ) est déduit des valeurs de E et G :

$$E = \rho \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{\frac{V_L^2}{V_T^2} - 1} \quad \text{Équation 24}$$

$$G = \rho V_T^2 \quad \text{Équation 25}$$

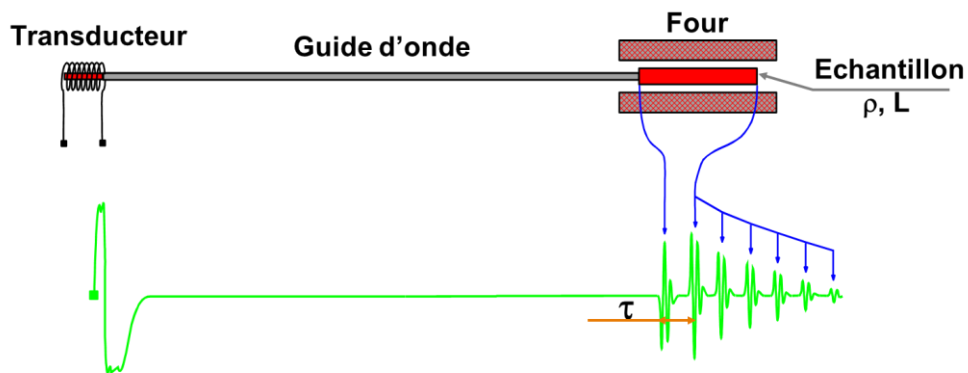
$$\nu = \frac{E}{2G} - 1 \quad \text{Équation 26}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique de l'échantillon.

La fréquence de travail des transducteurs utilisés lors de cette investigation est de 10 MHz (WC37-10 et SW37-10, Ultrason, State College, USA). Les échantillons massifs (B50 et P72) ont été usinés aux dimensions suivantes : 10 mm x 10 mm x 10 mm. Les échantillons projetés (PP) ont été usinés à 60 mm x 15 mm x 5 mm.

#### IV.2.2.2. Essais à haute température

Pour l'étude des propriétés d'élasticité à haute température, et bien que la technique utilisée soit similaire, la mise en œuvre de cette dernière est relativement différente. En effet, le transducteur ne pouvant être directement sur l'échantillon à haute température ( $\gg 1000^\circ\text{C}$ ) il est indispensable d'intercaler un guide d'onde entre l'échantillon et le transducteur afin de préserver ce dernier. De plus, il faut adapter la géométrie de l'échantillon au volume utilisable du four. Toutes ces considérations prises en compte, le choix de la technique d'échographie ultrasonore en **mode barre longue** a été retenu. Pour cette méthode, les ondes (longitudinales ou transversales) se propagent dans la longueur d'un échantillon parallélépipédique de dimension principale plus longue que les autres (d'où le nom de la méthode !) créant une sollicitation de traction-compression (dans le cas d'ondes longitudinales) ou de torsion (dans le cas d'ondes transversales (cisaillement)). La représentation schématique de la méthode est représentée sur la **Figure IV-2**.



**Figure IV-2. Principe du montage expérimental pour la mesure du module de Young à haute température [146], [148].**

Un transducteur magnétostrictif émet des ondes ultrasonores dans l'échantillon au travers d'un guide d'ondes en alumine. Ce dernier est collé sur l'échantillon à l'aide d'une colle réfractaire (ciment

alumineux), qui est mélangée avec un peu de poudre de l'échantillon testé afin d'adapter les éventuel désaccords dilatométriques pouvant mener à la rupture entre le guide d'onde et l'échantillon. L'analyse des échos d'interface guide-échantillon et de fond (échantillon-air) permet de mesurer le temps de vol ( $\tau$ ) de l'onde longitudinale, à partir duquel on détermine le module de Young (E) :

$$E = \rho \left( \frac{2L}{\tau} \right)^2 \quad \text{Équation 27}$$

Où  $\rho$  est la masse volumique et L la longueur de l'échantillon [148].

L'évolution du module d'élasticité E a été caractérisé pour chaque échantillon lors d'un cycle thermique ayant pour paramètres : montée à 5°C/min jusqu'à 1200°C, puis un palier d'une heure à cette température et un retour à l'ambiante à 5°C/min. Les échantillons massifs (B50 et P72) ont été usinés aux dimensions suivantes : 5 mm x 6 mm x 100 mm. Les échantillons projetés (PP) ont été usinés à 3,5 mm x 4,5 mm x 60 mm.

### IV.2.3. Emission acoustique

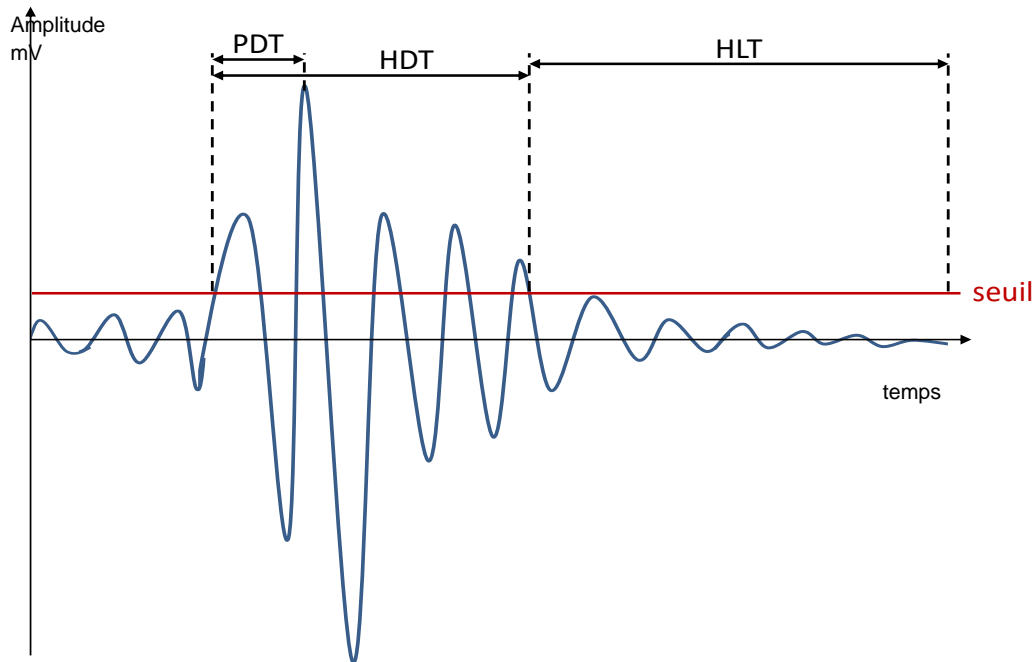
#### IV.2.3.1. Principe et mise en œuvre

La norme NF A 09-350 définit l'émission acoustique comme un phénomène de libération soudaine d'énergie sous forme d'ondes élastiques transitoires au sein d'un matériau soumis à une sollicitation. Les ondes élastiques émises sont initialement des ondes ultrasonores de volume, longitudinales ou transversales, mais subissent des conversions de mode selon la géométrie de la structure traitée. La combinaison de ces différents modes donne en un point et à un instant donné, une vibration transitoire sous forme d'un paquet d'ondes ou salves (**Figure IV-3**). D'une manière générale, la technique d'émission acoustique consiste donc à enregistrer ces vibrations, afin de pouvoir ensuite analyser les paramètres caractéristiques de celles-ci. Plusieurs études impliquant l'émission acoustique ont été menées pour mieux comprendre des mécanismes microstructuraux tels que la rupture lors de chargements mécaniques de matériaux [149], [150], le suivi de l'initiation et la propagation des fissures [151], le mouvement des dislocations [152], les dégagements gazeux [153], ou le suivi *in situ* de la prise d'un ciment [154], [155].

Lorsqu'un signal est détecté, il est indispensable de séparer au mieux les signaux associés aux phénomènes étudiés du bruit de fond. Pour cela, différents types de capteurs (large bande ou résonnant) ainsi que différents paramètres de traitement des données doivent être pris en compte. La définition d'un seuil d'acquisition en  $\text{dB}_{\text{EA}}$  (normalisé à 1  $\mu\text{V}$ ) et la présence de filtres fréquentiels permettent de s'affranchir de la plus grande partie des signaux parasites. De plus, trois fenêtres temporelles [156] sont optimisées pour maximiser la définition des salves (**Figure IV-3**).

- **Peak Definition Time (PDT)** : permet de définir l'amplitude maximum de la salve. Cette fenêtre se déclenche au premier passage du seuil et se réenclenche chaque fois qu'une amplitude supérieure est détectée. Elle définit donc également le temps d'arrivée du pic de plus forte amplitude à partir du premier dépassement de seuil défini par l'utilisateur (**rise time**) ;
- **Hit Definition Time (HDT)** : définit la durée totale de la salve. Cette fenêtre se déclenche chaque fois que le seuil est franchi en amplitude ;
- **Hit Lockout Time (HLT)** : Cette fenêtre ne se déclenche que lorsque la précédente (HDT) est parvenue à son terme sans re-déclenchement. La durée de la salve étant fixée, un temps

d'aveuglement (lockout) du système est donc enclenché (HLT) afin d'éliminer les réflexions parasites pouvant venir se mélanger avec le signal initial.



**Figure IV-3. Définition des fenêtres temporelles pour la séparation des signaux.**

Ces paramètres sont définis par le biais du test dit « de la mine de crayon » (test de Hsu-Nielsen (norme NF EN 1330-9)) qui consiste à casser de manière sèche une mine de crayon de dureté 2H, d'un diamètre de 0,5 mm, et d'une longueur de 3 mm. L'amplitude du signal détecté doit être supérieure à 80 dB. Ce test permet d'une part de s'assurer du bon couplage des capteurs, de vérifier que le système d'acquisition n'enregistre qu'une seule salve (validité des PDT, HDT et HLT) [157] et d'autre part de vérifier la bonne localisation des sources.

Les paramètres conventionnels extraits du signal EA peuvent être décrits comme suit

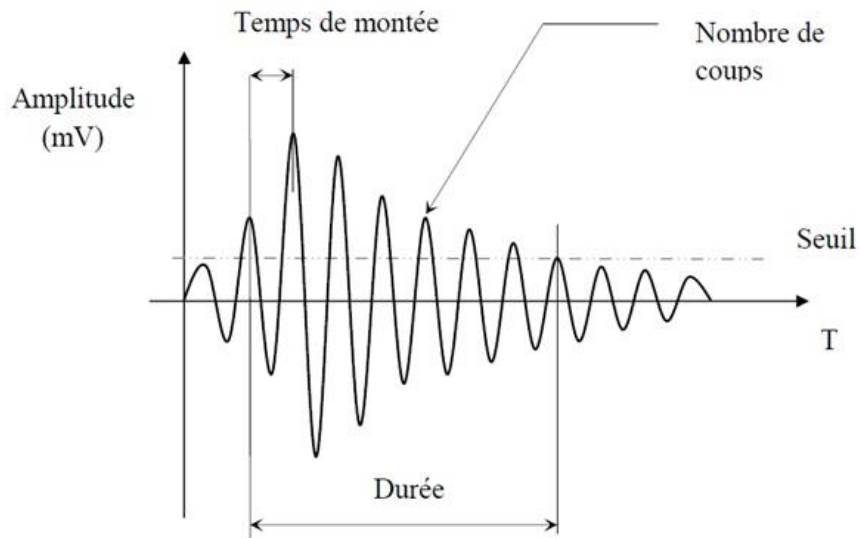
**Paramètres amplitude-temps (Figure IV-4) :**

- **-Seuil** : est l'un des paramètres les plus importants pour caractériser les signaux. Seuls les signaux ayant franchi un niveau d'amplitude prédéfini sont enregistrés [158].
- **-Amplitude (dB<sub>EA</sub>)** ou l'amplitude maximale du signal pendant la durée de la salve [159].
- **-Temps de montée** : temps passé entre le début du signal et le point de l'amplitude maximale [146].
- **-Coups** : nombre de fois où le signal a dépassé le seuil [146].
- **-Durée (µs)** : la période entre le premier et le dernier passage du seuil dans un signal EA [146].
- **-True énergie** : mesuré en attoJ=10<sup>-18</sup> Joules, est la surface calculée sous la courbe du signal. Les systèmes d'évaluation EA calculent l'énergie comme suit :

$$E = \int_0^t V^2(t) dt \qquad \text{Équation 28}$$



où  $V$  est l'amplitude de la salve,  $t$  la durée de la salve [146].



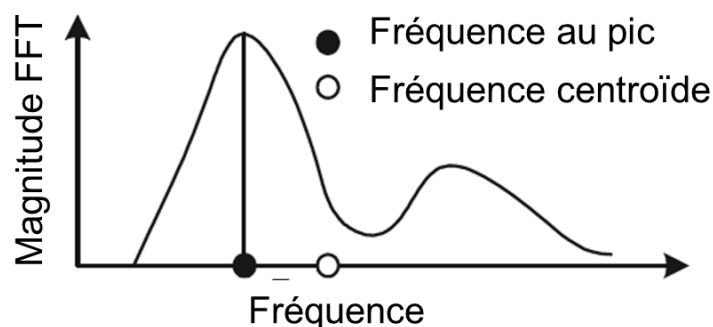
**Figure IV-4. Représentation de certaines caractéristiques d'émission acoustique extraites de chaque salve.**

### Paramètres fréquentiels

La forme d'onde peut être une caractéristique importante dans la détermination et l'identification de la chronologie des phénomènes intervenant dans un matériau lors d'une sollicitation. Cette caractéristique peut être interprétée grâce à plusieurs paramètres définis en fréquence comme la **fréquence au pic** ou encore la **fréquence centroïde**. Ces paramètres sont déterminés en temps réel à partir de la **FFT** de la forme d'onde [146] (**Figure IV-5**). La **fréquence au pic** (Hz) est définie comme le point de la fréquence maximale enregistrée pendant la durée du signal [146], [160]. La **fréquence centroïde** (Hz) est le centre de fréquence de la salve et correspond à la somme des amplitudes fréquentiels divisée par le nombre de ces amplitudes :

$$f_c = \frac{\int_0^{\infty} fS(f)df}{S(f)df} \quad \text{Équation 29}$$

Où  $f$  est la fréquence déterminée pour chaque point  $S(f)$  de la FFT [146].



**Figure IV-5. Représentation de la fréquence au pic et de la fréquence centroïde [161].**

Beaucoup d'études utilisent un suivi du nombre de salves, du nombre de coups ou de l'énergie cumulée avec le temps ou tout autre paramètre caractérisant l'avancement d'un processus. Certaines cherchent à identifier les mécanismes d'endommagement (microfissuration, défauts...) en

étudiant les paramètres de forme associés aux signaux. Parmi les plus répandues, on retrouve des analyses de distribution d'amplitude, du temps de montée, ou de paramètres énergétiques.

#### IV.2.3.2. Mesure de l'émission acoustique à haute température

Les échantillons frittés et obtenus par projection plasma ont été soumis à un cycle thermique tout en enregistrant l'activité acoustique. Dans le cadre de cette étude, l'objectif de cette mesure est de déterminer les éventuels phénomènes qui pourraient apparaître lors du scellement par projection plasma. Lorsqu'il est couplé à des mesures dilatométriques et de propriétés d'élasticité réalisées suivant le même cycle thermique, le suivi d'EA permet d'améliorer la corrélation existante entre les singularités détectées lors des essais, et également de mettre en évidence l'ampleur qu'un phénomène (ex. : changement de phase, modifications dimensionnelles, etc.) pourrait avoir sur la structure lors de l'assemblage final.

Lors de ces travaux, le cycle thermique imposé sous air consiste en une chauffe à une vitesse de 5°C/min jusque 1200°C, puis un palier de 1 heure et enfin un refroidissement jusqu'à la température ambiante avec une vitesse de 5°C/min.

L'enregistrement de l'activité d'EA a été réalisé avec un micro-capteur large bande (Micro-80 de Physical Acoustic, France). Les fenêtres temporelles PDT, HDT et HLT étaient de 300, 1000 et 1000  $\mu$ s. L'amplitude seuil a été fixée à 30 dB. Les signaux EA ont été transmis au capteur à travers un guide d'onde en alumine (**Figure IV-6a**). Un préamplificateur externe de 40 dB (2/4/6-AST, Mistras Group Inc., USA) a également été intégré à la chaîne d'acquisition. Le montage expérimental se compose de l'échantillon, d'une bille et d'un guide d'onde en alumine. Ces éléments ont été conçus de façon à limiter à un point de contact ponctuel l'interface guide d'onde / échantillon et ainsi réduire les bruits environnementaux (**Figure IV-6b**).

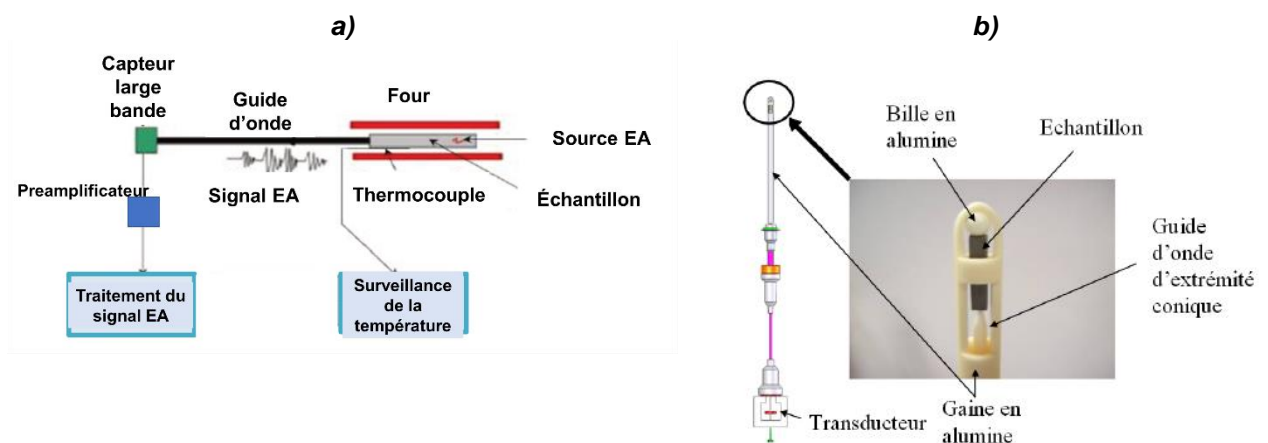


Figure IV-6. a) Montage expérimental de la mesure EA haute température ; b) porte-échantillon.

#### IV.2.4. Test de flexion couplé à un suivi d'émission acoustique

Les essais de flexion 4 points réalisés sur les échantillons frittés et projetés ont été instrumentés et couplés à la technique d'émission acoustique à température ambiante pour obtenir des informations supplémentaires concernant la chronologie des mécanismes d'endommagement intervenant pendant le chargement.

#### IV.2.4.1. Dispositif expérimental

Les essais de flexion ont été réalisés avec une machine universelle Instron® 5969, USA. Des échantillons prismatiques ont été usinés aux dimensions suivantes : 50x3,8x6 mm<sup>3</sup> pour les échantillons frittés (B50 et P72) et également pour le projeté PPAT, et 50x3,8x8 mm<sup>3</sup> pour les autres échantillons obtenus par projection plasma (PP48, PP72 et PPAV). Ces échantillons sont considérés comme homogènes car la taille de leurs plus gros grains est très inférieure à la dimension des éprouvettes. Les déformations ont été mesurées sur les faces en compression et en traction des échantillons testés à l'aide des jauges de déformation (K-CLY4-0060-1-350-3-005 fournies par la société HBM, Mennecy, France). Les échantillons sont polis sur les surfaces chargées pour réduire l'influence des éventuels défauts de surface, et sont chanfreinés afin de limiter les concentrations de contraintes.

Les essais sont réalisés avec des cycles alternatifs de chargement-déchargement à valeurs de chargement maximales croissantes. La vitesse de déplacement de la traverse a été réglée à 0,2 mm min<sup>-1</sup>. La contrainte en flexion ( $\sigma$  en MPa) a été calculée avec la formule :

$$\sigma = \frac{3 \cdot F \cdot 40}{4 \cdot b \cdot h^2} \quad \text{Équation 30}$$

où F est la charge (N), b et h la largeur et la hauteur respectives de l'éprouvette (mm).

Deux capteurs d'émission acoustique (fournis par Mistras Group, France) ont été utilisés : un capteur PAC Pico S / N 2346 placé sur l'échantillon, et un capteur PAC Micro80 placé sur le montage de flexion afin d'obtenir un différentiel et ainsi s'affranchir des bruits parasites (comme le rattrapage de jeu lors du chargement).

Chaque capteur est connecté à un pré-amplificateur (2/4/6-AST, Mistras Group Inc. USA). Le seuil d'acquisition est réglé à 40 dB ce qui permet de s'affranchir du mieux possible des bruits parasites ambiants (électromagnétiques, etc.). Les valeurs des fenêtres temporelles PDT, HDT et HLT ont été définies respectivement à 300, 1000 et 1000  $\mu$ s afin d'optimiser l'enregistrement des signaux. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés grâce au logiciel dédié AEWIN de Mistras, France. La caractérisation des signaux est décrite dans le chapitre **IV.3.1.2**.

#### IV.2.4.2. Détermination des modules d'élasticité apparents

Afin de caractériser finement la réponse mécanique des matériaux élaborés, leurs modules d'élasticité apparents en début de charge et de décharge à chaque cycle de chargement seront déterminés, comme présenté à la **Figure IV-7**. Ce type de traitement des courbes contrainte-déformation permettra également de comparer le comportement mécanique des matériaux de compositions similaires mais fabriqués *via* des procédés d'élaboration différents (échantillons frittés B50 et P72 et dépôts PP48 et PP72).

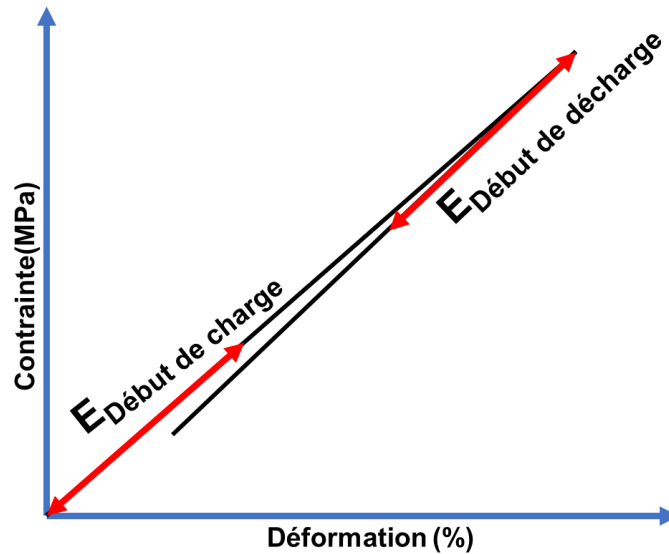


Figure IV-7. Détermination des modules d'élasticité apparents.

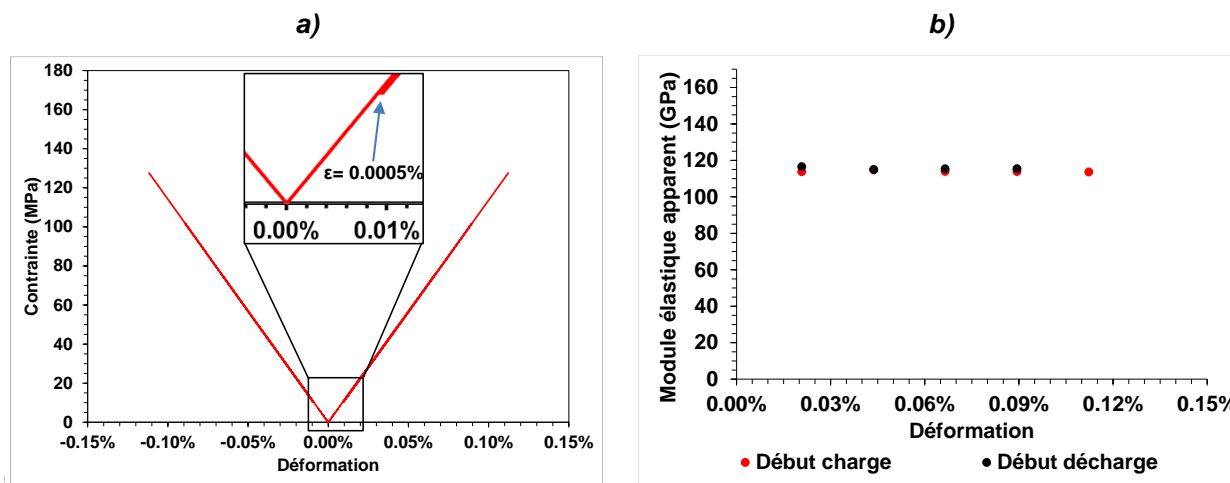
### IV.3. Résultats expérimentaux, interprétation et discussion

Dans cette partie, nous allons présenter, interpréter et discuter, sur une base expérimentale commune (mêmes protocoles, mêmes essais), les résultats obtenus sur les différents matériaux. Nous traiterons d'abord des frittés (pour l'élaboration du surconteneur) en les comparant entre eux, et appliquerons ensuite la même méthodologie pour les dépôts.

#### IV.3.1. Fritté B50

##### IV.3.1.1. Comportement en flexion

La courbe contrainte-déformation présentée dans la **Figure IV-8a** montre que, pour 5 cycles de chargements successifs, la déformation maximale atteinte est de 0,11%, à la fois en compression comme en traction, pour une résistance à la rupture de  $118 \pm 12$  MPa. La très faible déformation permanente de seulement 0,0005%, coté traction, montre que l'échantillon a un comportement élastique fragile. Ce comportement est en outre confirmé par l'évolution du module de Young à chaque cycle, représentée dans la **Figure IV-8b** : les valeurs des modules apparents en début de charge et en début de décharge restent constant après chaque cycle autour d'une valeur moyenne de  $111 \pm 1$  GPa. Ce résultat confirme clairement l'absence de dissipation énergétique sous forme d'endommagement dans l'éprouvette conduisant à une rupture fragile en fin de 5<sup>ème</sup> cycle sans perte préalable de rigidité.



**Figure IV-8. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon B50.**

L'activité acoustique enregistrée pour l'échantillon B50 pendant l'essai de flexion commence au deuxième cycle de charge (pas d'émission au premier cycle), comme on peut le voir sur la **Figure IV-9a**. Le nombre de salves (309) est significatif. Les salves sont dans leur grande majorité enregistrées lors de la montée en charge. En effet seulement 9 salves ont été enregistrés lors des déchargements, toutes en début de cycle (**Figure IV-9b**).

Concernant l'occurrence des salves au chargement, on remarque que l'activité associée au cycle de charge N+1 commence clairement avant d'avoir dépassé la contrainte maximum du cycle N. On peut ici faire un petit rappel sur ces phénomènes classiquement rencontrés en EA.

L'Effet Kaiser (EK) traduit la propriété d'irréversibilité des phénomènes à l'origine de la génération des ondes d'EA. Il est défini comme étant l'absence (ou la faible présence) d'EA lorsqu'un matériau porté à un niveau de sollicitation P1 puis déchargé n'émet pas ou peu tant que la sollicitation, appliquée lors d'une deuxième charge, reste inférieure à la valeur maximale précédemment atteinte P1. On appelle P2 le niveau de sollicitation à l'apparition de l'EA lors de la deuxième mise en charge. Pour simplifier l'effet Kaiser représente la capacité d'un matériau à garder et reproduire des informations sur les contraintes qu'il a subies par le passé (cycle N-1). On peut compléter l'analyse de l'effet Kaiser par l'obtention du rapport Felicity ( $R_f$ ) qui permet de quantifier l'EK et défini par :

$$R_f = P_2/P_1 \quad \text{Équation 31}$$

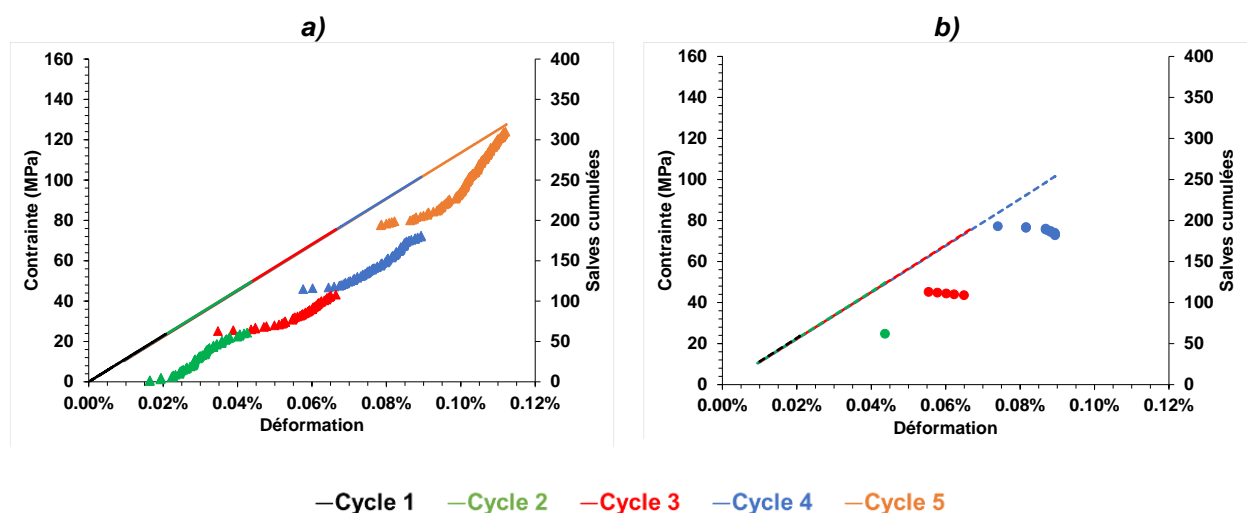
si  $R_f > 1$ ,  $P_2 > P_1$  pas d'endommagement

si  $R_f < 1$ ,  $P_2 < P_1$  le matériau est endommagé entre deux chargements consécutifs. On parlera ici également « d'effet » Felicity (EF)

Généralement, l'effet Kaiser est plus respecté par les matériaux métalliques sans défaut évolutif que par les composites de nature viscoélastique qui obéissent à des évolutions temporelles des déformations susceptibles de se reproduire à contrainte constante.

Qu'observe-t-on dans le cadre de notre matériau ? Comme énoncé précédemment, Il semble clair que l'EA enregistrée au cycle de charge N+1 commence pour un niveau de contrainte inférieur à celui de la contrainte maximum du cycle précédent. Ceci met en évidence un effet Felicity avec un rapport  $R_f < 1$ . Normalement, cette situation est caractéristique d'un endommagement progressant

au sein du matériau. Cependant dans notre cas, plusieurs arguments s'opposent à cette hypothèse. Le premier, et le plus évident, concerne les valeurs du module d'Young apparent qui reste quasi constant tout au long de l'essai (**Figure IV-9b**). Le deuxième concerne l'évolution du comptage des salves au cours de chaque cycle. Si l'on y regarde plus précisément, on remarque que, pour les trois premiers cycles, l'EA apparaissant avant le niveau de contrainte max du cycle précédent, le nombre de salves comptés est extrêmement réduit (2 salves de C1 à C2, 3 salves de C2 à C3). De plus, le taux de comptage (ici  $d(\text{salve}) / d(\varepsilon)$ ) est très faible. La valeur du rapport Felicity reste ici d'ailleurs constante pour C2 et C3. Ce constat n'est plus vraiment valable pour les cycles C4 et C5. On observe toujours un démarrage de l'EA pour une valeur de contrainte max inférieure à celle du cycle précédent ( $R_f < 1$ ) mais cette fois ci, on peut clairement noter une augmentation significative du nombre de salves et du taux de comptage bien avant le dépassement de la contrainte max N-1. Ces différentes constatations permettent de soutenir les hypothèses suivantes. Sur les cycles C1, C2 et C3, bien que l'activité acoustique soit non négligeable, il est probable que cette dernière soit représentative d'un démarrage d'une fissuration diffuse dans la phase vitreuse (en grande proportion dans ce matériau) qui n'affecte pas significativement sa rigidité. Pour les cycle C4 et C5, l'effet Felicity est plus marqué, le nombre et le taux de comptage des salves augmentent notablement et les conséquences de la progression de l'endommagement se fait sentir mais assez tardivement (rupture en fin de 5<sup>ème</sup> chargement).



**Figure IV-9. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (P72) pour le test de flexion 4 points a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

#### IV.3.1.2. Caractérisation et identification des signaux EA au cours de l'essai de flexion 4 points

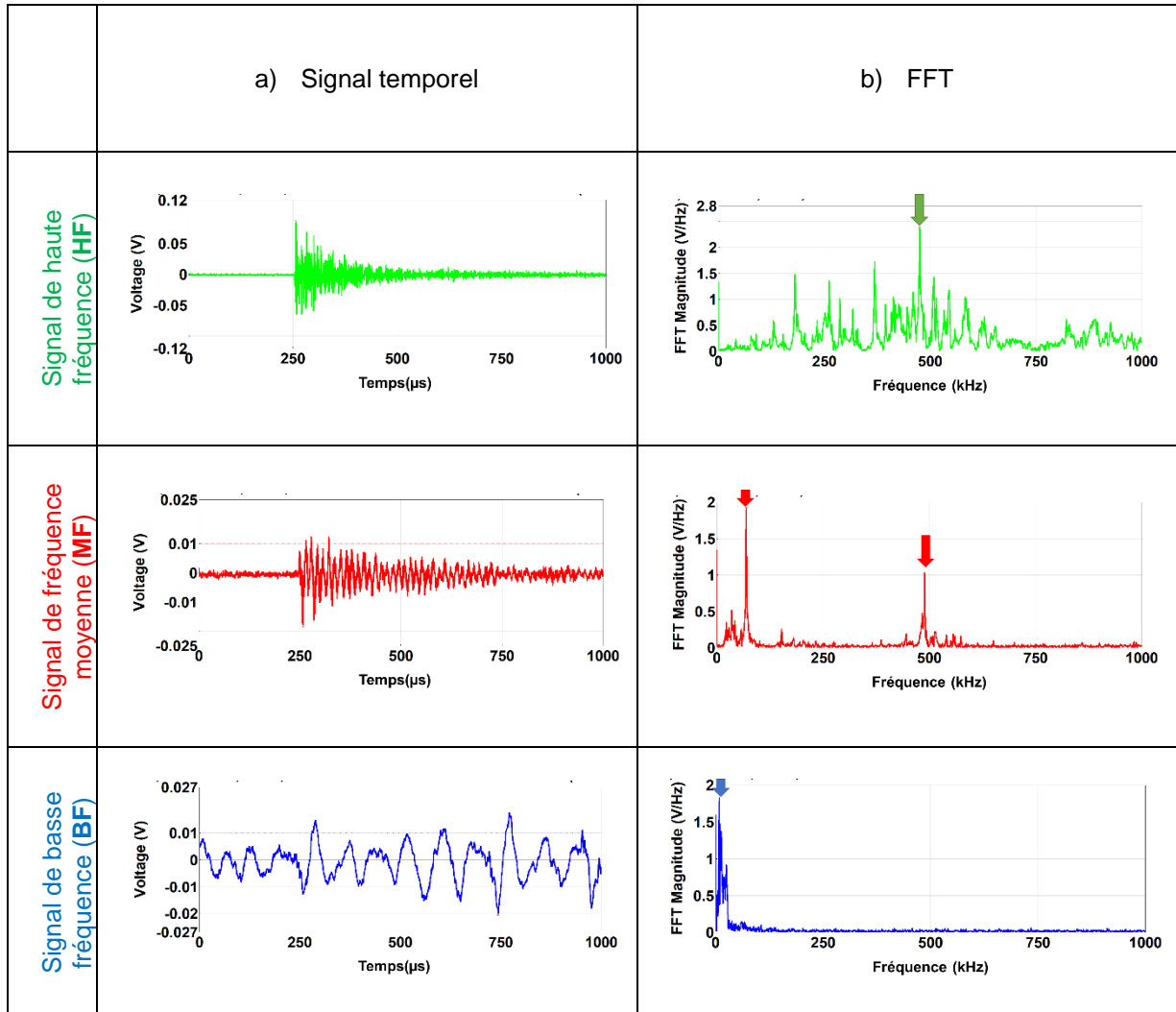
En complément de l'utilisation de l'EA pour suivre la chronologie de l'endommagement lors d'un essai de flexion, l'analyse en amplitude et en fréquence des signaux peut permettre de confirmer nos hypothèses et *a minima* de nous interroger sur la validité de ces dernières.

La classification des signaux a été réalisée à partir de la forme d'onde et de la transformée de Fourier rapide (FFT) de cette dernière. Les différentes classes de signaux sont présentées dans le **Tableau IV-1** :

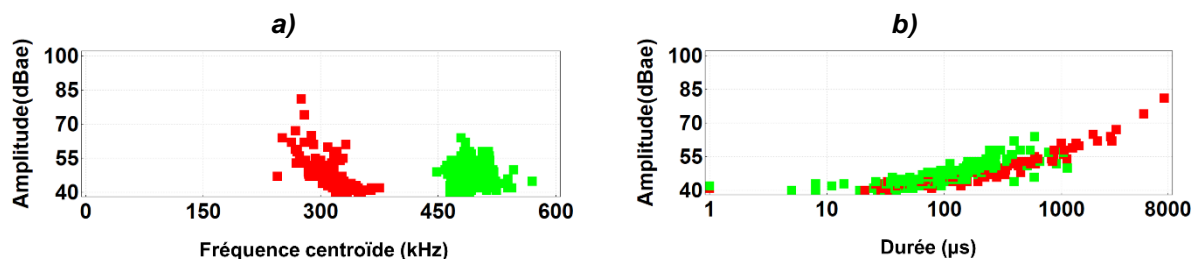
- **Signal Haute fréquence (HF)** : signal avec une fréquence centroïde supérieure à 400 kHz

- **Signal Moyenne fréquence (MF)** : signal avec une fréquence centroïde inférieure à 400 kHz. On notera également la présence d'autre pics, au-dessous de 200 kHz.
- **Signal Basse fréquence (BF)** : signal avec une fréquence centroïde inférieure à 200 kHz.

**Tableau IV-1. Types de signaux enregistrés et leur FFT pendant l'essai de flexion 4 points.**



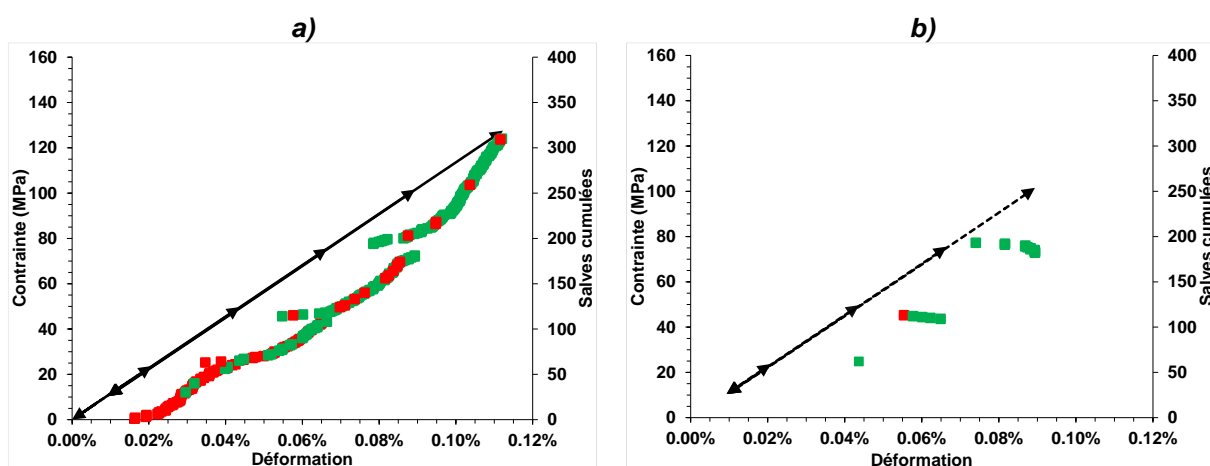
Les signaux enregistrés lors de l'essai sont de deux types : plutôt **HF** (450-600 kHz) et **MF** (200-400 kHz). Ce constat, établi en fréquence centroïde (**Figure IV-10a**) et en durée (**Figure IV-10b**), démontre que nous sommes ici en présence de deux phénomènes distincts que nous caractériserons un peu plus loin en s'appuyant sur une analyse micrographique post-mortem de l'échantillon.



**Figure IV-10. Graphe B50 (F4P) de l'amplitude des salves en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (MF et HF).**

Cette classification des signaux en fonction de la fréquence centroïde permet de renforcer la connaissance de la chronologie d'apparition des différents signaux (**HF et BF**) lors des différents cycles de chargement-déchargement successifs (**Figure IV-11a, b**). On observe de manière significative une prépondérance des signaux **MF** dans les premiers cycles (90% des signaux de C2) alors que le dernier chargement est lui constitué de 97% de **HF**. Ce changement de fréquences (**MF** vers **HF**) peut s'expliquer de différentes façons :

- En premier, on peut imaginer qu'une progression de la fissuration diffuse dans le matériau (même sans chute de rigidité flagrante) modifie la « fonction de transfert » au sens acoustique du terme (sortie différente de l'entrée) et donc provoque une modification du trajet des ondes et consécutivement de la fréquence des signaux enregistrés. Par exemple, de manière simpliste, on pourrait penser que dans les premiers cycles, les MF se propagent dans des entités faiblement fissurées et de relative grande dimension. L'augmentation des signaux HF observée dans les cycles suivants pourrait traduire une augmentation de la densité de fissuration caractérisée par la présence d'entités de plus en plus nombreuses et petites favorisant plutôt une résonance à plus haute fréquence.
- Une deuxième hypothèse consiste à considérer que le changement progressif de fréquence pourrait être associé à deux phénomènes distincts mais agissant de manière contiguë avec du recouvrement lors des cycles. On pourrait alors faire l'hypothèse que les MF caractérisent l'aspect d'initiation de la fissuration et les HF plutôt la propagation.

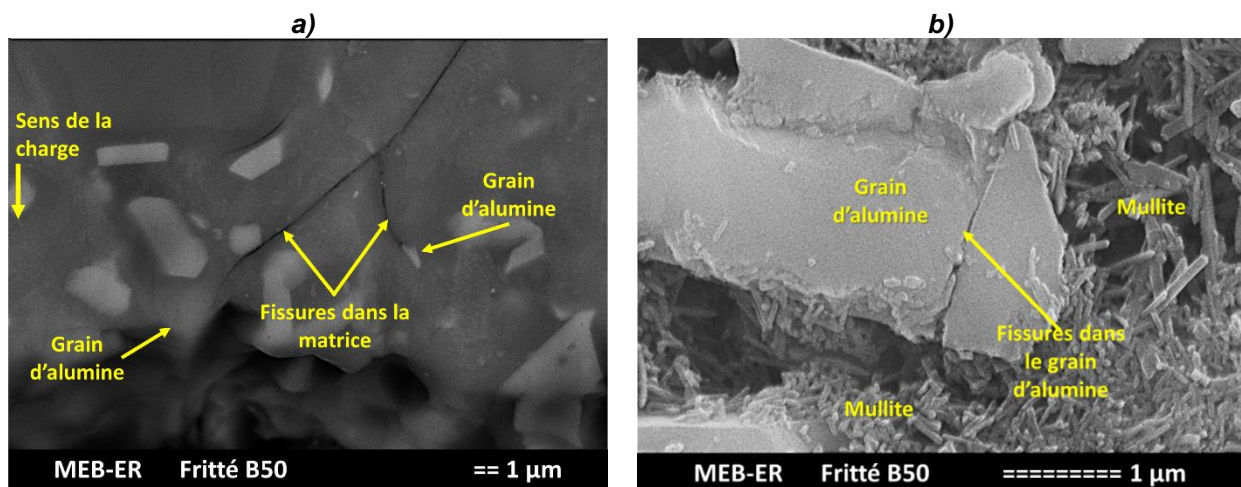


**Figure IV-11. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation pour le fritté B50 pendant les cycles de chargement a) et déchargement b) lors du test de flexion 4 points. Les salves cumulés sont classés en fonction de la gamme de fréquence (MF rouge, HF vert).**



Lever le doute sur ces deux hypothèses est compliqué et il est probable qu'une combinaison des deux se rapprochent le plus de la réalité expérimentale. Cependant l'observation de la microstructure post-mortem nous renseigne sur la nature de l'endommagement.

La micrographie de l'échantillon B50 après le chargement mécanique, (**Figure IV-12a**), illustre les fissures propagées à travers la matrice. Tout d'abord on observe une fissuration située dans la matrice vitreuse orientée assez logiquement à 45° (direction de cisaillement max). On note la présence des grains d'alumine dans la matrice vitreuse qui vont se comporter comme un renfort particulière dans ce que l'on pourrait appeler le composite B50. En effet, on distingue parfaitement le rôle de blocage joué par les grains d'alumine sur la fissuration. Ceci consolide nos hypothèses précédentes relative à la présence d'une activité acoustique significative sans perte de rigidité notoire. De plus, en agrandissant (**Figure IV-12b**), on distingue nettement le fait que le grain d'alumine entouré de cristaux de mullite est lui-même traversé par la fissure.



**Figure IV-12. Micrographie MEB de l'échantillon B50 après essai F4P : a) chemin de la fissure, b) grain d'alumine fissuré.**

On peut donc rapprocher ces observations des hypothèses faites précédemment. Dans un premier temps, pour les cycles C1 à C3, l'absence de perte de rigidité dans l'échantillon associée à une activité acoustique significative peut s'expliquer par le blocage de la fissuration (pouvant être soutenue) par les grains d'alumine, en présence de mullite en périphérie. Toutefois ce rôle de blocage n'est pas immuable (C4 et C5) et lorsque la contrainte subie est supérieure à la résistance du grain et donc à sa capacité à stocker l'énergie élastique emmagasinée pour le système bloquant désigné (ici le grain d'alumine), la dissipation s'effectue par fissuration du grain d'alumine (**Figure IV-12**). La répartition des signaux MF en début d'essai et HF en fin peut alors être corrélé avec des salves issues d'un même phénomène (fissuration) mais traversant des phases de rigidité différentes (phase vitreuse aluminosilicaté et grain d'alumine).

### IV.3.1.3. Analyse dilatométrique

La courbe de dilatation thermique de l'échantillon B50 est présentée **Figure IV-13**. Dans le cas de l'échantillon B50, autour de 600°C lors du chauffage, le coefficient de dilatation thermique diminue de  $6,44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  à  $6,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Etant donné que la teneur en quartz dans B50 est de 3,1% en masse, ce changement de CET peut être dû à la différence de dilatation thermique entre le quartz  $\alpha$  et  $\beta$ , passant de la phase avec un CET élevé ( $\alpha_{\text{quartz-}\alpha} = 14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) à celle qui présente une légère contraction ( $\alpha_{\text{quartz-}\beta} = -1,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Vers 800°C, il y a une légère inflexion de la courbe, qui peut être

considérée comme la température de transition vitreuse de la matrice [162]. A la température maximale de 1200°C, un retrait de 0,01% est constaté à la suite du frittage de l'échantillon. Un comportement relativement similaire à celui du chauffage est observé au refroidissement.

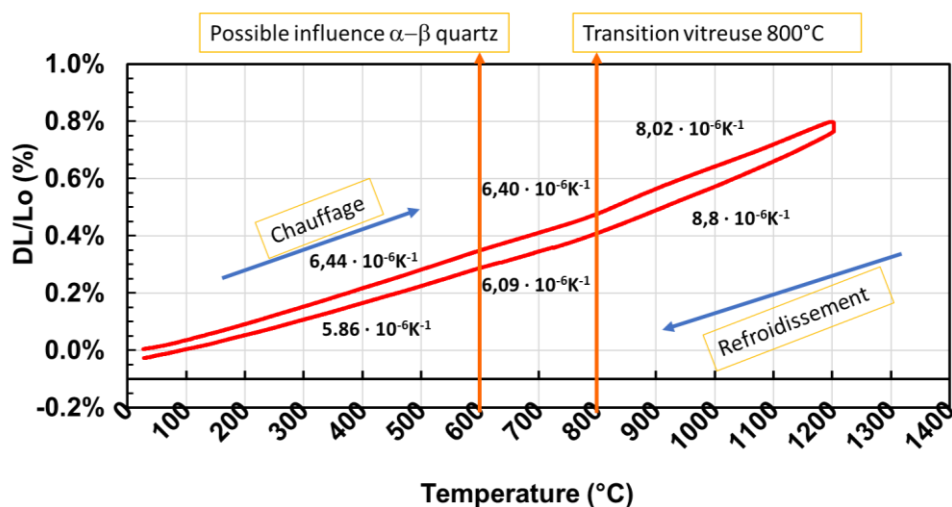


Figure IV-13. Courbe d'expansion thermique (B50).

#### IV.3.1.4. Elasticité à haute température

Le comportement mécanique en température du matériau fritté B50 a été caractérisé par échographie US en mode barre longue en suivant l'évolution de son module d'Young E en température (**Figure IV-14**). Cette chronologie peut être divisée en 5 étapes correspondant à 5 plages de température :

##### Au chauffage

1. 20°C-800°C : le module d'élasticité est quasi constant à la valeur d'environ 100 GPa. On notera la cohérence de cette valeur avec celle obtenue à température ambiante en flexion (environ 110 GPa).
2. 800°C-1200°C : le module diminue régulièrement de 100 GPa à environ 92 GPa. Cette chute de module correspond à la diminution de la viscosité du matériau.

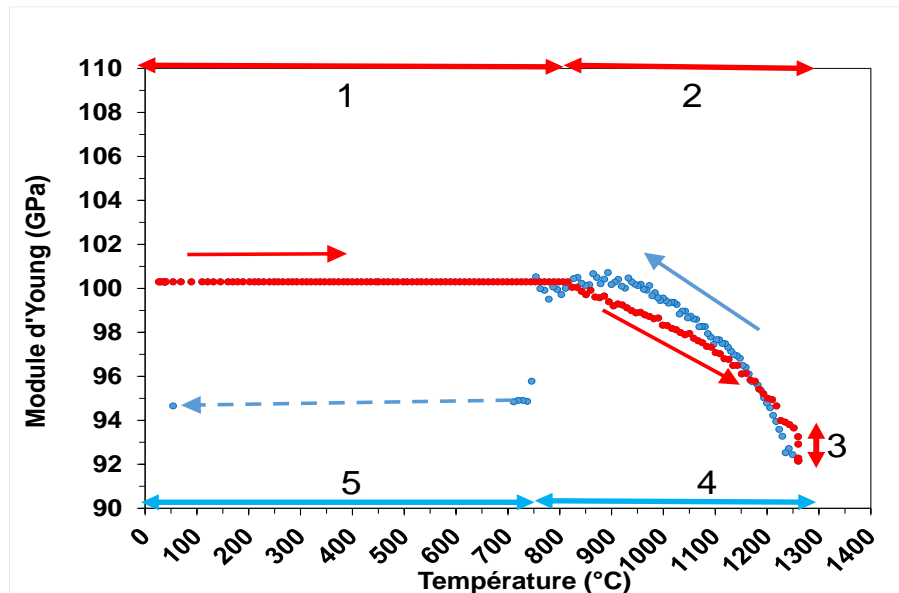
##### Au palier

3. 1200°C : Le matériau continue sa relaxation à mesure que la viscosité de la phase vitreuse évolue.

##### Au refroidissement

4. 1200°C - 750°C : La diminution de la température a pour effet d'augmenter la viscosité, et par conséquent provoque une augmentation des propriétés d'élasticité. L'évolution du E au refroidissement est plus cadencée, dépassant même les valeurs aux mêmes températures que celles relevées au chauffage. Ce dépassement a été probablement causé par le frittage du matériau à la température maximale (1200°C) comme énoncé au §.IV.3.2. On notera en fin d'étape (entre 900°C et 750°C) un tassement de la courbe de module. Cette partie caractéristique est très probablement à rapprocher d'un phénomène d'endommagement suffisamment diffus pour ne pas affecter de manière significative la valeur du module qui s'établit autour de 100 GPa.

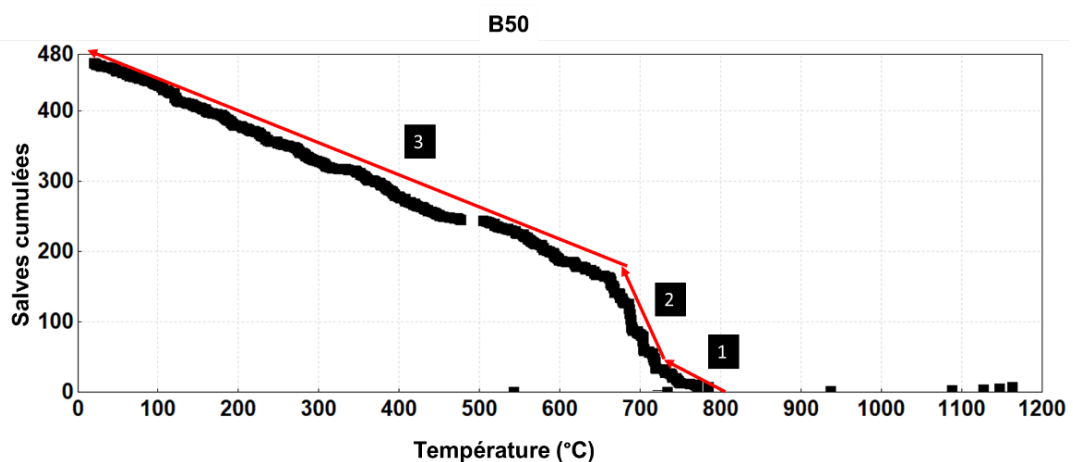
5. 750°C - 20°C : Au début de cette étape, il y a une chute brusque et soudaine du module de 100 GPa à 96 GPa. Ceci est très probablement caractéristique d'un endommagement maintenant suffisant pour provoquer cette diminution (très réduite cependant (5%)). On observe d'ailleurs une perte du signal causée par le décollement entre l'échantillon et le guide d'onde. Il est très probable qu'un désaccord dilatométrique vers 700°C entre ces deux derniers ait provoqué cette singularité. La valeur à la fin du cycle (95 GPa) a été obtenue en recollant l'échantillon.



**Figure IV-14.** Evolution du module d'Young ( $E$ ) avec la température pour le matériau B50. Les lignes rouges / bleues représentent respectivement les sens du cycle de chauffage / refroidissement, la ligne bleue en pointillés représente la perte de signal pendant une partie de l'étape de refroidissement.

#### IV.3.1.5. Activité acoustique

Comme nous avons couplé l'EA aux essais de flexion 4P à l'ambiante, nous avons réalisé un essai d'EA en température en suivant rigoureusement le même cycle thermique que celui imposé en échographie barre longue. Le résultat est présenté en **Figure IV-15**.



**Figure IV-15.** Salves cumulées en fonction de la température pour le fritté B50.

Un certain nombre d'observations corrélés avec les résultats précédents peuvent être faites :

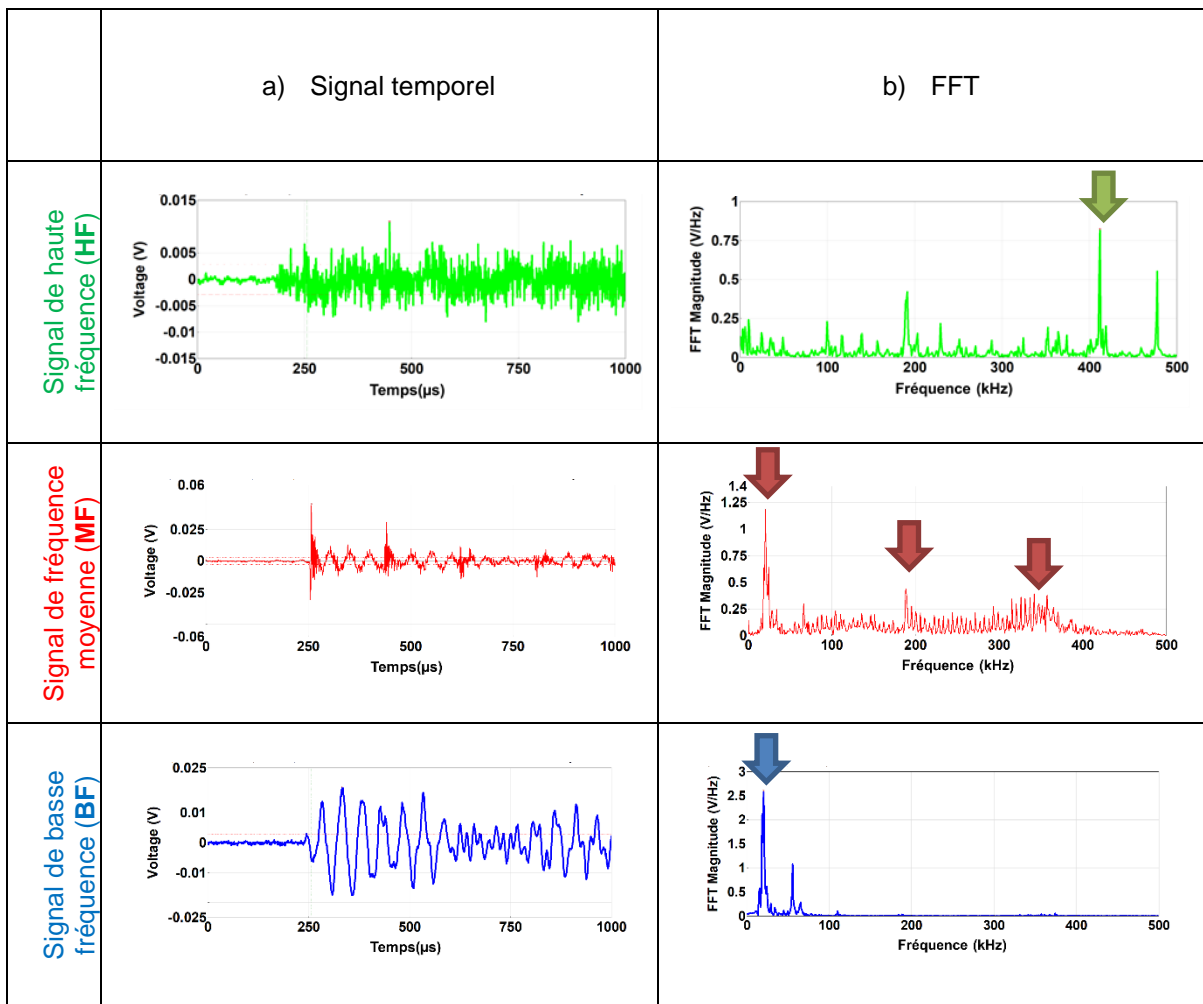
- Le total des salves enregistrées tout au long du cycle thermique est de 471.
- Très peu de salves sont enregistrées au chauffage et à haute température (6). En effet à haute température, la phase vitreuse est très peu visqueuse et agit comme un filtre passe-bas pour les signaux. Le capteur EA bien qu'étant large bande, possède très probablement une fréquence de coupure supérieure à celle des signaux émis lors de cette étape induisant ce nombre très restreint d'enregistrements.
- Au refroidissement à partir d'environ 800°C et jusqu'à 700°C, on voit apparaître une activité significative (taux de comptage 1 = 30 salves/100°C). Il est intéressant de noter que la température à laquelle cette évolution se produit correspond parfaitement avec celle pour laquelle le début de la chute très légère du module avait été observé en fin d'étape 4 (**Figure IV-14**). L'hypothèse d'un endommagement (fissuration) diffus provoqué par un désaccord dilatométrique entre matrice et grain d'alumine semble validée.
- Un regain d'activité acoustique est ensuite fortement marqué (taux de comptage 2= 220 salves/100°C) entre 700 et 650°C. Ceci est très probablement associé à une propagation de l'endommagement dans l'échantillon menant à la chute du module E de 100 à 96 GPa.
- De 650°C à l'ambiante, l'EA se poursuit avec une variation comparable à celle notée entre 800 et 700°C (taux de comptage 3= 50 salves/100°C). Dans cette étape, l'endommagement progresse mais le module tend à se stabiliser autour de 95 GPa.

#### IV.3.1.6. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique

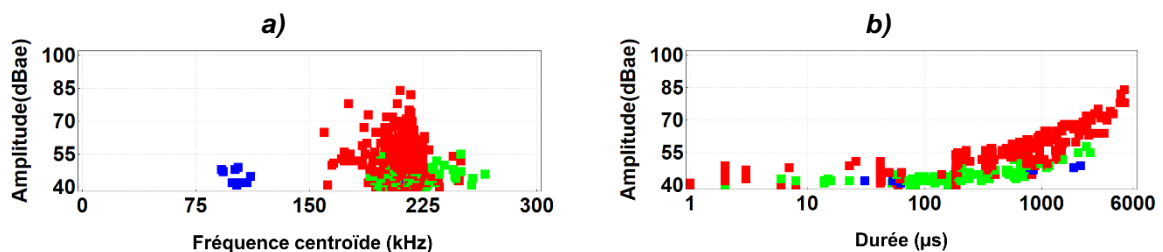
De la même façon que pour l'essai de flexion 4P, les signaux d'EA ont été caractérisés en amplitude et en fréquence. On distingue trois populations en fréquence mais deux seulement en amplitude. L'analyse en fréquence des signaux enregistrés est un peu plus complexe car l'effet de la température semble particulièrement notable sur la fonction de transfert du matériau. En effet la variation de viscosité impacte de manière importante le trajet des ondes dans l'échantillon, et induit une difficulté supplémentaire pour distinguer en fréquence les différents signaux. On remarque en effet que la température induit une diminution globale des fréquences de référence. Cependant, en s'aidant de la forme d'onde (signal temporel), on parvient à distinguer trois types de signaux.

- **Signal Haute fréquence (HF)** : signal avec une fréquence centroïde supérieure à 350 kHz
- **Signal Moyenne fréquence (MF)** : signal avec une fréquence centroïde inférieure à 350 kHz On notera également la présence d'autre pics, autour 150 kHz;
- **Signal Basse fréquence (BF)** : signal avec une fréquence centroïde inférieure à 150 kHz.

**Tableau IV-2. Types de signaux enregistrés et leur FFT pendant le cycle thermique.**

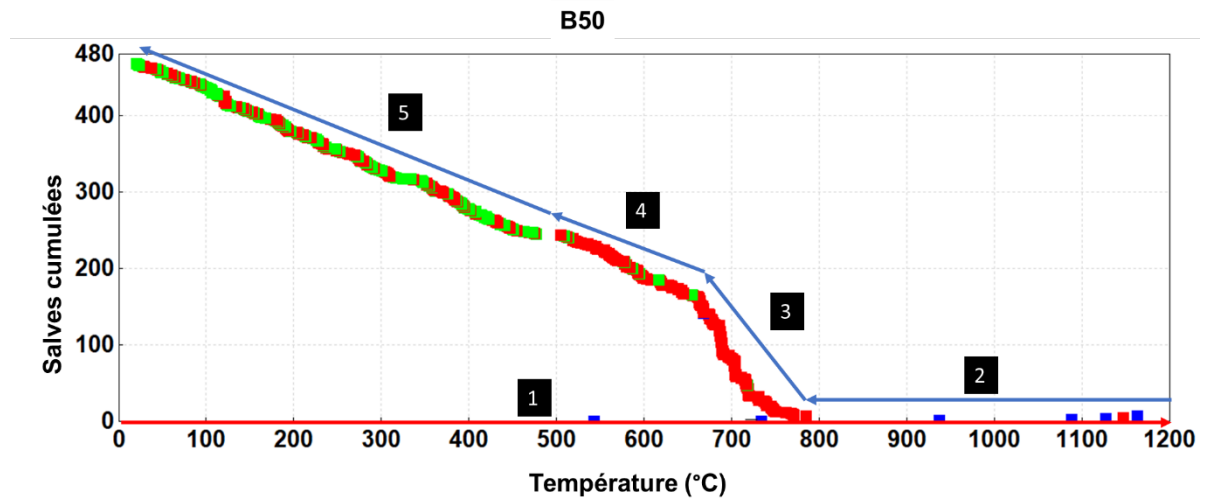


Les signaux classés par domaines fréquentiels sont représentés sur la **Figure IV-16** en amplitude fonction de la fréquence centroïde (**Figure IV-16a**) et de la durée de la salve (**Figure IV-16b**). Les signaux BF semblent être mieux différenciés des deux autres. Les signaux MF et HF se superposant quelque peu en fréquence centroïde rendent l'interprétation difficile. Cependant, l'analyse amplitude-durée (**Figure IV-16b**) permet de mieux distinguer les familles de signaux. Nous nous appuyons par la suite sur cette analyse pour justifier nos interprétations.



**Figure IV-16. Graphe B50 (cyclage thermique) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF, MF et HF).**

Une fois les signaux classifiés, l'évolution du cumul des salves en fonction du cycle thermique (**Figure IV-17**) permet de mieux appréhender la chronologie des phénomènes. Le cycle peut être divisé en 5 étapes :



**Figure IV-17. Salves cumulées classées en fonction de la température pour le fritté B50 (BF bleu, MF rouge, HF vert).**

#### Au chauffage et en palier

1. 20°C - 1200°C : les salves enregistrées au chauffage sont des salves basses fréquences, ceci dû au filtrage en fréquence (passe bas) associé à la diminution de la viscosité de la phase vitreuse.

#### Au refroidissement

2. 1200°C - 790°C : La viscosité du matériau est encore faible, permettant la relaxation des contraintes internes et donc l'absence d'activité acoustique.
3. 800°C - 650°C : La viscosité du matériau augmente petit à petit et le matériau retrouve sa rigidité, comme présenté dans **IV.3.1.4**. L'activité enregistrée est composée très majoritairement de signaux MF. Compte tenu des arguments soutenus dans les paragraphes précédents, il semble que ces signaux puissent être associés à un état de fissuration diffuse initié par le désaccord dilatométrique existant entre la matrice ( $\alpha_{\text{matrice}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), les grains d'alumine ( $\alpha_{\text{alumine-}\alpha} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [16]) et les grains de quartz  $\beta$  ( $\alpha_{\text{quartz-}\beta} = -0,85 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).
4. 650°C - 500°C : dans cette étape, on observe l'apparition des signaux HF de manière contiguë aux signaux MF. Dans cet intervalle, un effet particulier supplémentaire semble également créé par la transition de phase du quartz  $\beta$  en quartz  $\alpha$  (autour de 573°C). Au-dessus de 573°C, les grains d'alumine se contractent plus rapidement que les grains de quartz  $\beta$ , la mullite et la phase vitreuse. Cela entraîne la fissuration de la matrice et des grains d'alumine. À 573°C, la transition de  $\beta$ - $\alpha$  provoque la fissuration des grains de quartz. En dessous de 573°C, les grains de quartz  $\alpha$  et les grains d'alumine commencent probablement à présenter des décohésions avec la matrice en raison de leur contraction plus rapide que cette dernière.
5. 500°C - 20°C : La proportion de signaux HF augmente considérablement en dessous de 500°C de 15% à 500°C jusqu'à 75% à l'ambiante (**Figure IV-18**).



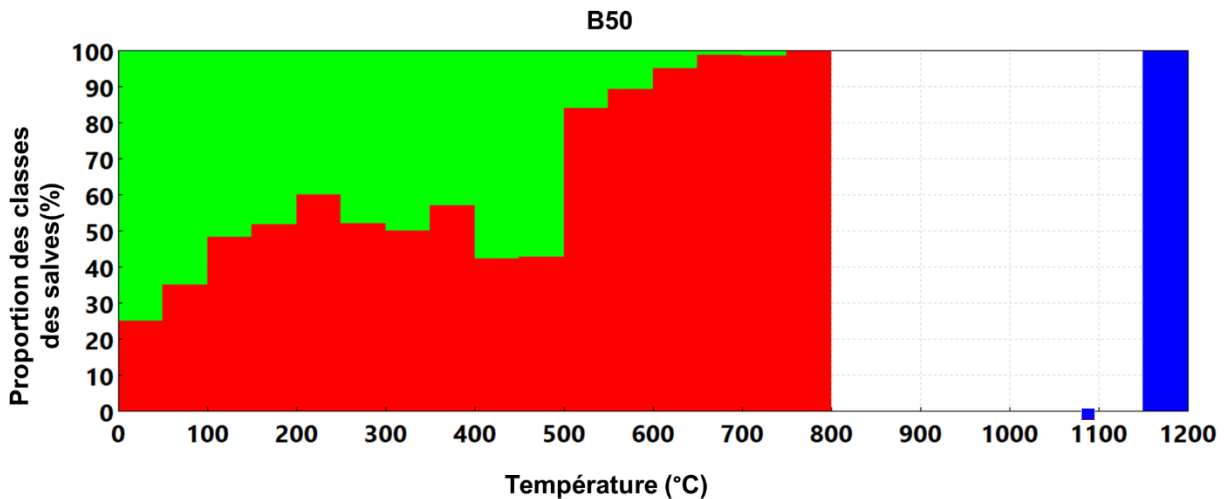


Figure IV-18. Proportion de salves cumulées (B50) pendant le refroidissement de 1200°C

L'analyse microstructurale de l'échantillon (Figure IV-19a) après le cycle thermique nous permet d'étayer nos hypothèses. En effet, on constate que des microfissures se sont développées à travers les grains d'alumine (différentiel de dilatation thermique) entre ceux-ci et la matrice, comme présenté au chapitre 1.3.2.2.. L'interaction grains de silice (quartz) -matrice vitreuse est présentée sur la Figure IV-19b. Les particules de quartz subissent la transition de phase  $\beta$ - $\alpha$ , associée à une grande variation du Coefficient d'Expansion Thermique (CTE). En conséquence, des fissures se développent à travers des particules de quartz, accompagnées de décohésions de la matrice, car cette dernière se contracte avec un taux beaucoup plus faible.

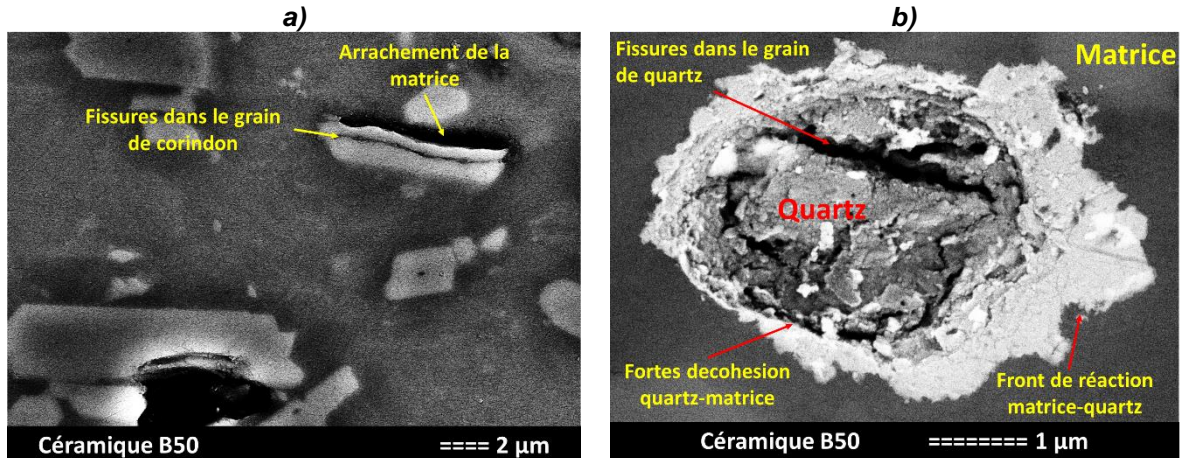
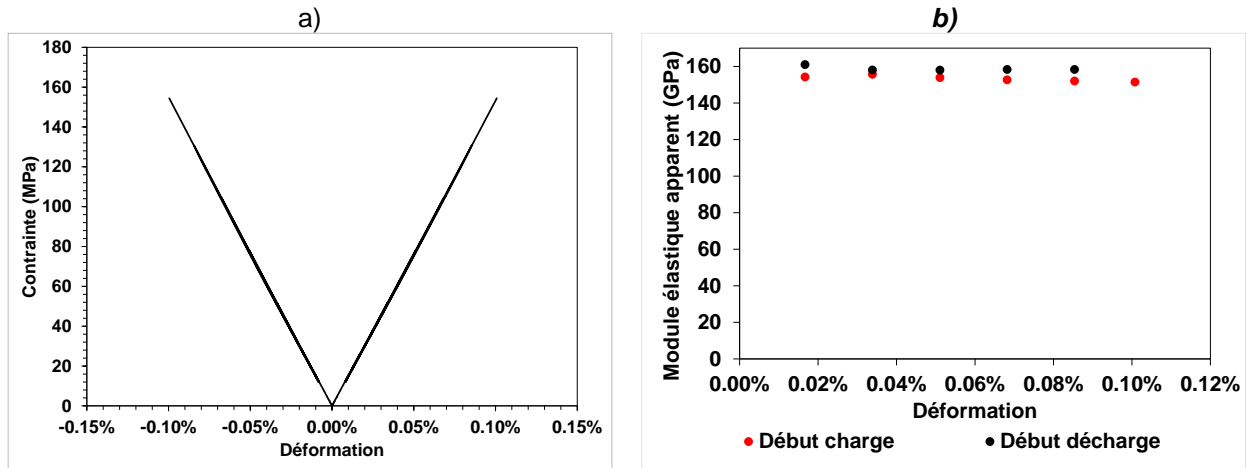


Figure IV-19. Micrographies de l'échantillon B50 après le cycle thermique à 1200°C : a) microfissure d'un grain d'alumine, b) microfissure d'un grain de quartz.

## IV.3.2. Fritté P72

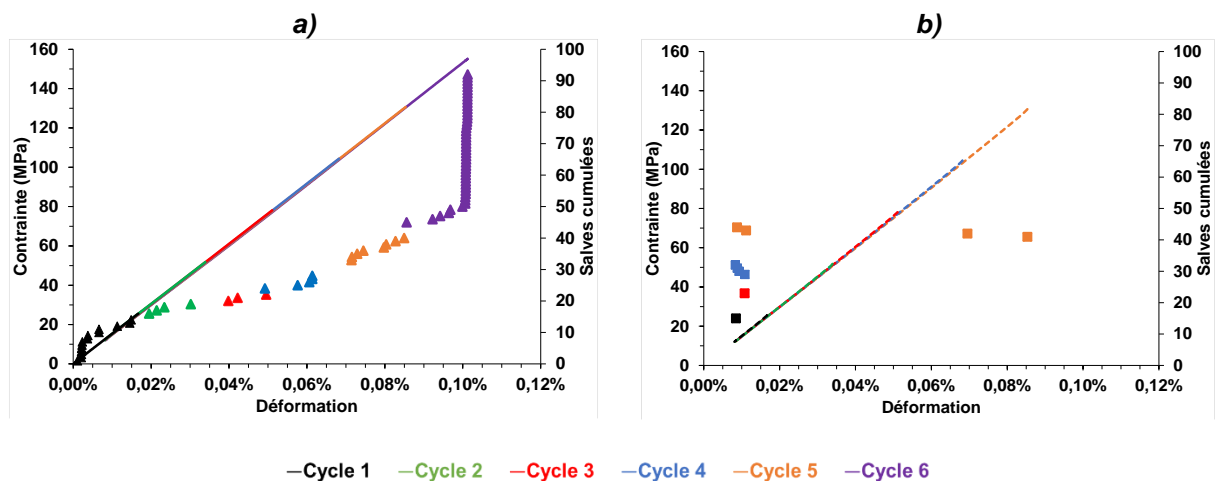
### IV.3.2.1. Comportement en flexion

La Figure IV-20a présente les courbes contrainte-déformation du fritté P72. Ce matériau contient plus d'alumine que le précédent, et c'est ce qui explique sa rigidité plus élevée ( $E = 158$  GPa). On notera la symétrie de l'évolution contraintes-déformations entre la compression et la traction. Le matériau P72 a un comportement élastique-fragile. Ce comportement peut également être observé à travers l'évolution des modules apparents, quasi-égaux et constants (Figure IV-20b).



**Figure IV-20. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon P72.**

Les courbes contrainte-déformation couplées aux essais d'émission acoustique pour le P72 sont représentés sur la **Figure IV-21**. Comme on peut le noter sur la **Figure IV-21a**, le nombre total de salves est très inférieur à celui du B50 (93 par rapport à 309). De plus, il semble, cette fois ci, que ce soit un effet Kaiser (**EK**) [159] qui est observé. Cette observation est corrélée avec la différence de propriétés entre le B50 et le P72. Plus de phase vitreuse associée à une microfissuration diffuse probablement plus importante (plus de cumul d'EA) dans le matériau B50 implique un Effet Felicity (**EF**). A l'inverse, une proportion plus réduite en phase vitreuse contre balancée par une proportion en phase plus rigide plus importante (P72) induit une meilleure « résistance à la propagation de fissure », et donc privilégie plutôt un effet Kaiser (**EK**). Cette capacité accrue de blocage de la fissuration diffuse dans le P72, traduisant un niveau d'énergie élastique stockée supérieur, est illustrée à la fin du cycle, au moment de la rupture par le nombre important de salves enregistrés.

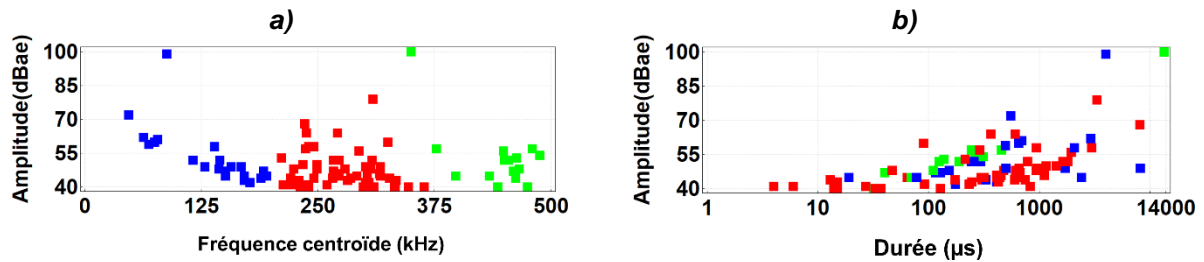


**Figure IV-21. Contrainte et salves cumulés en fonction de la déformation (P72) lors du test de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

Une fois de plus, pour un essai de F4P à température ambiante, les signaux classifiés (**Figure IV-22**) se distinguent plus facilement en fréquence, et l'on voit clairement apparaître des signaux BF (jusqu'à 200 kHz en fréquence centroïde) (**Figure IV-22a**). l'analyse en amplitude-durée est plus

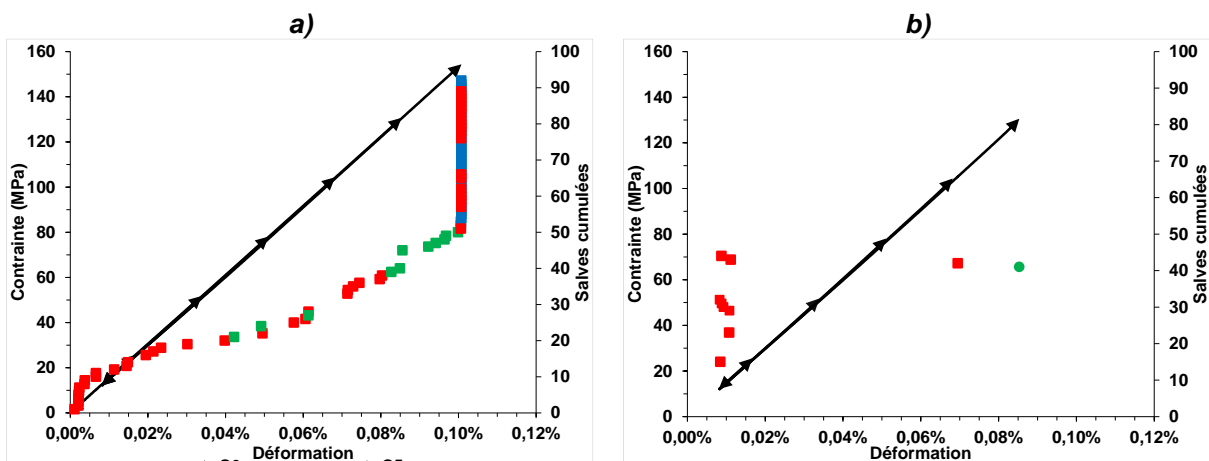


délicate (**Figure IV-22b**). On observe, comme pour le B50, des signaux MF (entre 200 et environ 350 kHz) et HF (supérieurs à 350 kHz).



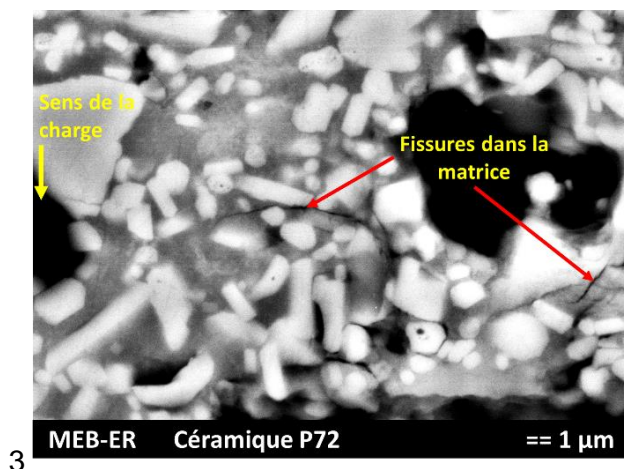
**Figure IV-22. Graphe P72 (F4P) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF bleu, MF rouge et HF vert).**

On observe également pour ce matériau (**Figure IV-23**) une prépondérance des signaux **MF**, certes en moins grande quantité que pour B50 dans les deux premiers cycles (100% des signaux de C1 et C2). Ceci tend à montrer que le phénomène de microfissuration diffuse de la matrice s'installe mais plus difficilement, car plus rapidement bloqué par une proportion en grains d'alumine plus importante. Les signaux **HF** commencent à apparaître de manière significative avec l'augmentation de la contrainte appliquée (C3 et C4). Ceci met en évidence le phénomène décrit précédemment avec ce que l'on pourrait appeler le « transfert de charge » de la matrice vers les grains d'alumine plus rigide, qui après avoir bloqué ou dévié la fissure vont finalement être traversés. Ce phénomène reste toutefois marginal par rapport au B50. L'interprétation des signaux BF est également intéressante. Si l'on observe globalement le graphe amplitude-durée (**Figure IV-22b**) on constate que les signaux BF (en bleu) (à quelques exceptions près) ont des amplitudes supérieures et des durées inférieures aux signaux MF (en rouge). Ceci étant dit, on remarque également qu'ils interviennent en fin de ruine de l'échantillon (**Figure IV-23a**). Ces signaux pourraient être corrélés avec des phénomènes de fissuration de grand ampleur (grande amplitude/faible durée) ayant leur fréquence modifiée par la fonction de transfert différente de l'échantillon (en fait beaucoup moins endommagé).



**Figure IV-23. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation pour le fritté P72 pendant les cycles de chargement a) et déchargement b) lors du test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont classées en fonction de la gamme de fréquence (BF bleu, MF rouge, HF vert).**

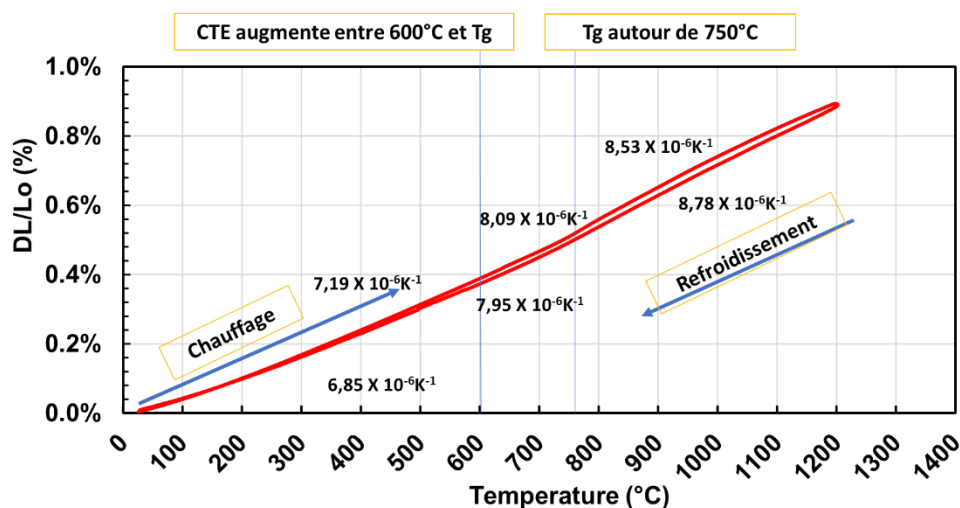
L'observation de la microstructure en post-mortem (**Figure IV-24**) vient confirmer les résultats issus des essais de flexion instrumenté par EA. Les fissures se propagent à travers la matrice lorsqu'elles sont rapidement déviées ou bloquées par les nombreux grains d'alumine adjacents.



**Figure IV-24. Micrographie MEB du fritté P72 après le test de flexion 4 points.**

#### IV.3.2.2. Analyse dilatométrique

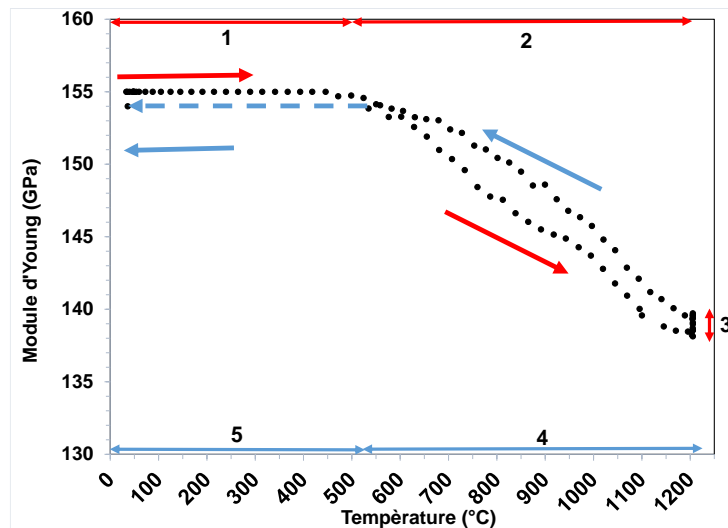
L'échantillon P72 présente une expansion thermique plus importante, par rapport à celle de l'échantillon B50, déterminée par la teneur plus élevée en alumine. La courbe de dilatation thermique ne présente pas la diminution du CET après 600°C, car, dans ce cas, le quartz n'a pas été détecté dans le diffractogramme RX (chapitre III.3.2.1). Aussi, la transition vitreuse ( $T_g$ ) de la matrice amorphe semble commencer à une température inférieure à celle de l'échantillon B50, un fait présenté par une inflexion de la courbe autour de 750°C.



**Figure IV-25. Courbe d'expansion thermique (P72).**

#### IV.3.2.3. Élasticité à haute température

Le comportement du fritté P72 à haute température est très similaire à celui du B50. La différence majeure s'appuie sur le taux d'alumine plus important dans le P72 qui, bien évidemment, induit une rigidité plus élevée pour ce matériau (155 GPa par rapport à 111 GPa pour le B50). On retrouve les 5 étapes précédemment caractérisées (**Figure IV-26**).



**Figure IV-26. Evolution du module d'Young ( $E$ ) avec la température pour le matériau P72. Les lignes rouges / bleues représentent la direction du cycle de chauffage / refroidissement, tandis que la ligne bleue en pointillés représente la perte de signal pendant une partie de l'étape de refroidissement.**

On remarque que la durée du palier à 1200 °C induit un frittage plus marqué de l'échantillon provoquant au refroidissement des valeurs de module un peu plus élevées qu'au chauffage (ouverture de la boucle).

#### IV.3.2.4. Activité acoustique

Le même protocole a été appliqué pour le fritté P72 (suivi EA avec le même cycle que pour l'échographie US) afin de compléter la chronologie des phénomènes intervenant lors du cycle thermique. L'évolution de nombre de salves cumulées en fonction de la température est représentée sur la **Figure IV-27**.

La variation de ce paramètre est globalement comparable à celle du B50 (**Figure IV-15**). Toutefois, et de manière récurrente, les différences constatées sont très majoritairement à rapprocher du taux plus important d'alumine dans le fritté P72. Parmi ces différences, on peut noter :

- Un nombre de salves cumulées moins important (295 pour P72 contre 471 pour B50). Ce résultat est tout à fait corrélé avec, non seulement la proportion de phase vitreuse moins importante dans P72 (donc globalement moins de microfissuration), mais surtout par la présence plus nombreuse des petits grains d'alumine qui vont plus facilement bloquer cette fissuration.
- Concernant le taux de comptage des salves, on observe un démarrage plus tardif de l'activité (même si l'on peut noter quelques salves vers 800°C) avec des taux de comptage plus faible que le B50 et ceci sur toute la plage de refroidissement (66 salves/100°C maxi pour P72 contre 220 salves/100°C pour B50). Toutefois, on observe deux zones de température (EA forte sur **Figure IV-27**) où le taux de comptage est très important (suivi par un faible taux de comptage). Ceci suggère une relaxation d'énergie importante et soudaine. Cela pourrait correspondre à la dissipation soudaine de l'énergie élastique emmagasinée dans l'échantillon par le blocage de la microfissuration, et ceci de manière saccadée.

- On remarque également ce phénomène autour de 573 °C mais de manière moins importante. Il est tentant de l'attribuer au changement de phase  $\beta \rightarrow \alpha$  du quartz présent dans l'échantillon.

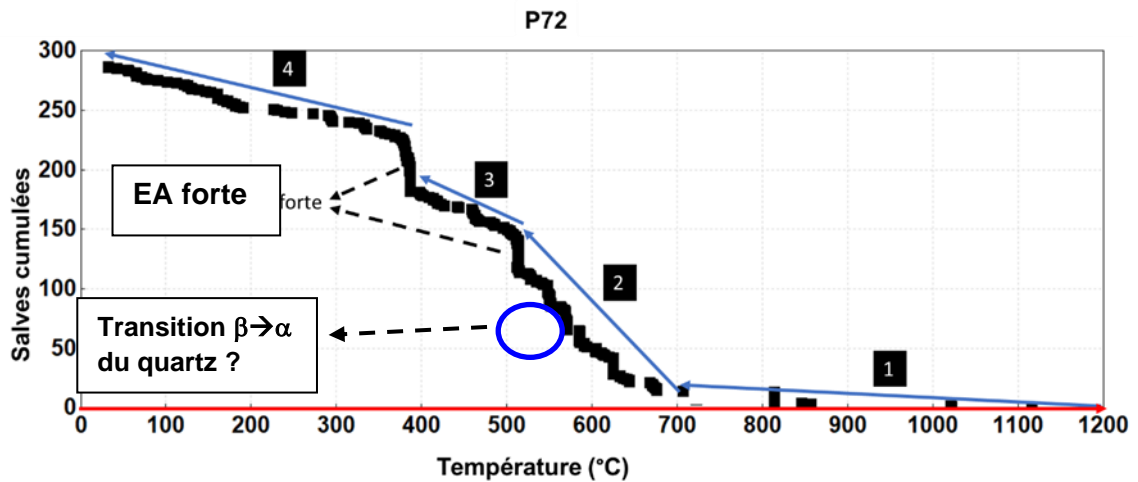


Figure IV-27. Salves cumulées en fonction de la température pour le fritté P72.

#### IV.3.2.5. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique

À la suite de la classification par la forme d'onde, les signaux ont été représentés dans la Figure IV-28 en fonction de leur fréquence et de leur durée. On retrouve la chute globale en fréquence due à la présence de phase vitreuse (certes en plus faible quantité) peu visqueuse. Cependant la distinction en fréquence centroïde et en amplitude vs. durée de la salve est un peu plus nette que pour B50 dans les mêmes conditions. Pour distinguer davantage les signaux MF et HF et haute fréquence sur la Figure IV-28b, on peut dire que les signaux MF ont des amplitudes et durées plus élevées que les HF.

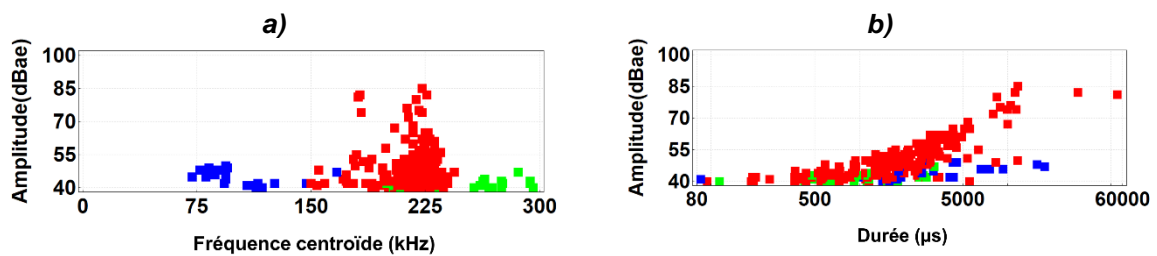
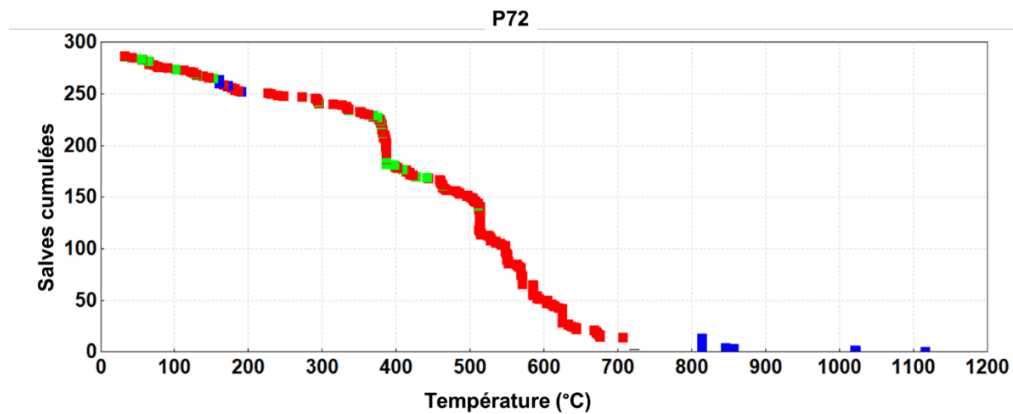


Figure IV-28. Graphe EA P72 (cycle thermique) amplitude en fonction de : a) fréquence centroïde et b) durée de la salve. Classification des signaux EA (BF bleu, MF rouge et HF vert).

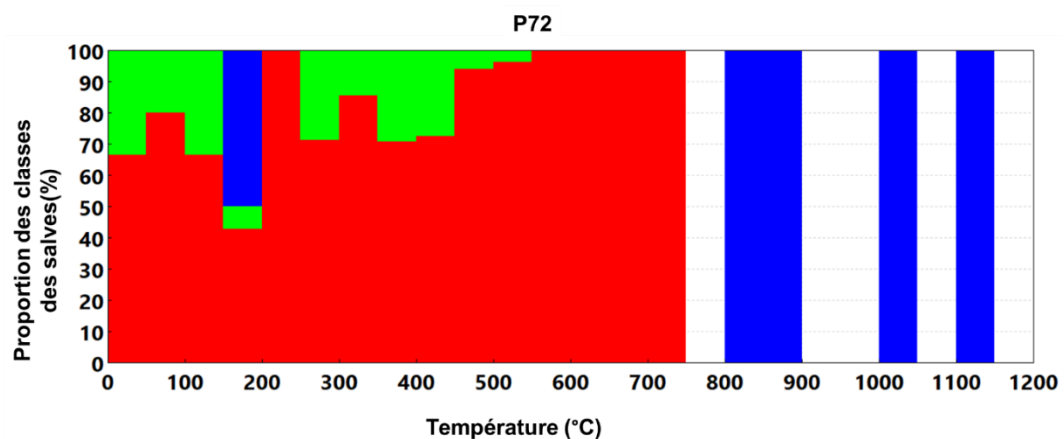
Les signaux classifiés ont été représentés sur le graphique des salves cumulées en fonction de la température (Figure IV-29). Étant donné qu'aucun signal n'a été enregistré lors de la phase de chauffage, seule la phase de refroidissement a été analysée.



**Figure IV-29. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon P72 (BF bleu, MF rouge, HF vert).**

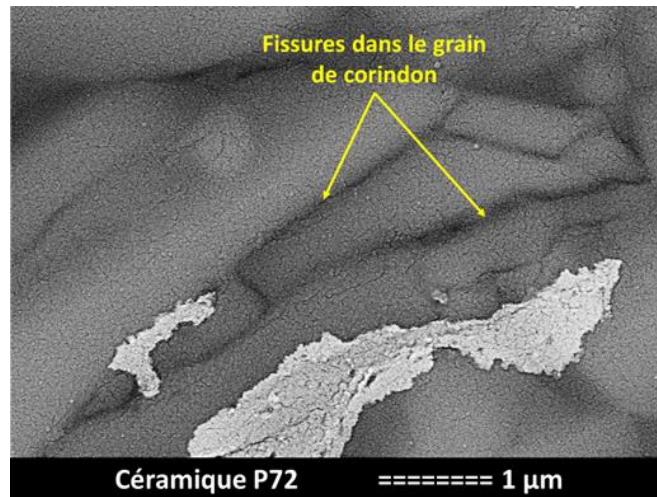
#### Au refroidissement

1. 1200°C - 720°C : Même remarque que pour le B50. La viscosité du matériau est encore faible, autorisant la relaxation des contraintes internes et conduisant donc à une activité acoustique marginale (car filtrage passe-bas des signaux par la fonction de transfert du matériau).
2. 720°C - 510°C : La viscosité du matériau augmente et il devient progressivement plus rigide. En conséquence, la matrice et les grains d'alumine commencent à développer des fissures et des décohésions autour de ces derniers. Ceci est dû à la différence de CET entre les deux composants ( $\alpha_{\text{matrix}} = 3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [10] et  $\alpha_{\text{alumine-}\alpha} \sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [112]). Les signaux, comme pour le B5,0 sont très majoritairement des signaux MF (Figure IV-30).
3. 510°C - 20°C : Le taux de comptage diminue mais, conjointement aux signaux MF, des salves HF sont générées. L'augmentation de la proportion de ces dernières atteint près de 30% du total au cours des derniers 150°C, comme on peut le voir sur la Figure IV-30.



**Figure IV-30. Proportion des salves cumulées (chaque 50°C) pour l'échantillon P72 pendant le refroidissement de 1200 à température ambiante.**

La microstructure de l'échantillon P72 après le cycle thermique à 1200°C est représentée sur la Figure IV-31. Comme c'était le cas pour l'échantillon B50, on retrouve les mêmes types d'endommagement, notamment les grains d'alumine finalement traversés par la fissuration.



**Figure IV-31. Micrographie de l'échantillon P72 après le cycle thermique à 1200°C : microfissure d'un grain de corindon.**

#### IV.3.2.6. Comparaison des propriétés mécaniques entre les frittés

Nous avons passé en revue, pour ces deux matériaux potentiellement destinés à l'élaboration du surconteneur, un certain nombre de propriétés, paramètres ou autre comportement mécanique, à l'ambiante et en température. Les résultats et interprétations associés sont relativement bien corrélés compte tenu des hypothèses de travail proposées lors de la discussion. Le **Tableau IV-3** résume les principaux résultats :

**Tableau IV-3. Propriétés mécaniques des frittés**

Matériau	E (GPa)	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$	$\epsilon_{res}$ (%)	Act EA (F4P) (salves)	Act EA (thermique) (salves)	CET $\alpha$ ( $10^{-6}K^{-1}$ ) 1200°C-20°C
<b>B50</b>	115	130	<b>0,11</b>	0	<b>309</b>	<b>471</b>	5,86
<b>P72</b>	<b>150</b>	<b>150</b>	0,1	0	93	295	<b>6,85</b>

Les points majeurs de comparaison sont les suivants :

- Les courbes de contrainte-déformation des deux frittés mettent en évidence leur comportement élastique-fragile fortement marqué. Aucune d'entre elles n'a présenté de déformation permanente après les cycles de chargement. La porosité de ces deux matériaux étant similaires (§ III), les propriétés mécaniques (rigidité, contrainte à rupture) plus élevées du matériau P72 par rapport au B50 sont clairement associées à la teneur plus élevée en alumine, à la proportion plus faible en phase vitreuse de ce fritté et à l'absence de particules de quartz.
- La dilatation thermique du B50 est inférieure à celle du P72 en raison de la concentration plus élevée en matrice vitreuse et en mullite. La présence de quartz est révélée par la diminution du CET au-dessus de 573°C dans le cas du B50.
- Les signaux d'émission acoustique enregistrés, aussi bien lors de l'essai de F4P à l'ambiante ou pendant le cycle thermique à haute température, ont permis de caractériser le comportement endommageable des deux matériaux mais surtout de différencier les



deux matériaux en fonction de leur composition et de leurs défauts. Le matériau B50 présente (quel que soit le type ou la température d'essai) un cumul de salves significativement plus élevé que le fritté P72 (**Tableau IV-3**). Les hypothèses concernant la nature de cet endommagement reposent d'une part sur la teneur plus élevée en phase vitreuse du B50, et d'autre part sur la capacité des grains d'alumine (plus nombreux dans le P72) à littéralement dévier voire bloquer la propagation de cette fissuration. Il est cependant intéressant de constater que malgré la présence de cet « endommagement », les deux matériaux conservent leur rigidité, sauf vraiment dans la phase ultime de la ruine de l'échantillon.

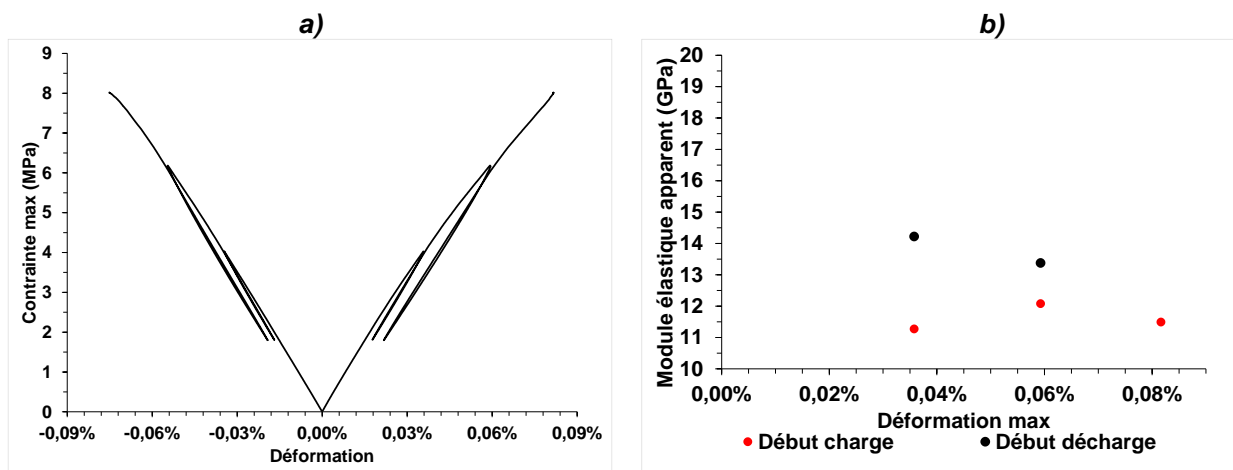
- L'effet Felicity (**EF**) a été mis en évidence pour B50, tandis que dans le P72, le phénomène persistant est l'effet Kaiser (**EK**). Comme énoncé précédemment, l'effet Kaiser est plus présent dans les matériaux sans défaut évolutif alors que l'effet Felicity est mis en évidence dans les matériaux avec un comportement endommageable présentant des évolutions temporelles et défauts susceptibles de se reproduire. Ces arguments sont parfaitement en accord avec les constatations expérimentales faites sur nos deux frittés et rapportées dans la littérature [163].
- L'analyse des signaux en fréquence centroïde et en amplitude/durée des salves a permis de mieux caractériser la nature et la chronologie des mécanismes d'endommagement intervenant. Deux phénomènes ont été identifiés (et confirmés par l'analyse microstructurale) dans les deux matériaux B50 et P72 : la fissuration de la matrice vitreuse et celle des renforts particuliers (grains alumine) après blocage de la première. L'évolution en fréquence des salves semble également sensible à la fonction de transfert du matériau.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'analyse des résultats sur les matériaux réalisés par projection plasma (PP).

### IV.3.3. PP48

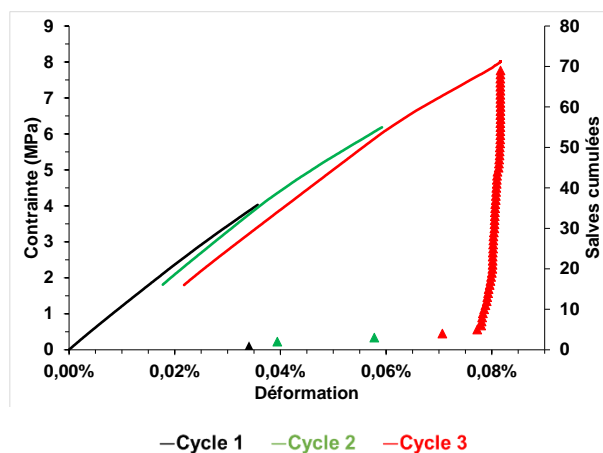
#### IV.3.3.1. Comportement en flexion

Les courbes contrainte-déformation (traction et compression) du matériau PP48 sont présentées sur la **Figure IV-32a**. Ce matériau présente une faible résistance mécanique de  $8 \pm 1$  MPa, associée à une déformation maximale atteinte de 0,082%. Les matériaux PP (48 et 72) sont significativement plus poreux que les frittés (cf. chapitre **III.4.1.2**, ici environ 30% de porosité totale pour PP48). Ceci explique non seulement la rigidité beaucoup plus faible, mais également le comportement non linéaire avec présence d'une déformation permanente de 0,0022%. La diminution significative de la rigidité après chaque cycle (**Figure IV-32b**) caractérise le comportement non linéaire endommageable de l'échantillon.



**Figure IV-32 a) Courbes contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PP48.**

L'activité acoustique enregistrée pendant les cycles de chargement (**Figure IV-33**) est particulièrement réduite. 69 salves ont été détectées, uniquement au chargement. La majorité des signaux est apparue lors du dernier cycle conduisant à la rupture, soulignant le caractère peu évolutif de l'endommagement initialement présent dans le matériau (porosité). Un effet Kaiser (**EK**) est d'ailleurs marqué sur cet échantillon. On peut spécifier une contrainte d'environ 6 MPa et une déformation associée de 0,06% comme « point de fonctionnement » critique de ce matériau.



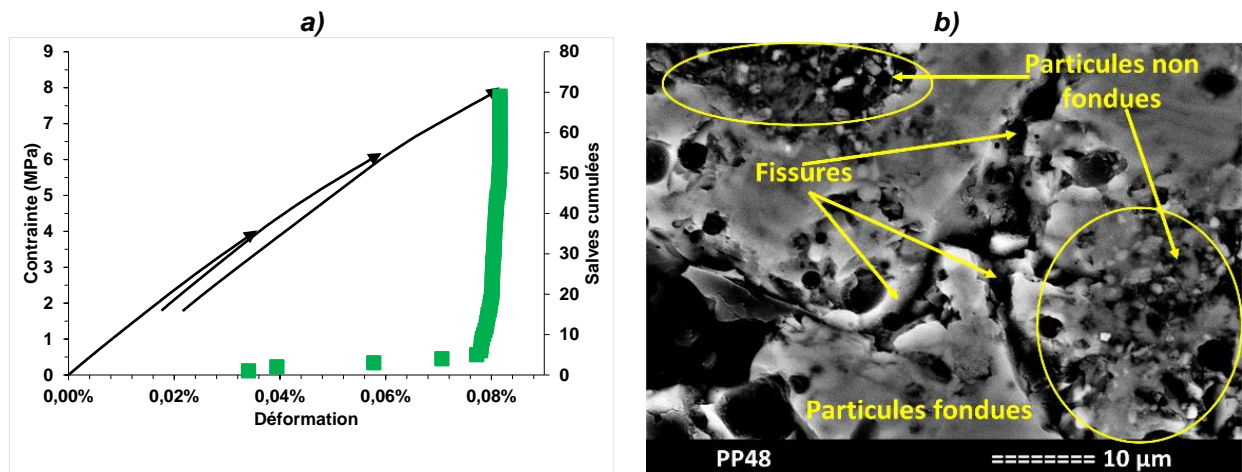
**Figure IV-33. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP48) pour le test de flexion 4 points (courbes de chargement). Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

La **Figure IV-34a** montre que, pendant ce chargement, les seuls signaux enregistrés étaient de haute fréquence. Ces signaux présentaient une fréquence centroïde supérieure à 400 kHz et leur propagation au cours du cycle de chargement permettent de supposer que le mécanisme de fissuration s'est produit dans un échantillon déjà endommagé et poreux (chapitre III.4.1.2, 30% pour PP48). On peut imaginer que la fusion incomplète des particules ne permettant pas une bonne adhérence entre les lamelles est à l'origine de la présence initiale d'un réseau de microfissures dans le matériau (**Figure IV-34b**). Les faibles valeurs des propriétés mécaniques en seraient la conséquence immédiate. Le matériau possède alors une « flexibilité » issue de la conjugaison du



réseau de microfissuration et de la porosité tous deux initialement présents. Ceci expliquerait le comportement non linéaire de l'échantillon :

- peu d'évolution de l'endommagement à faible contrainte (le matériau s'adapte à la déformation imposée grâce à son « réseau flexible initial ») ;
- évolution importante après dépassement du seuil critique (point de fonctionnement) par connexion des fissures entre les zones de mauvaise adhérence avec les pores conduisant à la rupture du matériau. La micrographie de l'échantillon fracturé, représentée sur la **Figure IV-34b**, confirme cette hypothèse.



**Figure IV-34. a) Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation pour l'échantillon PP48 pendant l'essai de flexion 4 points. Les salves cumulées sont classées en fonction de la fréquence (uniquement HF). b) Micrographie électronique de l'échantillon PP48 post mortem.**

#### IV.3.3.2. Analyse dilatométrique

La courbe d'expansion thermique du matériau PP48 est présentée dans la **Figure IV-35a**. Le comportement de l'échantillon pendant le cycle thermique peut être divisé en plusieurs étapes :

1. 20°C-450°C, l'échantillon PP48 se dilate et présente un CET de  $3,97 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ;
2. De 450°C à 750°C, l'échantillon se dilate très peu, présentant un CET de  $0,11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Ce changement peut être le résultat de la transition de phase dans le quartz de  $\alpha$  à  $\beta$ , d'un CET élevé à un CET très faible. Une autre raison pourrait être la déshydroxylation de certaines kaolinites non fondues ou incomplètement fondues. Cette teneur en kaolinite n'a pas été détectée dans l'analyse XRD, cependant elle pourrait être présentée en très faible quantité ou sous forme amorphe. La présence de ce composant pourrait être révélée par la libération d'eau chimiquement liée à travers ATG comme on peut le voir sur la **Figure IV-35b**. La perte d'eau se produit jusqu'à 450°C, température à laquelle la méta-kaolinite, la forme anhydre de la kaolinite, commence à se former [164].
3. De 750°C à 900°C, l'échantillon se dilate avec un taux plus élevé ( $\alpha = 8,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). On note une inflexion sur la courbe vers 750-800°C signifiant la zone de ramollissement dilatométrique de la phase vitreuse [165].
4. Entre 900-950°C, la contraction soudaine de l'échantillon pourrait être expliquée par la réaction entre l'alumine et la silice dans la phase amorphe avec formation de mullite. [6].

5. Entre 1000°C et 1200°C, l'échantillon continue de se contracter ( $\alpha = -20,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Cette densification du matériau peut être causée par plusieurs phénomènes :
  - a. formation de mullite plus dense à partir de la phase vitreuse ( $\rho_{\text{verre}} = 2,2-2,8 \text{ g.cm}^{-3}$  [166],  $\rho_{\text{mullite}} = 3,2 \text{ g.cm}^{-3}$  [112]).
  - b. remplissage de la porosité et du réseau microfissuré par la phase amorphe visqueuse [10].
6. Pendant le palier à 1200°C, l'échantillon continue de se densifier par flux visqueux.
7. 1200°C-20°C l'étape de refroidissement est marquée par une contraction quasi-linéaire avec un CET de  $6,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

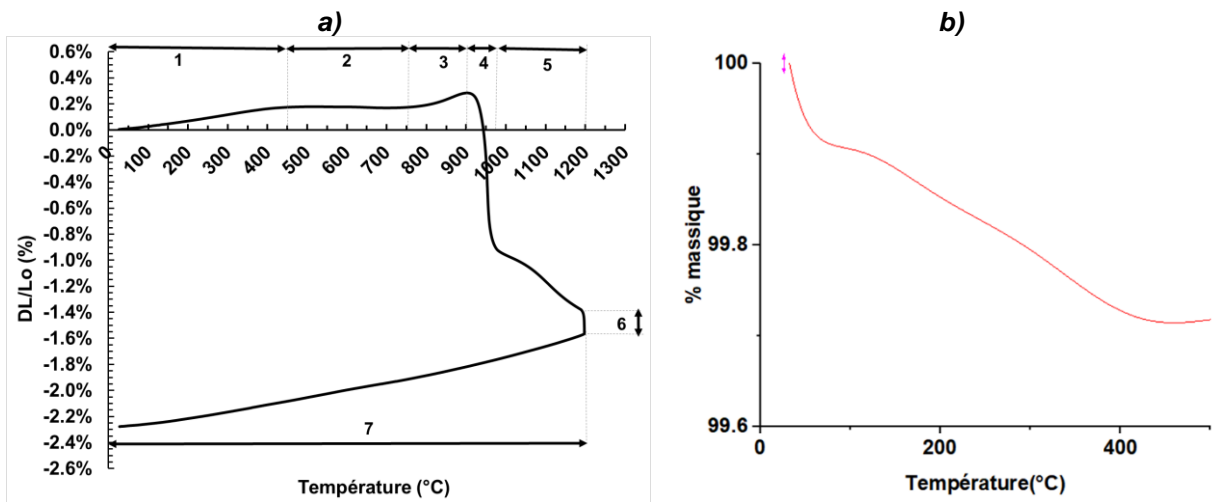


Figure IV-35. a) Courbe d'expansion thermique (PP48) ; b) Analyse thermogravimétrique (PP48).

#### IV.3.3.3. Élasticité à haute température

L'évolution du module d'élasticité en fonction de la température pour l'échantillon PP48 est présentée dans la **Figure IV-36**. Afin de mieux discerner la chronologie des phénomènes intervenant lors du cycle thermique, l'évolution du module d'Young a été séparée en plusieurs étapes :

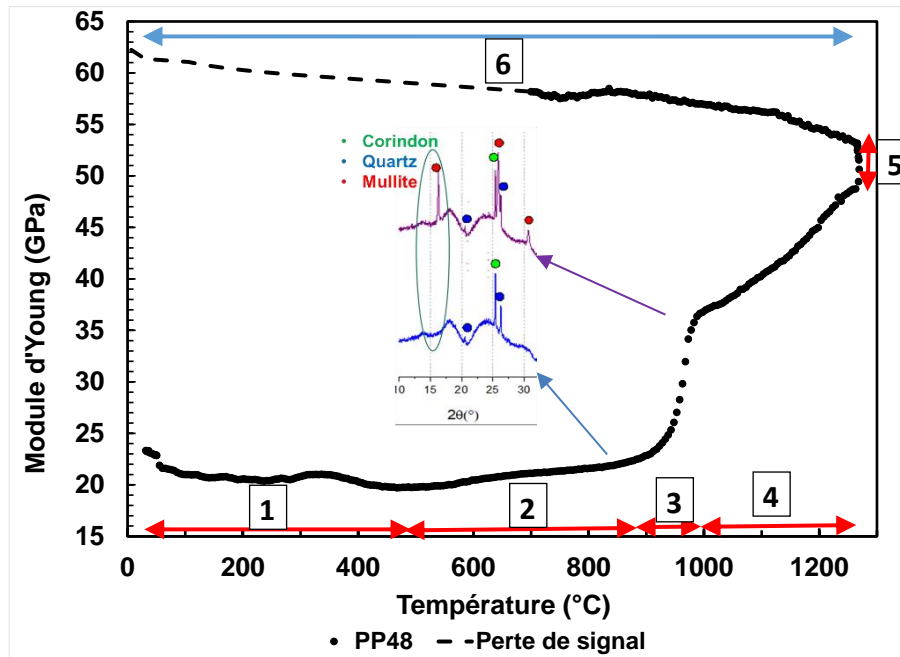


Figure IV-36. Evolution du module d'Young avec la température (PP48). La formation de mullite entre 900°C et 1000°C est mise en évidence par mesure DRX et présentée sur le graphique.

#### Au chauffage

1. Entre 20°C - 450°C : E diminue légèrement de 23 GPa à 20 GPa, probablement suite à la déshydroxylation des particules de kaolinite non fondues [164].
2. Entre 450°C et 900°C : le module d'élasticité passe de 20 à 22 GPa, notamment au-dessus de la température de transition de phase du quartz de  $\alpha$  à  $\beta$  à 573°C, phase qui présente une rigidité plus élevée ( $E_{\text{quartz-}\alpha}$ =72 GPa,  $E_{\text{quartz-}\beta}$ =95 GPa [167]).
3. Entre 900°C et 1000°C : E augmente soudainement de 22 GPa à 36 GPa, révélant la formation de cristaux de mullite (confirmée par analyse DRX) à partir de la réaction entre l'alumine- $\gamma$  et la silice contenue en grande quantité dans la matrice [6], [168].
4. De 1000°C à 1260°C, l'échantillon a plus que doublé sa rigidité initiale pour atteindre 48 GPa. Cette augmentation démontre que la contraction enregistrée à la même plage de température sur la **Figure IV-35** résulte de la formation de cristaux de mullite à partir de la phase vitreuse et du remplissage de la fissuration diffuse par cette dernière. Ainsi, ce processus conduit à la densification et à la rigidification du matériau.

#### Au palier

5. 1260°C : Le module augmente jusqu'à 53 GPa, ce qui est probablement associé à la densification supplémentaire de l'échantillon ainsi qu'à la formation et croissance des cristaux de mullite.

#### Au refroidissement

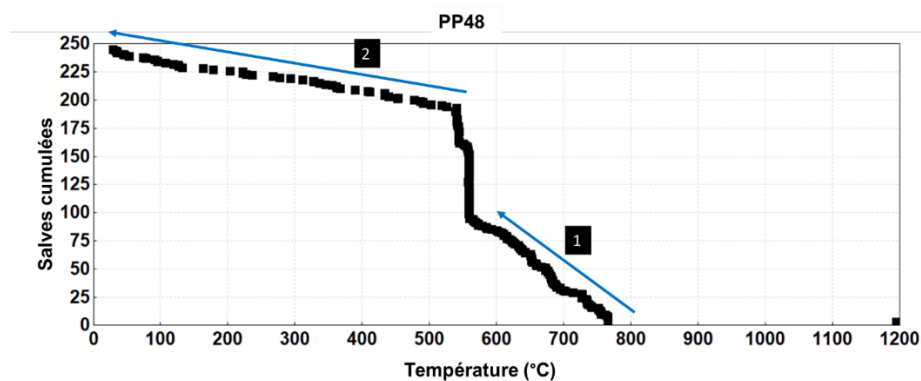
6. 1260°C - 20°C : E diminue régulièrement en raison de l'augmentation de la viscosité de l'échantillon. Vers 710°C, le signal a été complètement perdu (ligne pointillée) en raison du désaccord dilatométrique existant entre l'échantillon d'aluminosilicate PP48 et le guide

d'onde en alumine ( $\alpha_{\text{alumine}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{PP48}} = 6,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Le module d'élasticité remesuré à température ambiante atteint une valeur de 62 GPa.

Cette augmentation de E est pratiquement trois fois plus élevée que celle mesurée au début du cycle thermique. Il semble donc qu'à la fois, la formation de mullite et le comblement des microfissures par la phase vitreuse aient très probablement une influence majeure sur la rigidification de l'échantillon.

#### IV.3.3.4. Activité acoustique

La **Figure IV-37** présente l'évolution des salves cumulées enregistrées pendant un cycle thermique sur le matériau PP48.



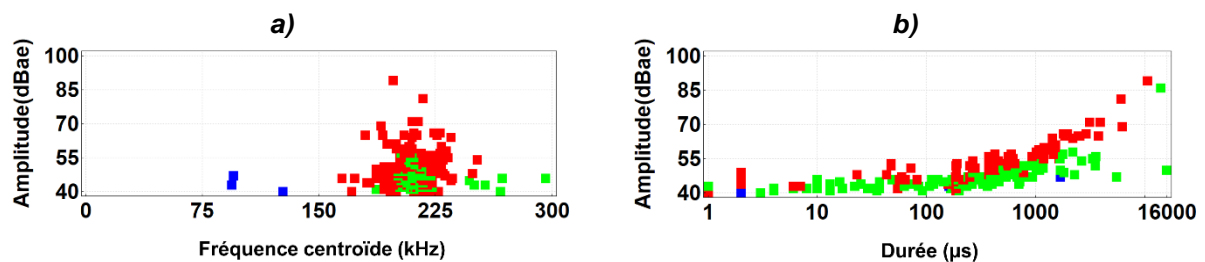
**Figure IV-37. Salves cumulées en fonction de la température (PP48).**

Au total, 244 signaux ont été enregistrés pendant le cycle thermique (69 en F4P à l'ambiante), tous pendant le refroidissement. Compte tenu des hypothèses avancées dans le paragraphe précédent, il est assez cohérent d'obtenir cette évolution de l'activité acoustique car en fin de compte nous ne sommes pas en présence du même matériau. En effet, le matériau testé en flexion à l'ambiante n'a pas subi de cycle thermique supplémentaire, et il est donc logique que son « réseau flexible initial » dû à la fissuration non comblée et l'absence de mullite contribue à sa faible rigidité. Lors du cycle thermique, les phénomènes décrits précédemment interviennent et l'émission acoustique associée en rend compte. Aucune activité n'est enregistrée au chauffage. On peut légitimement s'interroger compte tenu cette fois de la mise en évidence de l'apparition de la mullite dès 900°C. Cependant, on gardera à l'esprit qu'en même temps (ou plutôt aux mêmes températures), la viscosité de la phase vitreuse chute drastiquement (confirmé en dilatométrie (**Figure IV-35**)) et modifie significativement la fonction de transfert du matériau. Aux mêmes causes, les mêmes conséquences, les éventuelles salves (haute fréquence) issues de la cristallisation de la mullite au chauffage sont irrémédiablement filtrées par le filtre passe-bas dû à la phase vitreuse qui s'insinue de plus en plus dans le réseau microfissuré initial. On observe une évolution du taux de comptage similaire aux précédents matériaux. Il est intéressant de noter que le démarrage de l'émission acoustique (47 salves/100°C) au-dessous de 800°C correspond assez bien avec la légère inflexion du module aux mêmes températures (**Figure IV-36**). Toutefois, immédiatement après, en dessous de 600°C, et malgré un taux de comptage très élevé (environ 600 salves/100°C), la rigidité du matériau ne chute pas. Ceci oriente notre réflexion sur le fait qu'un phénomène évolutif se produit manifestement mais que son influence reste très limitée sur la rigidité globale du matériau. L'explication la plus plausible est l'occurrence à ces températures (autour de 580°C-570°C) de la transition  $\beta$ - $\alpha$  du quartz (phénomène particulièrement émissif).

Une fois cet épisode passé, on retrouve un taux de comptage très faible (10 salves/100°C) illustrant le blocage progressif de la fissuration et la dissipation de l'énergie stockée par fracture des renforts particuliers.

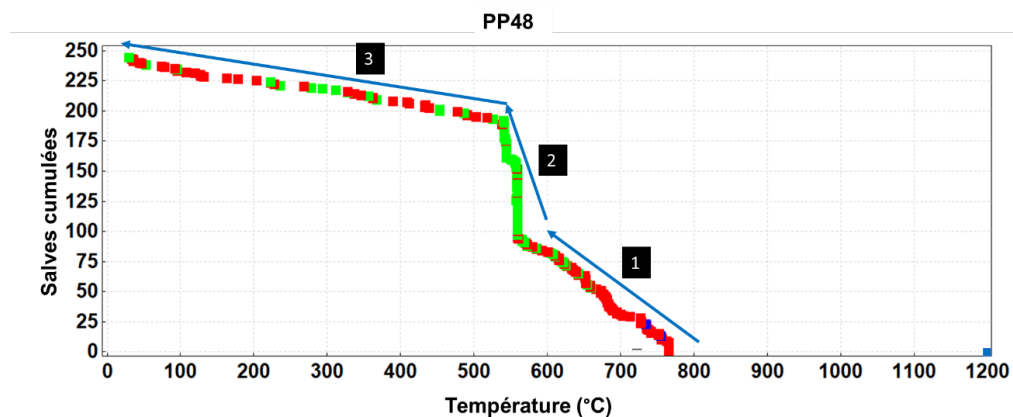
#### IV.3.3.5. Caractérisation des signaux EA au cours d'un cycle thermique

Les signaux d'émission acoustique enregistrés tout au long du cycle thermique ont été classés comme précédemment (**Figure IV-38**). On retrouve, une fois de plus, la difficulté de distinguer les signaux (BF, MF et HF) en fréquence centroïde due à la variation de la fonction de transfert du matériau en température. L'analyse en amplitude/ durée de la salve s'avère plus adaptée pour réaliser notre interprétation.



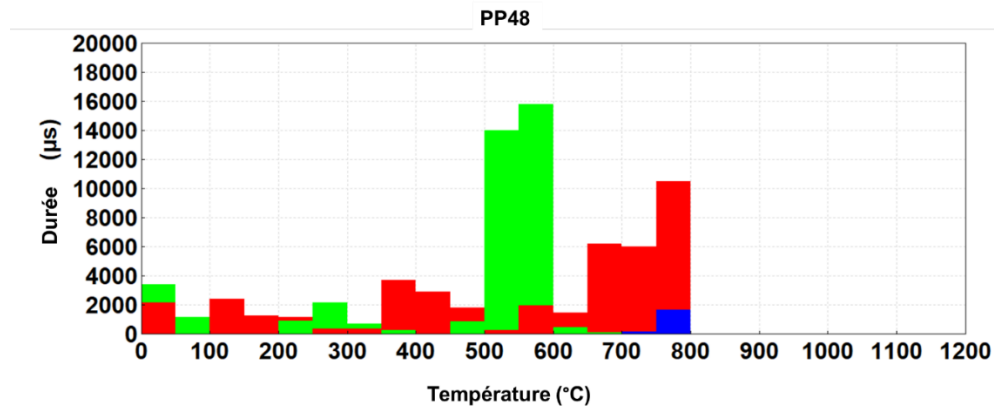
**Figure IV-38. Classification des signaux EA lors du cycle thermique (PP48) en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde (BF, MF et HF), b) de la durée de la salve.**

La répartition des différents signaux renseigne sur la chronologie des mécanismes agissant au niveau microstructural lors du refroidissement (**Figure IV-39**).



**Figure IV-39. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PP48 (BF bleu, MF rouge, HF vert).**

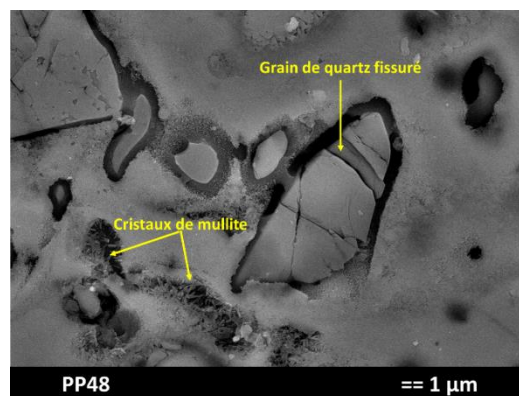
1. 760°C-560°C : les signaux au début de cet intervalle sont d'amplitude plutôt élevée et sont très probablement caractéristiques du démarrage de la microfissuration diffuse au sein de la matrice.
2. 560°C-540°C : l'augmentation soudaine du nombre des signaux est à attribuer, comme cité précédemment, à la transition  $\beta$ - $\alpha$  du quartz et aux phénomènes associés (variation de volume et décohésions induites en périphérie des grains de quartz). Dans cet intervalle de température, les signaux représentent 40% du nombre total des salves enregistrées et sont ceux qui ont les durées les plus longues (**Figure IV-40**).



**Figure IV-40. Durée maximale des signaux pendant le refroidissement à partir de 1200°C tous les 50°C pour l'échantillon PP48.**

3. 540°C-20°C : les signaux de grande amplitude sont mélangés aux signaux de grande durée montrant que les deux phénomènes coexistent conjointement.

La micrographie MEB de la **Figure IV-41** confirme la présence de mullite (zone de forte rigidité) et montre les grains de quartz fracturés avec présence de décohésions à l'interface.



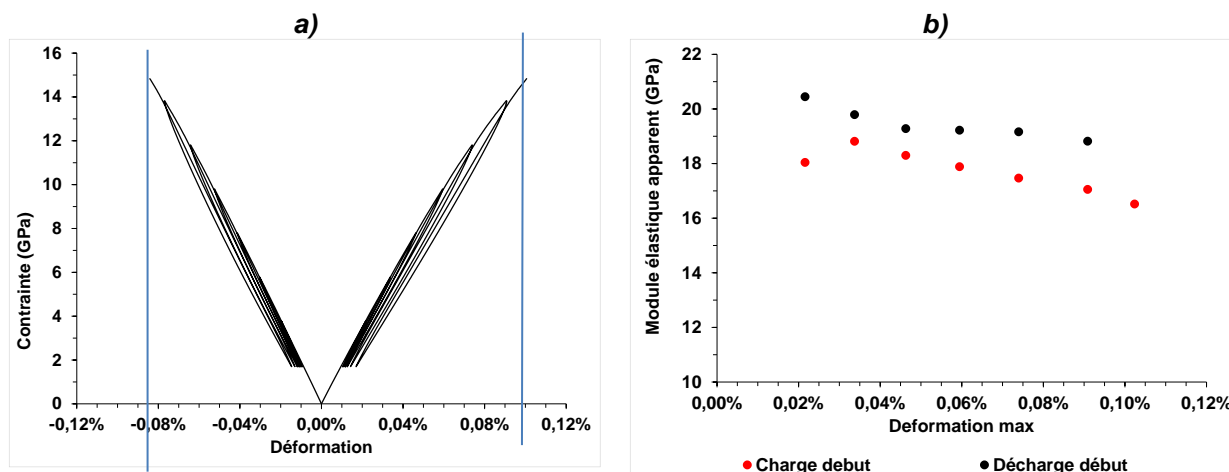
**Figure IV-41. Micrographie de l'échantillon PP48 après le cycle thermique à 1200°C et attaque à l'acide HF.**

#### IV.3.4. PP72

##### IV.3.4.1. Comportement en flexion

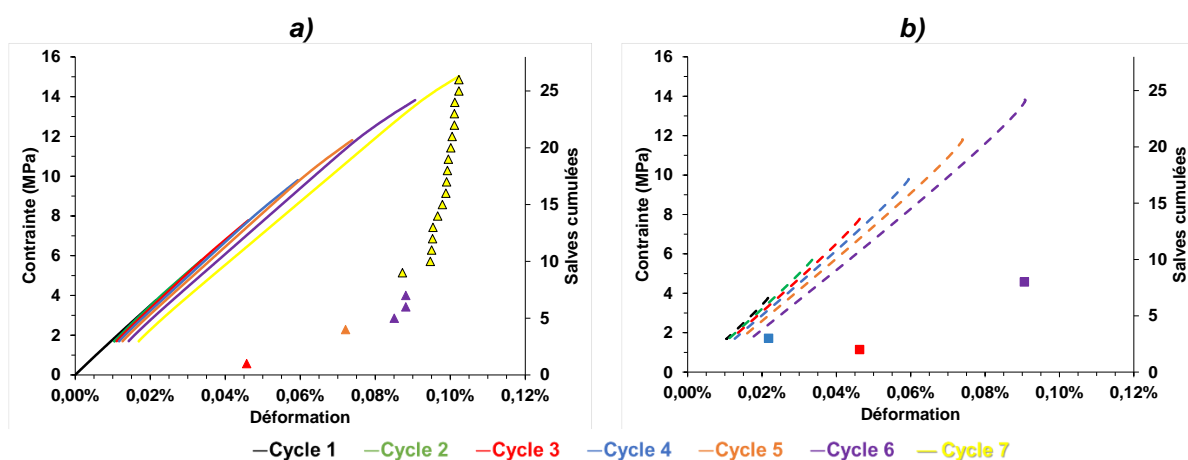
Les résultats relatifs au comportement mécanique du matériau PP72 sont illustrés à la **Figure IV-42**. Un total de 7 cycles de chargement a été réalisé sur la nuance PP72 atteignant une contrainte à rupture de  $15 \pm 2$  MPa et une déformation maximale de 0,098%. On perçoit une légère dissymétrie entre la traction et la compression (**Figure IV-42a**). Cette dernière est très probablement due à la fermeture des fissures en compression induisant une plus grande rigidité apparente en compression de l'échantillon (18 GPa en traction et 19,5 GPa en compression). Le module d'Young (E environ 20 GPa) diminue à chaque cycle (**Figure IV-42b**), révélant une progression continue de l'endommagement. On notera que la rigidité mesurée, même lors du dernier cycle, est quasiment le double par rapport au matériau PP48.





**Figure IV-42. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PP72.**

Pour ce matériau (**Figure IV-43**), l'activité acoustique enregistrée pendant les cycles de chargement est encore plus réduite que le matériau PP48 (26 salves dont 3 au déchargement). Le caractère peu évolutif de l'endommagement initialement présent dans le matériau est une nouvelle fois remarqué avec la majorité des salves détectées lors des deux derniers cycles. L'effet Kaiser (EK) est une nouvelle fois mis en évidence, confirmant les constatations précédentes. Le « point de fonctionnement » critique préalablement est ici d'environ 13 MPa en contrainte associé à une déformation de 0,09%.



**Figure IV-43. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP72) pendant l'essai de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

Les analyses en fréquence centroïde et en durée de salves permettent de retrouver les interprétations formulées sur le matériau PP48 (**Figure IV-44**).

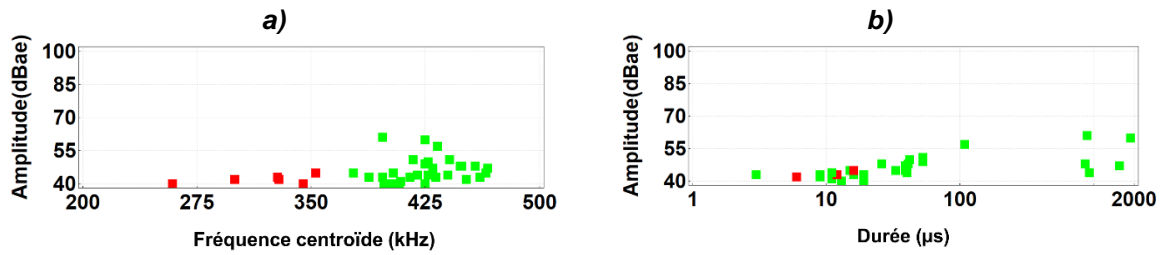


Figure IV-44. Graphe EA PP72 (F4P) amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée de la salve. Classification des signaux EA (MF rouge et HF vert).

En effet, la majorité des signaux enregistrés sont plutôt HF (Figure IV-45). On peut donc supposer que le matériau présente déjà une mauvaise adhérence entre les lamelles en raison de leur refroidissement rapide, mais aussi peut-être due à la mauvaise fusion des particules (Figure IV-46).

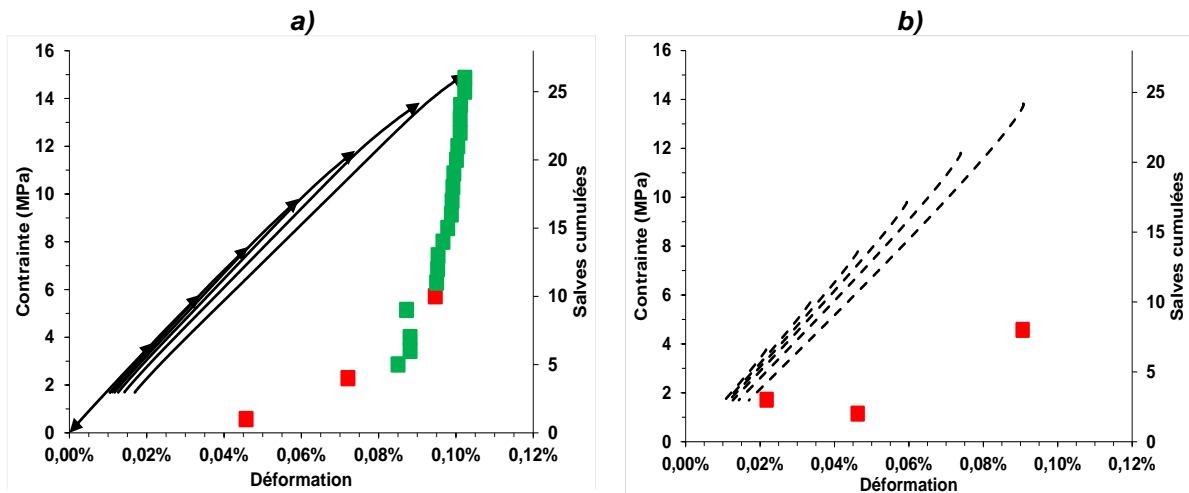


Figure IV-45. Conainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PP72) pour le test de flexion 4 points : a) chargement b) déchargement. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.

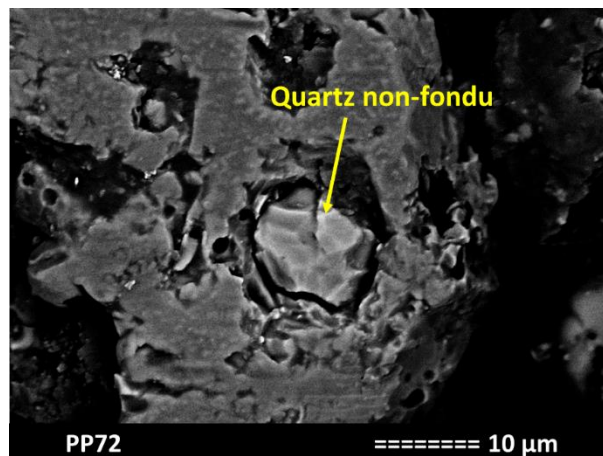
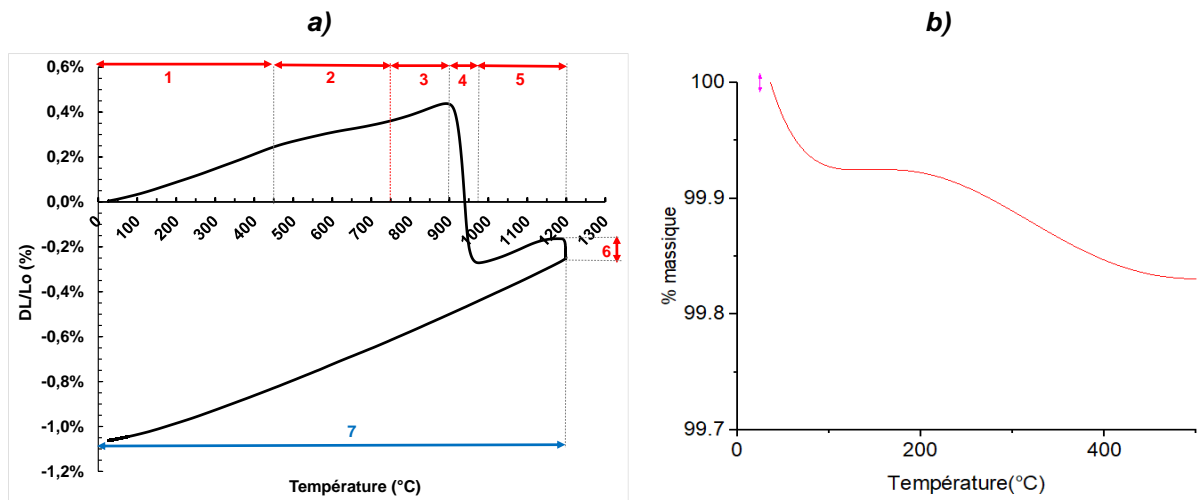


Figure IV-46. Particule incomplètement fondue dans l'échantillon PP72.



#### IV.3.4.2. Analyse dilatométrique

La **Figure IV-47a** présente l'évolution dilatométrique du matériau PP72 en fonction de la température.



**Figure IV-47. a) Courbe d'expansion thermique de l'échantillon PP72. b) Analyse thermogravimétrique (PP72)**

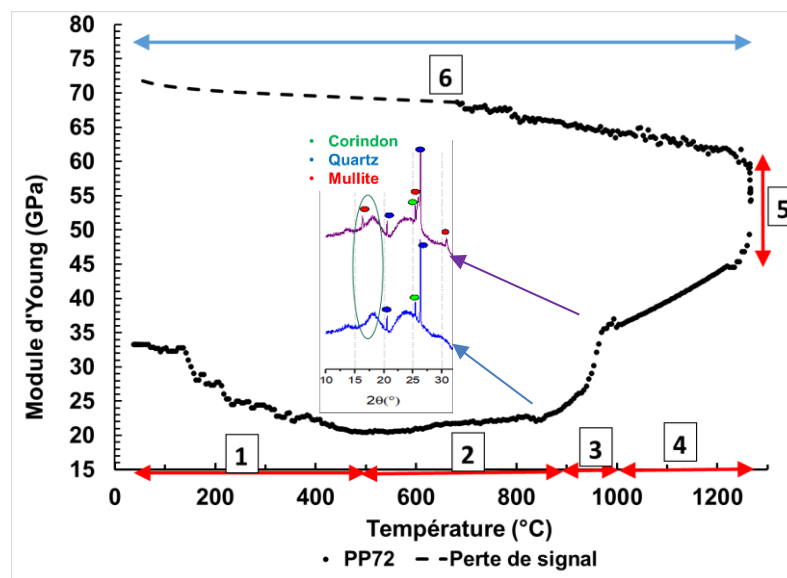
La chronologie est la suivante :

1. Jusqu'à 450°C, l'échantillon PP72 présente un CET de  $5,69 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
2. De 450°C à 750°C, on note une diminution du CET ( $3,86 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Plusieurs hypothèses peuvent être proposées :
  - i. C'est une conséquence possible de la transition  $\alpha$ - $\beta$  du quartz. Même si cette transition se produit vers 573°C, la dilatation thermique change progressivement avant cette température de transition.
  - ii. La déshydroxylation d'une petite quantité de kaolinite, telle que présentée dans le cas de l'échantillon PP48 au chapitre **IV.3.3.2** [164]. Comme cela a été évoqué dans le cas du PP48, la présence de kaolinite n'a pas été observée par analyse XRD (chapitre **III.4.2.1**). Cependant, la courbe ATG, illustrée sur la **Figure IV-47**, révèle une perte en eau de 0,16% qui pourrait indiquer la présence d'une faible quantité de kaolinite dans PP72.
3. Entre 750°C et 900°C, on remarque une inflexion sur la courbe ce qui peut être attribué, comme dans le cas de l'échantillon PP48, à la zone de ramollissement dilatométrique de la phase vitreuse [165].
4. La diminution brutale du volume vers 900-950°C pourrait être associée à la formation de mullite [6].
5. Entre 1000°C et 1200°C, l'échantillon PP72 reprend sa dilatation en raison de la teneur en alumine plus élevée que dans l'échantillon PP48.
6. Au palier à 1200°C, l'échantillon se densifie, mis en évidence par une contraction de 0,1%.
7. Lors du refroidissement de 1200°C à la température ambiante, aucune inflexion significative des courbes n'a été observée et la contraction est quasi-linéaire.

On notera cependant la différence notable de la dilatation finale de PP48 (-2,2%) par rapport à celle de PP72 (-1,2%), principalement dû à la teneur plus élevée en alumine dans ce dernier. Un autre signe d'une teneur en alumine plus élevée peut être observée lors du refroidissement avec un CTE de  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour PP48 contre  $7,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  pour PP72 plus riche en alumine.

#### IV.3.4.3. Comportement à haute température

L'évolution du module d'Young lors d'un cycle thermique à haute température est présentée sur la **Figure IV-48**.



**Figure IV-48. Evolution du module d'Young avec la température (PP72). La formation de mullite entre 900°C et 1000°C est mise en évidence par mesure DRX et présentée sur le graphique.**

Un certain nombre de différences par rapport au comportement en température du matériau PP48 peuvent être notées :

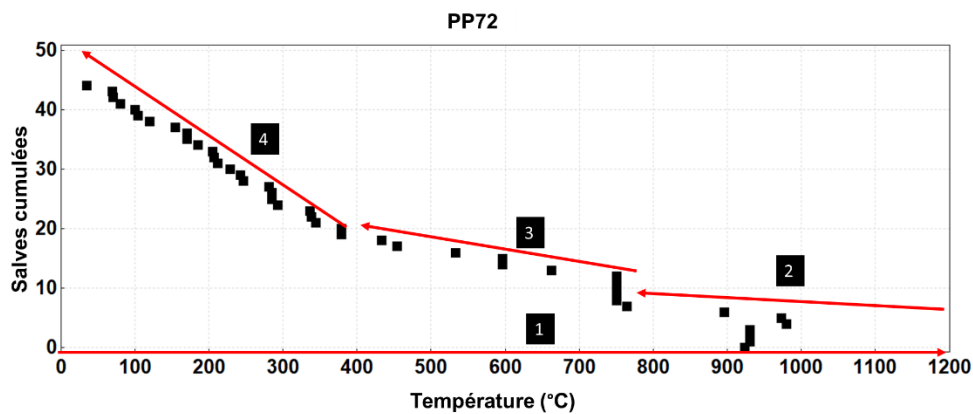
- A. À température ambiante, le module d'Young est plus élevé que celui du PP48 (proportion d'alumine plus forte).
- B. La chute du module entre 150°C et 450°C est probablement liée à la déshydroxylation de la kaolinite non fondue [164] (étape 1).
- C. La légère augmentation de  $E$  jusqu'à 800°C peut être liée à la présence de quartz- $\beta$  dans le matériau qui a une rigidité plus élevée par rapport au quartz- $\alpha$ , comme présenté au chapitre **I.3.2.4**.
- D. Entre 850°C et le palier à 1260°C, l'évolution est comparable à celle du PP48. On note une sensible augmentation de la rigidité entre 850°C et 950°C (baisse de viscosité et donc début de densification). Puis à partir de 950°C, le module croît brutalement du fait du processus de mullitisation [16]. Au-dessus de 1000°C, le module d'Young poursuit son augmentation de manière assez linéaire toujours en relation avec les processus précédemment cités (densification par flux visqueux et cristallisation - croissance de la mullite) (étapes 3 & 4).
- E. Pendant le maintien au palier d'une heure à 1260°C, l'échantillon continue à se densifier et les cristaux de mullite augmentent en taille, entraînant une forte croissance du module d'élasticité (+36%) alors qu'elle n'était que d'environ 10% pour PP48.

F. Le même type d'évolution que celui de PP48 est constaté pour PP72 au refroidissement. Le signal est perdu autour de 700°C car l'échantillon se détache du guide d'onde en raison du différentiel de dilatation thermique entre les deux entités. Après le cycle thermique, l'échantillon recollé sur le guide d'onde a révélé un module d'élasticité de 73 GPa nettement supérieur à celui de PP48 (+17%).

#### IV.3.4.4. Activité acoustique

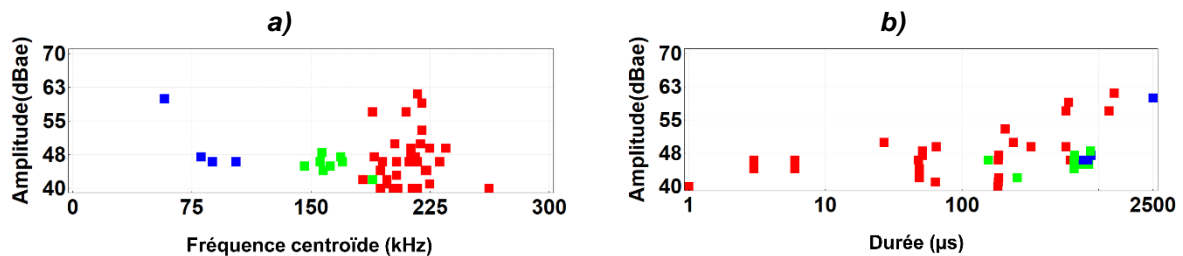
Les résultats obtenus lors des essais d'émission acoustique pendant le cycle thermique sont très corrélés à la teneur en alumine du projeté. En effet comme pour PP48, on retrouve un cumul de salves en température supérieur à celui obtenu en F4P à froid (44 salves contre 26) mais cependant moins important que celui de PP48 (244 contre 44). Encore une fois, nous n'avons pas affaire au même matériau, le cycle thermique induisant des changements microstructuraux majeurs (mullitisation et densification) au sein du matériau.

L'évolution du taux de comptage (**Figure IV-49**) est comparable à celui de PP48, à la différence que le nombre final de signaux est significativement plus faible.



**Figure IV-49. Salves cumulées en fonction de la température pour l'échantillon PP72.**

De manière curieuse, la température et le changement de viscosité associés à la modification de la fonction de transfert du matériau ne semble pas trop affecter l'analyse en fréquence centroïde. On retrouve le schéma obtenu sur PP48 avec quelques différences subtiles. Les signaux distingués selon leur fréquence centroïde et leur domaine temporel de forme d'onde sont représentés sur la **Figure IV-50**.

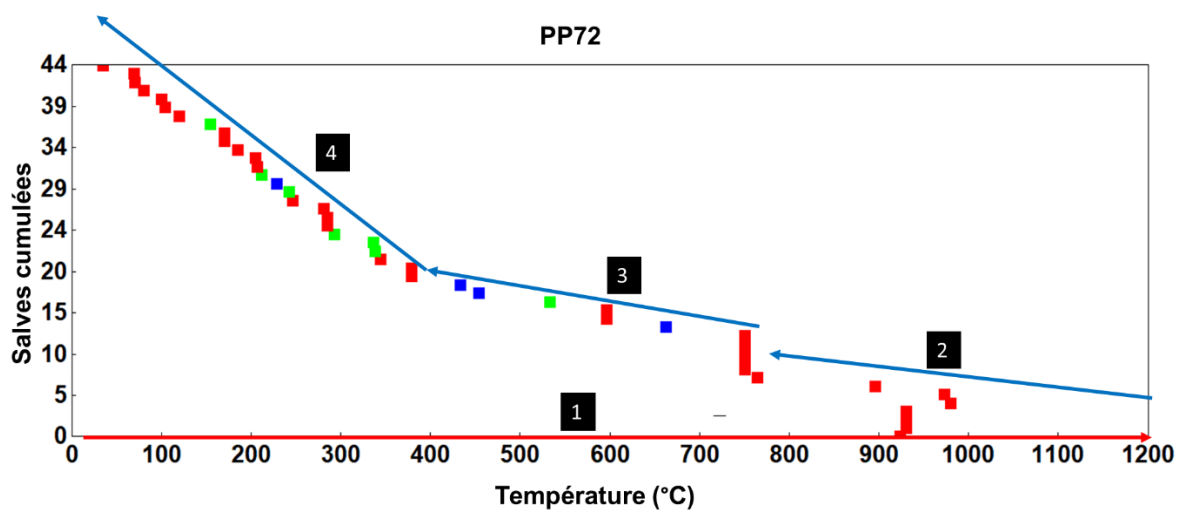


**Figure IV-50. Classification des signaux EA lors du cycle thermique (PP72) en amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde (BF, MF et HF), b) la durée de la salve.**

Les événements acoustiques classés ont été représentés sur la **Figure IV-51** sous forme de salves cumulées en fonction de la température. Combinée aux résultats de l'analyse dilatométrique et du module d'Young, l'émission acoustique en température a contribué à l'identification des

différents mécanismes pouvant survenir au cours du cycle thermique. La chronologie de ces derniers est décrite comme suit :

1. 20°C-1200°C : les seules salves enregistrées pendant le chauffage le sont autour de 930°C. Cela pourrait être attribué au début de la germination de la mullite, hypothèse appuyée par la contraction de l'échantillon en analyse dilatométrique (**Figure IV-47**) et l'augmentation de la rigidité (**Figure IV-48**). Les analyses DRX effectuées à la fois à 900°C, 1000°C et après le cycle thermique à 1200°C (**Figure IV-52a**) consolident également cette proposition.
2. 1200°C-800°C : peu d'activité acoustique (4 salves) lors de cette plage de température. La viscosité de la phase vitreuse est encore faible, induisant une lente augmentation de la rigidité après la densification à 1200°C. Le matériau est encore capable d'adapter sa déformation à l'augmentation des contraintes thermiques sans développer d'évolutions microstructurales significatives (microfissuration, décohésion, etc.).

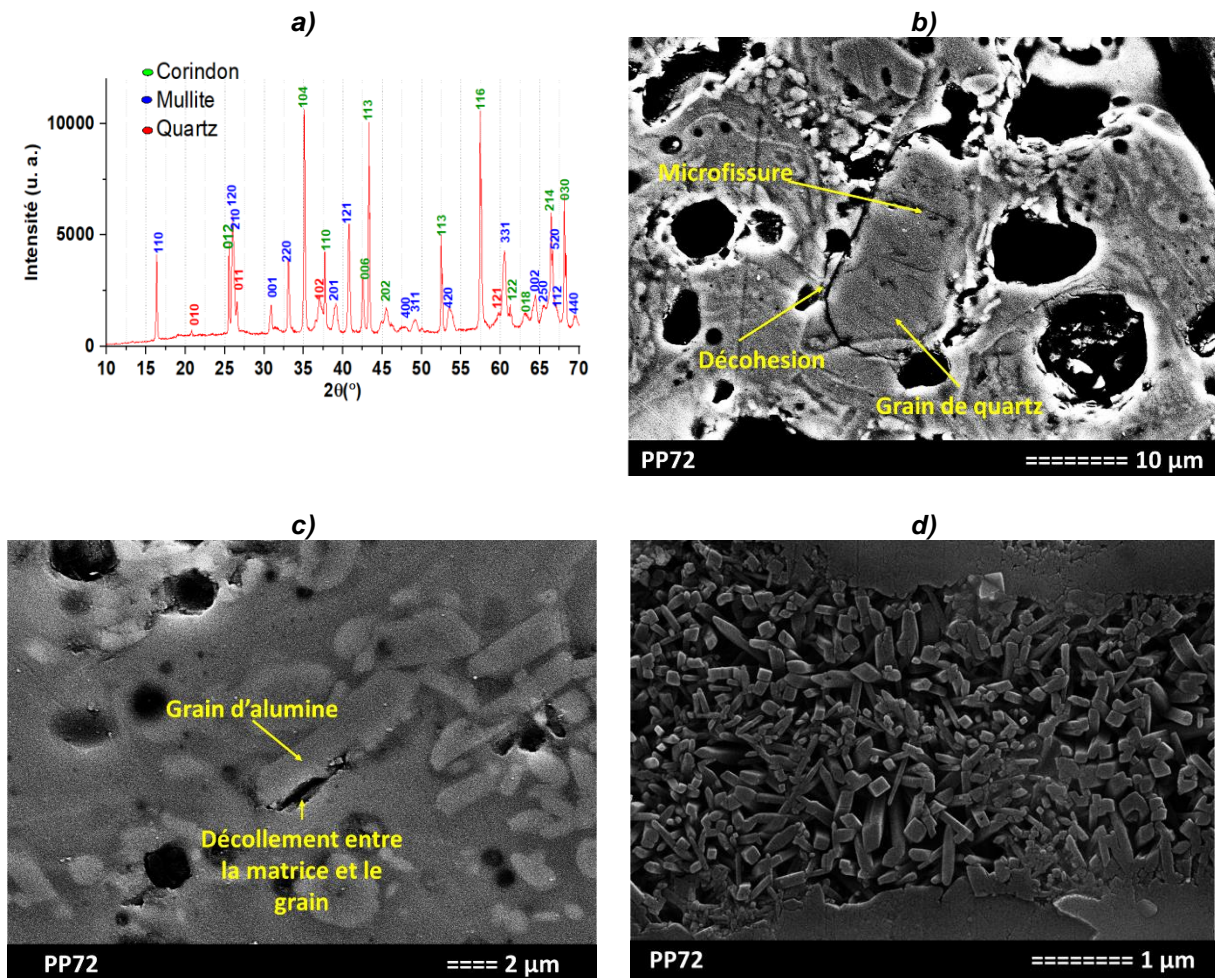


**Figure IV-51. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PP72 (BF bleu, MF rouge, HF vert).**

3. 800°C-400°C: Au début de cette étape, vers 760°C, une augmentation soudaine de l'activité acoustique est notable, et est très probablement le lieu de changements majeurs dans le matériau. A cette température, très voisine de la température de transition vitreuse de la matrice, cette dernière se rigidifie significativement et le CET évolue également. Un indice relatif à ce mécanisme est la perte de signal entre le guide d'onde et l'échantillon pendant la mesure du module très probablement induite par le décalage de dilatation thermique.
4. 400°C-20°C : le taux de comptage le plus élevé est enregistré à cette étape pouvant être le résultat des décohésions autour des grains d'alumine et de quartz, et de la propagation des fissures dans la matrice.

L'analyse DRX de l'échantillon PP72 après le traitement thermique à 1200°C (**Figure IV-52a**) révèle les phases suivantes présentes avec leur proportion : alumine (28,2%, en masse), quartz (1,6% en masse), mullite (48,5% en masse) et la matrice (21,7% en masse). Comme énoncé précédemment, la formation de mullite, la diminution de la teneur en phase vitreuse et la densification pourrait être à l'origine de l'augmentation du module élastique.

La microstructure du PP72 (**Figure IV-52b, c, d**) se compose de grains d'alumine, de grains de quartz et de cristaux de mullite dans une matrice vitreuse. Les grains de quartz sont caractérisés par des décohésions autour d'eux et des microfissures à travers eux (**Figure IV-52b**). La matrice présente un décollement autour des grains de corindon, qui pourrait résulter de la fragilisation du premier (**Figure IV-52c**). Ces défauts qui englobent les grains de quartz et d'alumine résultent du différentiel de dilatation thermique avec la matrice. La **Figure IV-52d** montre les cristaux de mullite, qui ont commencé à se former au-delà de 900°C et qui sont responsables de l'augmentation significative du module d'Young.



**Figure IV-52. a) Diffractogramme de l'échantillon PP72 après le cycle thermique à 1200°C. Micrographies de l'échantillon PP72 après le cycle thermique à 1200°C : b) décollement grain de quartz-matrice ; c) décohésion entre la matrice vitreuse et les grains d'alumine ; d) cristaux de mullite.**

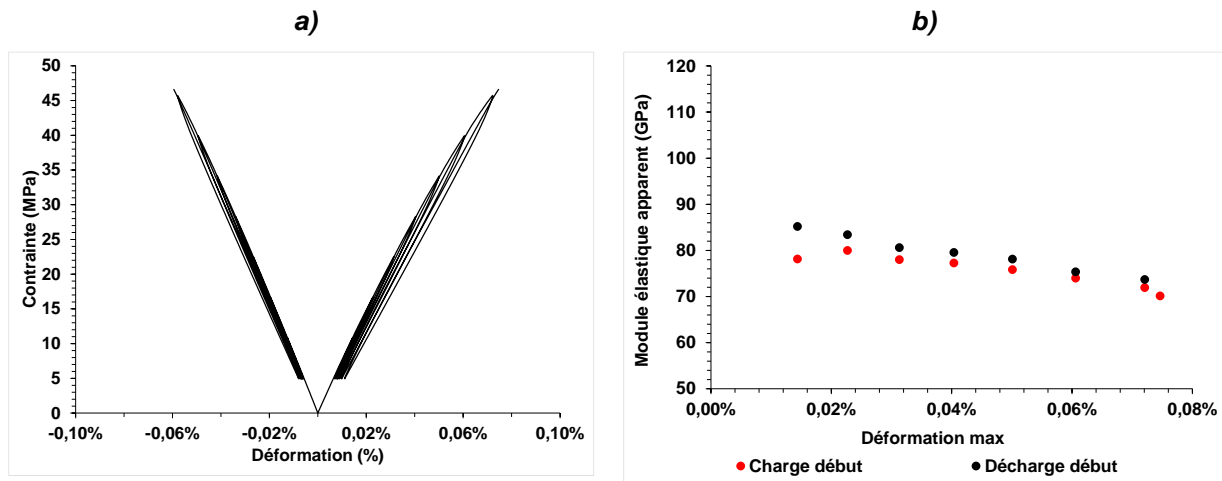
### IV.3.5. PPAV

#### IV.3.5.1. Comportement en flexion

La courbe contrainte-déformation résultant du chargement cyclique de l'échantillon PPAV est présentée à la **Figure IV-53**. Au total 8 cycles ont été effectués lors de l'essai, avec une contrainte à rupture de  $46 \pm 3$  MPa et une déformation maximale de 0,06% en compression et 0,075 sur la face en traction. La symétrie est ici encore rompue probablement du fait de la fermeture des fissures en compression (**Figure IV-53a**). La déformation permanente côté traction est de 0,01%. La valeur

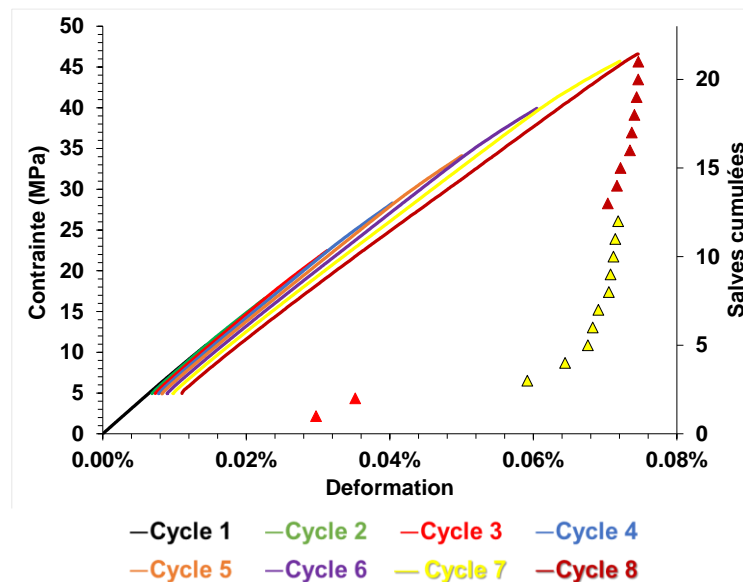


élevée du module (environ 80 GPa) et celles, relativement faibles, des déformations maximales et permanentes, par rapport à celles relevées pour PP48 et PP72, sont très probablement associées à la faible teneur en silice de l'échantillon mais également à sa faible porosité. Comparativement aux matériaux PP48 et PP72, l'échantillon PPAV a un comportement élastique endommageable faiblement marqué qui est caractérisé par la diminution (-6% au total) du module de Young à chaque cycle (**Figure IV-53b**) mais aussi par l'augmentation de la déformation permanente (**Figure IV-53a**).



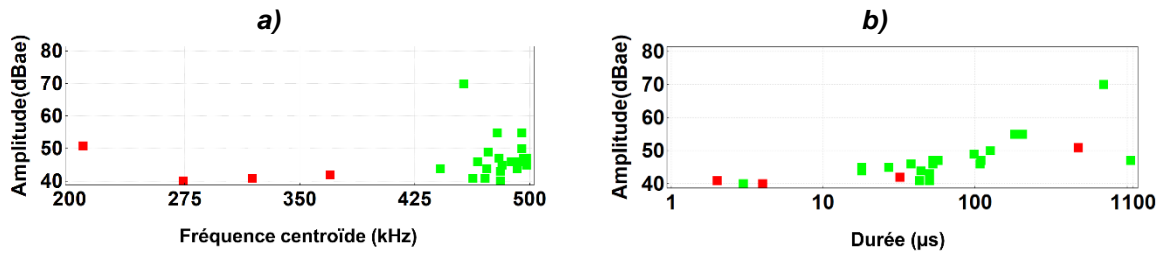
**Figure IV-53. a) Courbe contrainte -déformation et b) évolution des modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PPAV.**

L'instrumentation des essais de F4P par EA (**Figure IV-54**) ont mis en évidence une activité assez réduite (21 salves au total) et plutôt répartie en fin d'essai (19 sur les deux derniers cycles). Les effets Kaiser (EK) ou Felicity (EF) sont ici complexe à caractériser même si l'effet Kaiser semble plus marqué.



**Figure IV-54. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAV) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

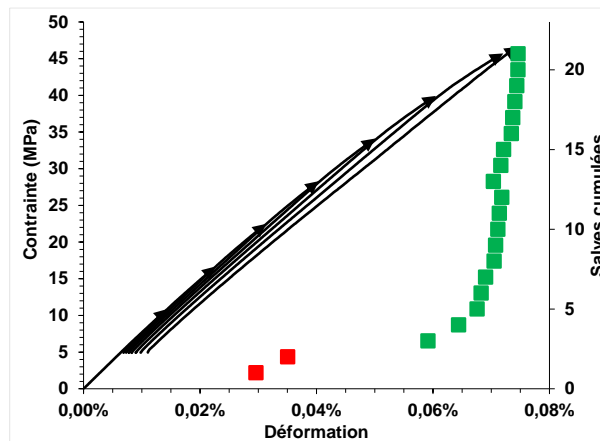
Les signaux classés (**Figure IV-55**) sont quasiment tous de fréquence centroïde HF (>350 kHz). On note l'existence de salves marginales plutôt MF (200-350 kHz).



**Figure IV-55. Graphe EA PPAV (F4P) amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée de la salve. Classification des signaux EA (MF rouge et HF vert).**

La majorité des signaux HF enregistrés en fin d'essai est très probablement liée au phénomène de fissuration intervenant dans ces matériaux (**Figure IV-56**). Deux hypothèses peuvent être formulées :

1. Microfissuration intrinsèque intra- et inter-lamellaires déterminant ainsi la fragmentation du matériau (**Figure IV-57a**).
2. Mécanisme de décollement autour des particules non fondues. En effet la poudre de départ utilisée en projection thermique de l'échantillon PPAV est constituée de particules submicroniques d'alumine et de particules micrométriques de verre sodocalcique mélangées mécaniquement. Pendant la projection plasma, certaines des fines particules d'alumine n'ont pas complètement fondu du fait de leur trajectoire dans le jet plasma (**Figure IV-57b**). En conséquence, ces entités relativement petites pourraient s'être décollées des zones fondues, émettant des signaux plutôt à haute fréquence.



**Figure IV-56. Contrainde et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAV) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées à la fréquence des signaux (MF rouge et HF vert).**

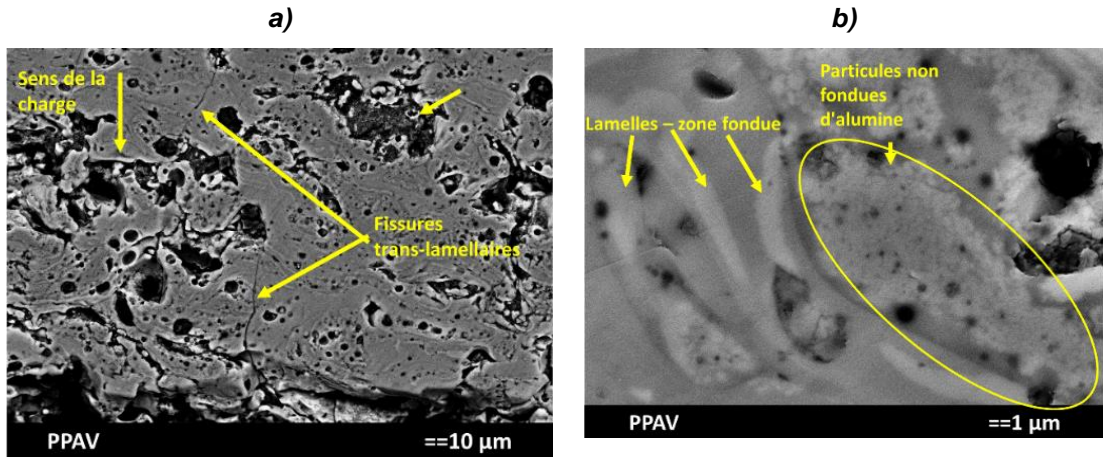


Figure IV-57. Micrographies électroniques de l'échantillon PPAV post mortem (F4P).

#### IV.3.5.2. Analyse dilatométrique

L'évolution de la dilatation thermique de l'échantillon PPAV en température est représentée sur la **Figure IV-58**. On retrouve une évolution très similaire à celle de PP72 et les mêmes hypothèses peuvent être proposées. Le **Tableau IV-4** rassemble les valeurs des CET des matériaux PP72 et PPAV dans les plages de température associées.

Tableau IV-4. Comparaison des CET entre PP72 et PPAV.

Température	450°C-750°C	1200°C-20°C
CET PP72	$5,69 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$8,47 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
CET PPAV	$3,89 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	$7,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Les CET mesurés sur les mêmes intervalles de température montre que les comportements de ces deux matériaux sont relativement proches.

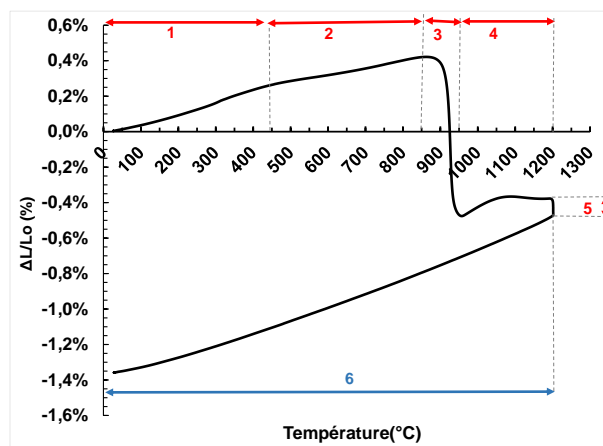


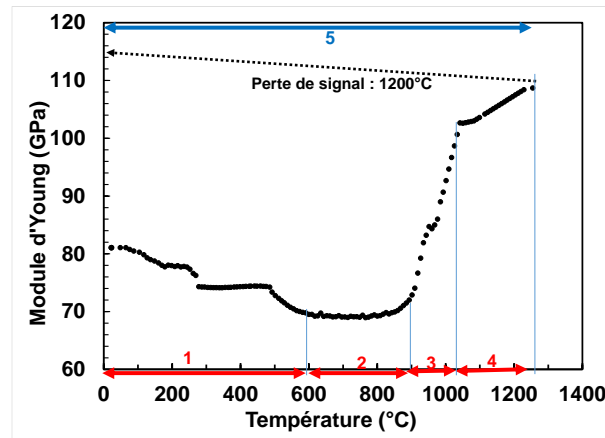
Figure IV-58. Courbe de dilatation thermique de l'échantillon PPAV.

#### IV.3.5.3. Élasticité à haute température

La variation du module de Young avec la température est représentée sur la **Figure IV-59**. On observe des caractéristiques similaires au PP72 (mullitisation, perte de viscosité de la phase vitreuse, etc.) avec cependant une différence importante. Le signal a été perdu de manière



beaucoup plus précoce que pour PP72 et qui plus est au moment du palier ( $E=108$  GPa au début du frittage, ligne pointillée sur la **Figure IV-59**). Le module a été remesuré ( $E=114$  GPa) à température ambiante après le cycle. L'évolution des propriétés d'élasticité entre ces deux températures est inconnue, cependant, la faible augmentation constatée augure d'une faible progression de l'endommagement lors du refroidissement.

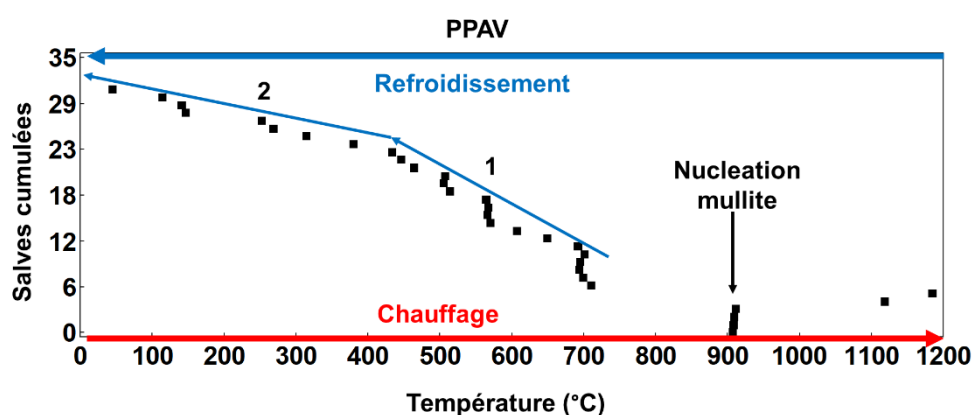


**Figure IV-59. Evolution du module d'Young avec la température (PPAV).**

#### IV.3.5.4. Activité acoustique

L'évolution de l'activité acoustique pendant un cycle thermique à 1200°C pour l'échantillon PPAV est représentée sur la **Figure IV-60**. Le niveau de salves enregistrées est toujours faible (31 salves, dont 6 au le chauffage). Les hypothèses formulées au préalable quant au phénomène de mullitisation semblent confirmées avec une nouvelle fois des signaux enregistrés autour de 900°C et validées par les mesures d'échographie ultrasonore à haute température et de dilatométrie (**Figure IV-58** et **Figure IV-59**). Pendant le refroidissement, on peut observer qu'il y a 2 zones principales avec des taux de comptage faibles et différents :

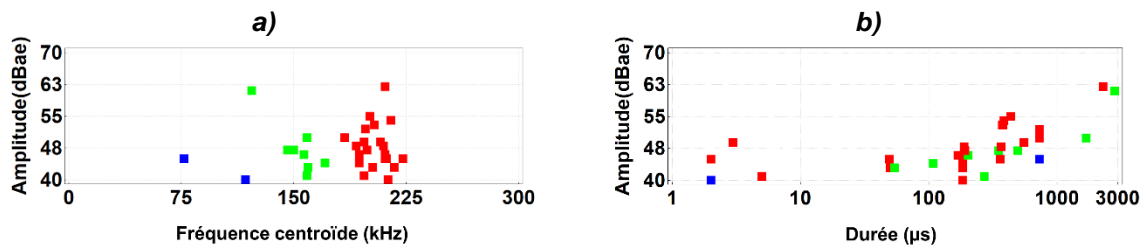
1. 710°C - 430°C avec 0,064 salves/°C
2. 430°C-20°C avec 0,019 salves/°C



**Figure IV-60. Salves cumulées en fonction de la température pour l'échantillon PPAV.**

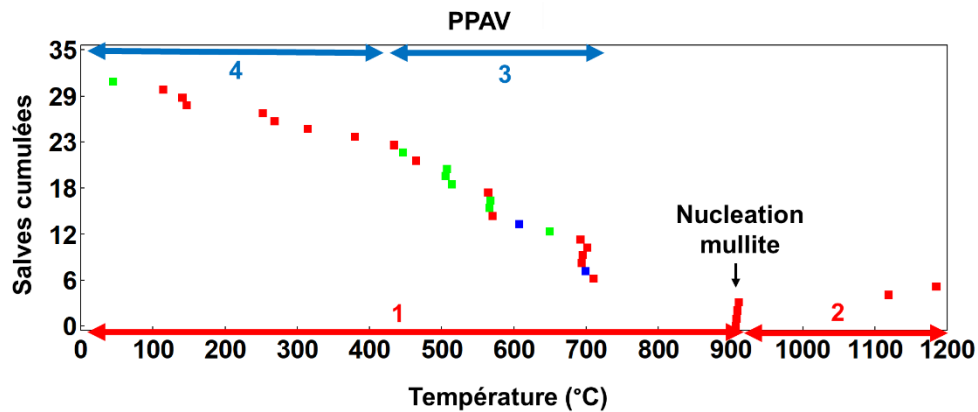
Comme on peut le voir sur la **Figure IV-61a**, le classement des signaux par l'analyse en fréquence centroïde n'est pas fiable puisque les signaux HF ont une fréquence centroïde globalement plus basse que les signaux MF. Le facteur discriminant s'est plutôt exprimé sur la forme d'onde et le graphe amplitude-durée de la salve (**Figure IV-61b**). Les signaux « MF » sont toujours

composés (salve impulsionnelle et train d'onde), tandis que les signaux « HF » sont systématiquement des trains d'onde.



**Figure IV-61. Classification des signaux EA lors du cycle thermique pour l'échantillon PPAV en amplitude en fonction de : a) la fréquence centroïde et b) la durée (haute, moyenne, basse fréquence).**

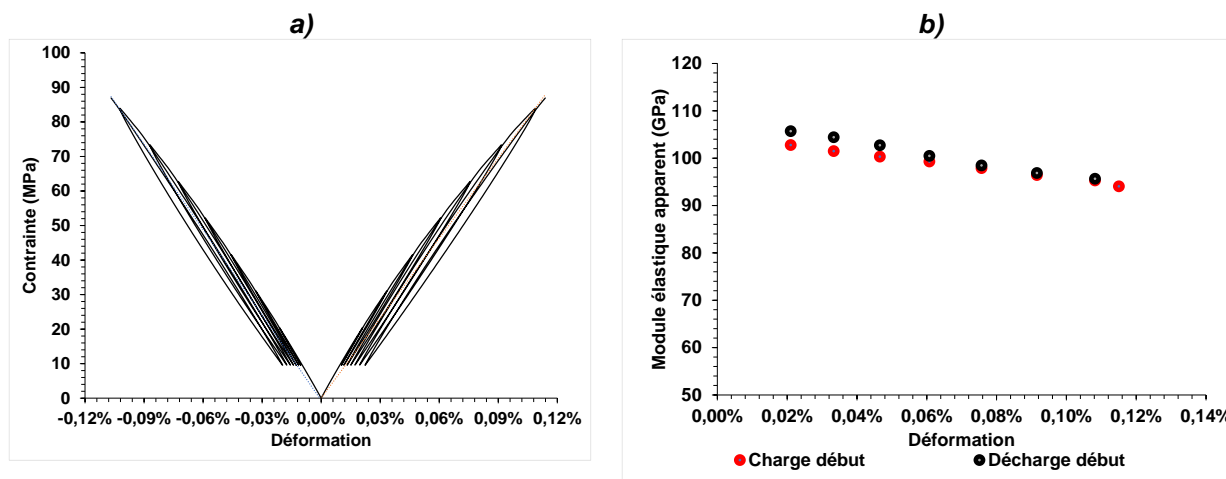
Les interprétations faites auparavant sur le matériau PP72 pour l'identification des signaux (§ IV.3.4.4) restent valable pour ce matériau. Ces groupes de signaux ont en outre été représentés comme des salves cumulées en fonction de la température dans la **Figure IV-62**.



**Figure IV-62. Salves cumulées classées en fonction de la température pour l'échantillon PPAV.**

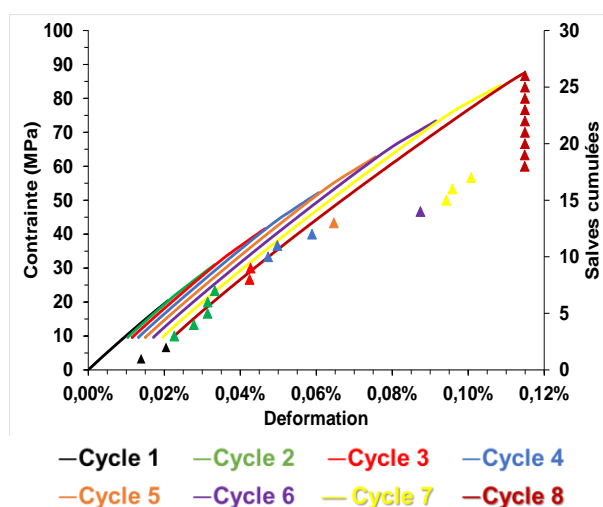
L'analyse microstructurale (**Figure IV-63b**) de l'échantillon PPAV révèle que ce dernier est constitué de lamelles présentant des décohésions importantes, en particulier dans les zones d'inhomogénéité chimique où le verre n'a pas totalement réagi avec l'alumine. La zone riche en silice présente de grandes fissures causées, très probablement, par la différence de dilatation thermique avec la phase de mullite nouvellement formée ( $\alpha_{\text{verre sodo-calcique}} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{mullite}} = 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Le front de réaction entre les zones riches en silice et les zones riches en alumine est mis en évidence par la brillance entourant le verre sodo-calcique. L'analyse DRX de l'échantillon (**Figure IV-63a**) traité thermiquement révèle les principaux composants comme : le corindon (56,3 % en masse), la mullite (10,3 % en masse), l'albite (8,3% en masse), le spinelle magnésien (10 % en masse) et la phase vitreuse (15,1% en masse).





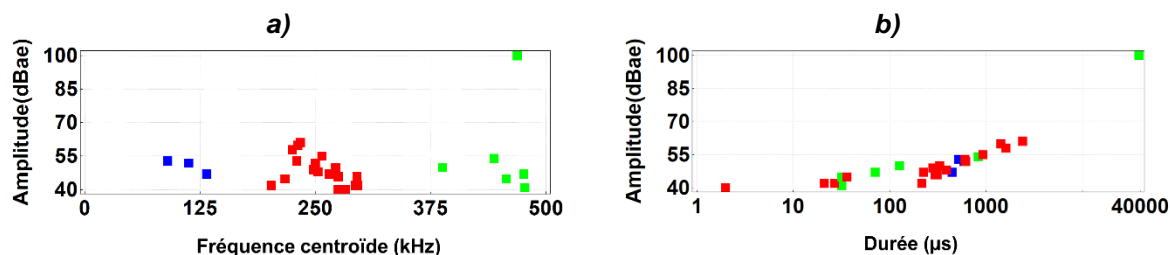
**Figure IV-64. a) Courbe contrainte -déformation et b) modules élastiques apparents en fonction de la déformation pour l'échantillon PPAT.**

27 salves ont été enregistrées pendant les 8 cycles de chargement (**Figure IV-65**). Les signaux apparaissent dès le premier chargement. Un effet Kaiser (EK) est mis en évidence et caractérise la présence d'un endommagement initial au sein du matériau mais cependant peu évolutif. Compte tenu des données obtenues (module et contrainte à rupture élevés, activité acoustique limitée au chargement, porosité limitée), on peut supposer un matériau ayant initialement un réseau de microfissuration diffus relativement peu étendu se développant de manière limitée à chaque cycle de chargement.



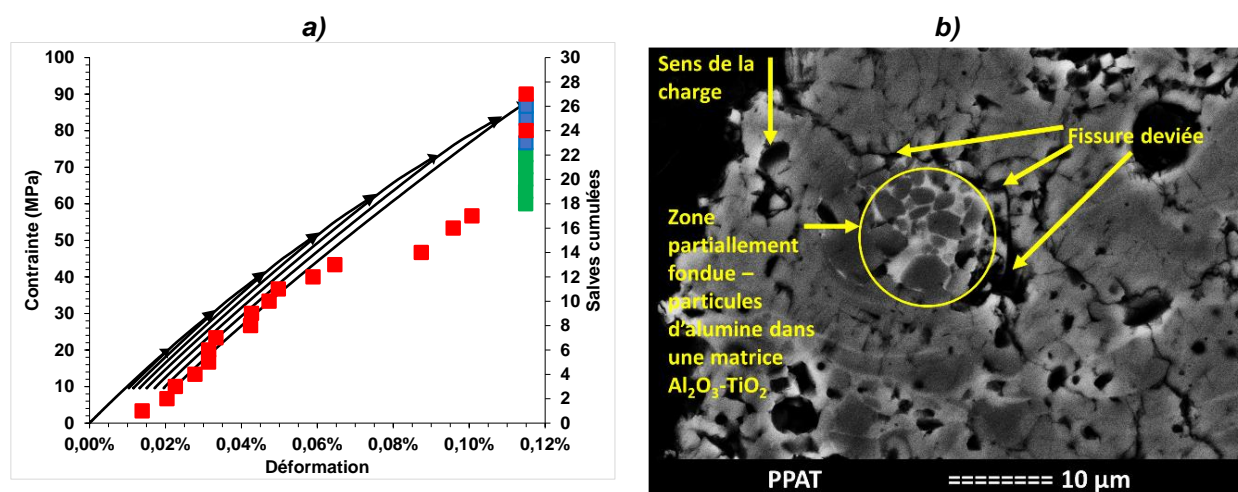
**Figure IV-65. Contrainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAT) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées.**

Une bonne discrimination en fréquence et en durée de salve (**Figure IV-66**) est obtenue lors de l'analyse des signaux. Dans ce cas, les signaux HF présente les durées de salve les plus élevées (**Figure IV-66b**).



**Figure IV-66. Classification des signaux EA (basse, moyenne et haute fréquence) (F4P) pour l'échantillon PPAT en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde et b) de la durée de la salve.**

La **Figure IV-67** montre que sur la totalité du cycle de chargement, la majorité des signaux sont MF. Les signaux HF apparaissent dans le dernier cycle, proche du point de rupture. Les signaux MF pourraient être révélateurs d'une propagation des microfissures déjà présentes (certes en moins grande quantité) dans cet échantillon relativement dense comparativement aux autres matériaux projetés. La porosité réduite peut également expliquer la contrainte à rupture plus élevée du fait d'une meilleure cohésion inter-lamellaire et d'une quantité plus faible de particules non fondues. La micrographie post mortem de l'échantillon (**Figure IV-67b**) montre des fissures traversant les lamelles avec certaines de ces fissures qui sont déviées par les particules partiellement fondues encapsulées dans des zones mieux fondues.



**Figure IV-67. a) Conainte et salves cumulées en fonction de la déformation (PPAT) pour le test de flexion 4 points. Les salves cumulées sont représentées pour chaque cycle en couleurs associées : BF-bleu, MF-rouge, HF-vert. b) Micrographie électronique de l'échantillon PPAT post mortem (F4P).**

#### IV.3.6.2. Analyse dilatométrique

La courbe de dilatation thermique de l'échantillon PPAT est représentée en **Figure IV-68**. L'évolution jusqu'à 960°C est assez classique avec un CET qui évolue de  $6,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (20°C - 740°C - étape 1) à  $4,56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (740°C - 960°C - étape 2). De 960°C à 1100°C, on observe un retrait marqué (-0,35%) caractéristique du ramollissement de l'échantillon à la température de transition vitreuse, suivi de la décomposition du titanate d'aluminium (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) en alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et rutile (TiO<sub>2</sub>). La plage de température de cette décomposition est conforme aux données de la littérature qui la situent entre 750°C et 1280°C [169], [170]. Entre 1100°C et 1200°C, l'échantillon reprend son expansion avec un CET de  $5,62 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  jusqu'à 1130°C ce qui pourrait indiquer la fin de la décomposition du titanate d'aluminium et le début de la densification du matériau. Le palier à 1200°C

voit la densification du matériau se produire. Au refroidissement, on observe que le CET du matériau ( $8,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) est sensiblement plus élevé qu'avant le cycle thermique, ceci pouvant résulter de la présence d'alumine majoritaire ( $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et de rutile ( $8,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ).

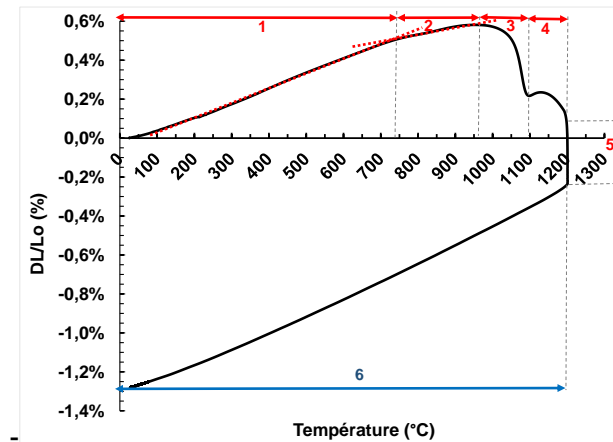


Figure IV-68. Courbe de dilatation thermique de l'échantillon PPAT.

### IV.3.6.3. Elasticité à haute température

L'évolution du module d'élasticité de l'échantillon PPAT, représentée sur la **Figure IV-69**, a été difficile à obtenir car nous avons subi une perte du signal en fin de chauffage. Les évolutions durant les étapes 4 et 5 pourraient être liées au changement de phase de l'alumine ( $\gamma$  en  $\alpha$ ) et à la décomposition du titanate d'aluminium en alumine et rutile.

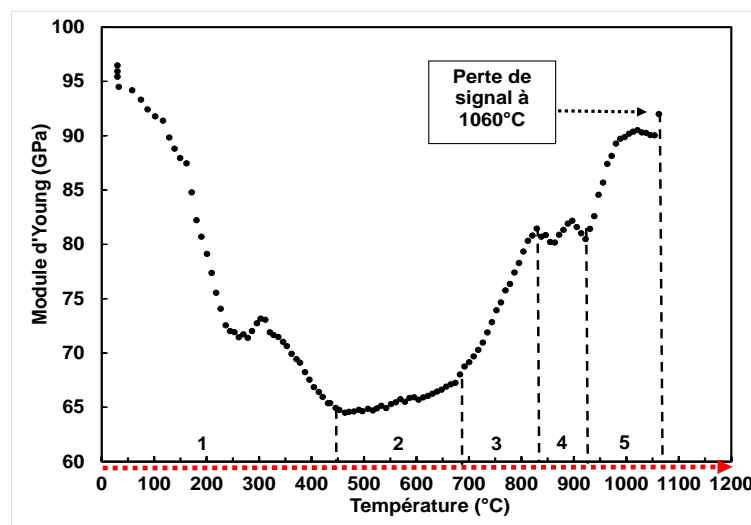
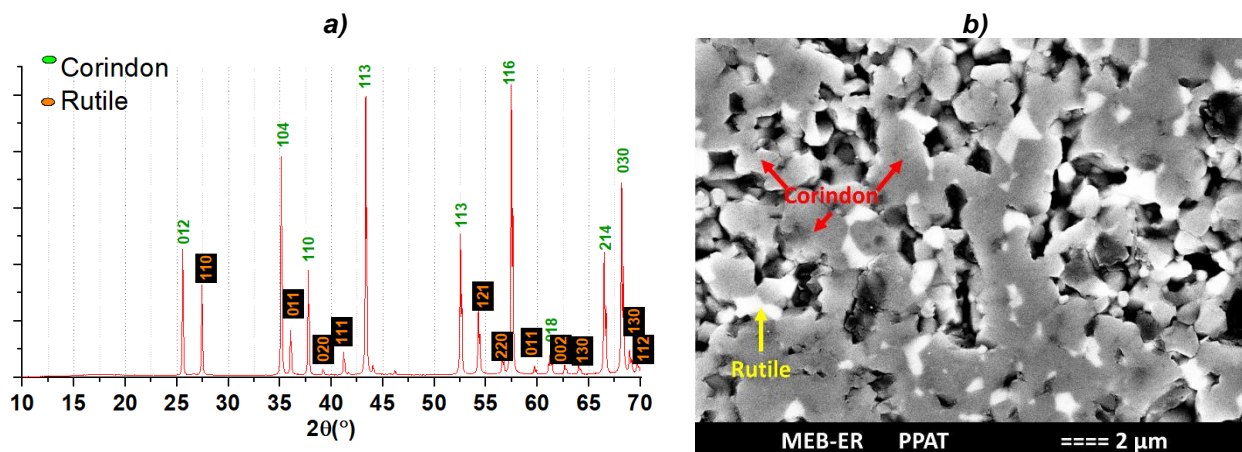


Figure IV-69. Evolution du module d'Young avec la température de l'échantillon PPAT.

Après le cycle thermique, les phases présentes dans l'échantillon PPAT sont uniquement de l'alumine et du rutile, comme illustré dans le diffractogramme en **Figure IV-70a**. Au-dessus de  $800^\circ\text{C}$ , l'alumine  $\gamma$  se transforme en alumine  $\alpha$ , et le titanate d'aluminium se décompose en alumine  $\alpha$  et en dioxyde de titane avec, au final la proportion de 87% en masse d'alumine  $\alpha$  et 13% en masse de  $\text{TiO}_2$ . L'image MEB (**Figure IV-70b**) renforce l'hypothèse de décomposition du titanate d'aluminium, montrant que la microstructure du matériau PPAT après le traitement thermique est constituée de zones bien séparées d'alumine avec des inclusions de rutile.

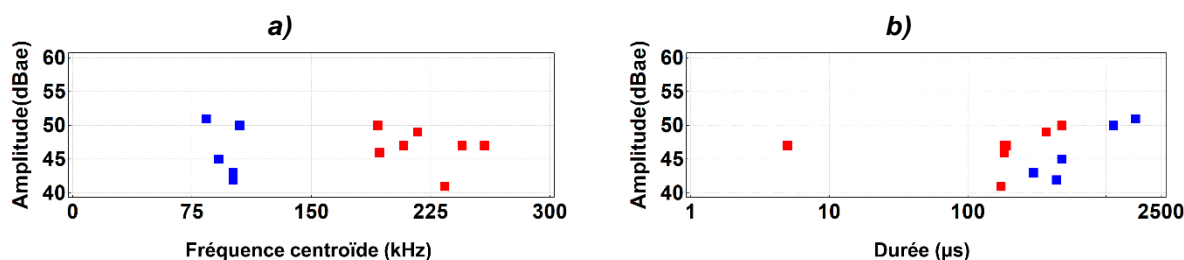




**Figure IV-70. a) Diffractogramme et b) micrographie électronique de l'échantillon PPAT après le cycle thermique à 1200°C.**

#### IV.3.6.4. Activité acoustique

Seulement 12 salves ont été enregistrées (BF et HF) (**Figure IV-71a**) lors du cycle thermique, révélant une activité assez marginale. Les signaux MF semblent avoir une amplitude plus élevée en moyenne par rapport aux signaux BF, tandis que les signaux BF ont une durée plus longue (**Figure IV-71b**).



**Figure IV-71. Classification des signaux EA lors du cycle thermique pour l'échantillon PPAT en amplitude en fonction a) de la fréquence centroïde et b) de la durée de la salve (BF-bleu, MF-rouge, HF-vert).**

Comme énoncé précédemment, l'activité acoustique lors du cycle thermique, illustrée sur la **Figure IV-72**, ne présente que 12 salves : 2 pendant le chauffage, 10 au refroidissement. La faible activité acoustique dans l'échantillon PPAT peut être liée à la teneur très élevée en alumine (87% en masse), qui détermine la réponse globale de l'échantillon en température. Dans le cas des projetés PP72 et PP48, la proportion plus élevée de silice crée un environnement favorable à l'initiation et à la propagation d'un endommagement plus conséquent au sein du matériau, ceci en raison du décalage de dilatation thermique entre ces oxydes et leurs produits de réaction. Cet état de fait est confirmé par le nombre de salves en température plus élevé par rapport à l'échantillon PPAT.

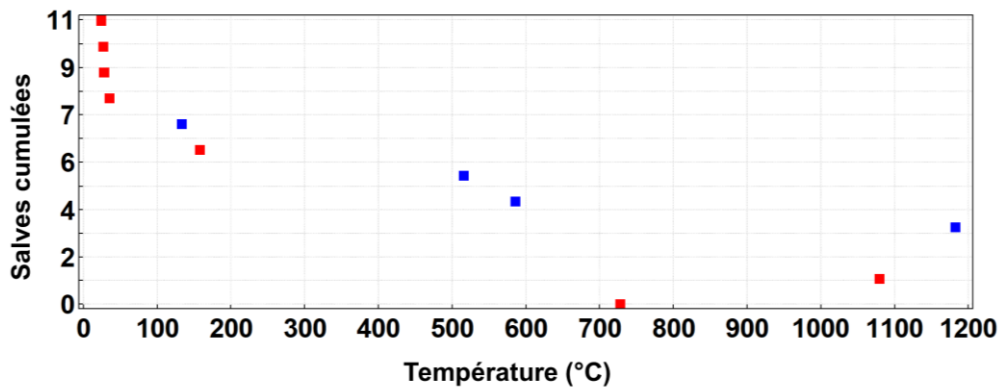


Figure IV-72. Salves cumulées en fonction de la température pour l'échantillon PPAT.

#### IV.3.6.5. Comparaison des propriétés mécaniques des dépôts

Le tableau suivant présente les principaux résultats obtenus sur les échantillons Projetés Plasma susceptibles d'être retenus comme candidat au scellement du surconteneur.

Tableau IV-5. Comparaison des propriétés mécaniques des dépôts

Matériau	E (GPa)	$\sigma_{rup}$ (MPa)	$\epsilon_{rup}$ (%)	$\epsilon_{res}$ (%)	Act EA (F4P) (salves)	Act EA (thermique) (salves)	CET $\alpha$ ( $10^{-6}K^{-1}$ ) 1200°C-20°C
PP48	13	8	0,082	0,022	<b>69</b>	<b>244</b>	6,07
PP72	20	15	0,098	0,017	26	44	8,47
PPAV	80	46	0,075	0,010	21	31	7,57
PPAT	<b>106</b>	<b>106</b>	<b>0,100</b>	<b>0,024</b>	27	12	<b>8,90</b>

On peut retenir comme remarques majeures :

- Tous les échantillons projetés au plasma présentent des résistances à la rupture et des modules élastiques inférieurs à ceux des frittés. Les principales causes en sont la composition (phase vitreuse, teneur en alumine), la porosité plus importante par rapport à celle des frittés et la faible adhérence (pour certains) des grains non fondus dans les échantillons. Nous mettrons cependant à part le matériau PPAT qui voit ses propriétés mécaniques s'approcher de celles du fritté P72 (E,  $\sigma_{rup}$ ,  $\epsilon_{rup}$ ,  $\alpha$ ).
- En comparant entre eux les échantillons projetés au plasma, on peut observer que la résistance à la rupture augmente avec la teneur en alumine et avec la diminution de la porosité : PP48 < PP72 < PPAV < PPAT. L'échantillon PPAT (87% en masse d'alumine) présente la déformation permanente la plus élevée.
- Concernant le comportement mécanique proprement dit, les échantillons projetés au plasma présentent un comportement non linéaire endommageable avec une déformation résiduelle ( $\epsilon_{res}$ ) significative après chargement cyclique. Ceci est probablement causée par la mauvaise adhérence entre lamelles projetées, qui peuvent ainsi glisser entre eux.



- A haute température, les matériaux projetés subissent un phénomène de frittage et voient leur forte augmentation de rigidité prédominer sur l'effet de l'endommagement dû au désaccord dilatométrique entre phases.
- PP48 et PP72 présentent quelques similitudes avec les frittés de compositions similaires :
  - les compositions à plus haute teneur en alumine (PP72 et P72) présentent une résistance à la rupture plus élevée que celles contenant moins d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  (PP48 et B50).
  - L'activité acoustique (nombre de salves) diminue avec la baisse de la quantité de silice et de la proportion de phase vitreuse.
  - Les salves enregistrées à l'ambiante en F4P dans les échantillons d'aluminosilicate (PP48, PP72) sont pour la plupart des HF, probablement en raison de la forte proportion de particules non fondues et des décohésions associées. Une autre raison de l'augmentation de l'EA HF de ces échantillons pourrait être la fissuration importante provoquée par leur porosité élevée.
- Même si le matériau PPAT présente également de nombreuses fissures à travers les zones fondues, il possède une porosité nettement inférieure aux autres grâce au bon étalement des lamelles et à leur inter-adhérence améliorée.

#### IV.4. Comparaison globale Frittés/Dépôts

La comparaison des comportements des échantillons sous chargement cyclique, et à des températures élevées, va nous servir à déterminer la meilleure compatibilité thermomécanique entre ces différents matériaux à savoir ceux prévus pour l'élaboration du surconteneur, dans le cas d'échantillons frittés, et ceux prévus pour le scellement étanche de ce dernier, dans le cas des dépôts.

##### IV.4.1. A température ambiante (F4P)

Il a été clairement établi que les différences majeures à l'ambiante entre frittés et projetés sont essentiellement dues au taux de porosité beaucoup plus important chez ces derniers. Il en découle des propriétés mécaniques altérées pour les projetés. Si l'on s'arrête à cela, on pourrait penser que les frittés sont « plus résistants ». Dans l'absolu c'est indéniable. Cependant si l'on regarde de plus près les choses, les frittés vont pâtir de leur comportement élastique fragile sans déformation résiduelle après rupture. A l'inverse, les dépôts projetés développent plutôt un comportement globalement non linéaire endommageable ce qui leur confère une certaine flexibilité sous chargement quasi-statique répétée. Cette caractéristique peut se révéler être un atout permettant une meilleure tolérance et adaptation aux déformations imposées. La rigidité plus élevée de P72 par rapport au B50 est associée à la teneur plus élevée en alumine, la proportion plus faible de phase vitreuse et l'absence de particules de quartz dans le matériau P72. Les défauts présents au sein de ces particules et dans leur proche région peuvent avoir agi comme des initiateurs de fissures au sein de la matrice. Il a cependant été montré que les grains d'alumine bloquaient la propagation de cette microfissuration diffuse.

## IV.4.2. A haute température

### IV.4.2.1. Dilatation thermique

La dilatation thermique mesurée au refroidissement de l'échantillon B50 est inférieure à celle de l'échantillon P72 en raison de la concentration plus élevée de matrice vitreuse et de mullite. La présence de quartz est révélée par la diminution du CET au-dessus de 573°C dans le cas du B50.

Dans le cas des soudures, le CET diminue avec l'augmentation de la teneur en phase vitreuse : PP48 < PP72 < PPAV < PPAT. Tous les échantillons projetés ont présenté une contraction au-delà de 800°C. Dans le cas des échantillons d'aluminosilicate, cela a été corrélé à la formation de mullite ; et dans le cas de l'échantillon PPAT, cela est dû à la décomposition du titanate d'aluminium et à la cristallisation du corindon et du rutile comme phases principales.

### IV.4.2.2. Evolution de l'élasticité lors d'un cycle thermique

Globalement, les comportements des matériaux frittés (B50 et P72) sont comparables. On fera cependant quelques petites remarques :

- Il semble que la transition de phases  $\alpha$ - $\beta$  du quartz autour de 573°C joue un rôle sur l'évolution de l'élasticité du B50. La variation du module est constatée à une température supérieure à 500°C pour P72, alors qu'elle est supérieure à 800°C pour B50.
- Au refroidissement de 1200°C à la température ambiante, les deux échantillons ont présenté une perte de rigidité très faible (2% pour P72 et 6% pour B50). Cette très légère différence peut avoir été induite par la microfissuration supplémentaire dans les grains de quartz due à la transition  $\beta$ - $\alpha$  (en quantité supérieure dans le matériau B50).

Les échantillons frittés (initialement) ne subissent pas de grande variation de volume lors du cycle thermique, du fait justement qu'ils sont déjà densifiés. Ce n'est pas du tout le cas pour les matériaux projetés qui eux subissent un frittage lors de ce traitement thermique. La différence s'exprime de trois façons différentes :

- On observe systématiquement, pour tous les échantillons PP, une chute significative du module dans les basses températures au chauffage (de la température ambiante jusqu'à environ 500°C). Pour les échantillons PP48 et PP72, cette chute pourrait être associée au phénomène de déshydroxylation de la méta-kaolinite non fondue.
- Pour des températures supérieures (au-dessus de 900°C), l'augmentation de E est induite par la formation de mullite et par la densification globale du matériau qui se poursuit lors du palier à 1200°C. Dans le cas de l'échantillon PPAT, l'augmentation du module au-dessus de 700°C peut avoir été causée par la formation d'alumine et de rutile lors de la décomposition de  $Al_2TiO_3$  et également par la transition de l'alumine- $\gamma$ .
- Lors du refroidissement, la fissuration s'établit dans les matériaux PP, mais son effet est assez limité puisque les valeurs de module au retour à l'ambiante sont très supérieures à celles du début de cycle : plus de 250% d'augmentation pour PP48, le matériau ayant la concentration de mullite la plus élevée de tous les échantillons en raison de la teneur la plus élevée de phase vitreuse à partir de laquelle la mullite cristallise.

#### IV.4.2.3. Activité acoustique pendant un cycle thermique

L'évaluation des EA au cours d'un cycle thermique a montré un nombre plus élevé de signaux pour B50 que pour P72. Comme c'était le cas pour les tests de flexion, les échantillons projetés au plasma émettaient moins de signaux que les massifs lors du traitement thermique. En comparant les échantillons homologues, on peut observer que le nombre d'événements acoustiques augmente avec l'augmentation de la teneur en silice. Les échantillons PPAV et PPAT présentent moins d'émissions acoustiques que PP48 et PP72 en raison du degré plus élevé d'homogénéité compositionnelle.

Les différentes classes de signaux acoustiques ont montré que, pour les échantillons d'aluminosilicate à haute température, la phase vitreuse subit une diminution de viscosité et ce milieu se comporte comme un filtre passe-bas, permettant le passage de signaux de basse fréquence. Lors du refroidissement, entre 700°C et 800°C, la viscosité du matériau augmente et le matériau retrouve sa rigidité. En raison de l'inadéquation de dilatation thermique entre phases, un mécanisme de microfissuration s'installe. Les signaux qui apparaissent à ce stade sont de moyenne fréquence. Avec la diminution supplémentaire de la température, les fissures se propagent et peuvent coalescer, fragmentant le matériau en morceaux de plus petites tailles, un phénomène se traduisant par une proportion de signaux de haute fréquence plus importantes.

Ce mécanisme est retrouvé sur tous les échantillons, avec une prédilection pour les massifs où la masse volumique est plus élevée et les différentes espèces se rapprochent d'une proportion égale.

Dans le cas des échantillons avec des proportions plus élevées de quartz (c'est-à-dire B50, PP48), la transformation  $\beta$ - $\alpha$  du quartz semble être associée à la présence de signaux de durées plus élevées autour de 573°C.

Dans le cas des échantillons PPAV et PPAT, les signaux sont généralement en faible nombre et sont en majorité de basse et moyenne fréquence. Cela peut être lié au fait que ces matériaux sont très homogènes chimiquement (réduisant ainsi les effets des différentiels de dilatation thermique entre phases) et que leur teneur en alumine est très élevée.

#### IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les propriétés thermomécaniques des matériaux frittés (B50 et P72) et des dépôts (PP48, PP72, PPAV et PPAT) ont été étudiées.

Nous sommes en présence de matériaux très différents mais qui ont quand même des similitudes. Les essais de flexion 4 points sous sollicitation cyclique à température ambiante ont révélé que la résistance mécanique augmentait avec la teneur en alumine et la masse volumique, aussi bien pour les échantillons frittés que pour les échantillons projetés. Dans le cas des matériaux frittés, le P72 pourrait se révéler un bon candidat comme matériau de surconteneur étant donné sa résistance à la rupture la plus élevée. Alors que les échantillons frittés ont montré un comportement élastique-fragile, les matériaux projetés ont présenté plutôt une évolution non linéaire-endommageable lors des chargements cycliques. Cette propriété pourrait s'avérer utile notamment dans le cas de l'échantillon PPAT. En effet le nombre élevé de cycles de chargement et les grandes déformations permanentes supportées lui confèrent une flexibilité significative afin de pouvoir s'adapter à des déformations thermiques provoquées par des décalages de dilatation thermique lors d'un éventuel procédé de soudage des pièces alumineuses frittées.

Le couplage des techniques mises en œuvre (F4P, EA, dilatométrie, échographie US) et le protocole expérimental choisi (essais à l'ambiante et à haute température) ont permis de caractériser les phénomènes impliqués dans l'évolution microstructurale de ces matériaux. On peut citer :

- L'essai de **dilatation thermique** sur le B50 a mis en évidence des inflexions du CET importantes causées par la transition  $\alpha$ - $\beta$  du quartz,
- L'**échographie US** et le suivi associé du module d'Young en température a permis de montrer la quasi absence de perte de rigidité pour les frittés, alors que les projetés subissaient une forte rigidification lors du même cycle thermique du fait de la mullitisation de certains d'entre eux,
- L'**EA** a montré son efficacité (analyse en salves cumulées, en fréquence et en durée) pour fiabiliser l'interprétation de la chronologie des phénomènes (à l'ambiante et en température) afin de proposer des hypothèses qui ont été confortées par la suite avec l'**observation MEB** (blocage de la fissuration de la phase vitreuse par les particules d'alumine, fissuration intra-granulaire des grains de quartz).

Les différentes comparaisons effectuées à la fois entre les frittés et les projetés, entre eux et globalement, permettent de proposer une combinaison fritté/projeté qui pourrait ce qui pourrait assurer la fabrication d'un assemblage céramique étanche.

La grande capacité d'adaptation à la déformation désigne le **PPAT** comme le meilleur candidat au scellement. Cependant, son CET n'étant pas très proche de ceux des 2 frittés, des contraintes dues au désaccord dilatométrique lors du scellement pourraient apparaître et ruiner complètement ce dernier. De plus, la présence de titane dans le scellement pour être dommageable en termes de radioprotection. Coté fritté, le **P72** serait un choix assez logique compte tenu de ces bonnes propriétés mécaniques (à froid et en température).







# Conclusion générale

Les travaux de recherche menés dans cette thèse ont été axés sur la mise en place d'une procédure de scellement de céramiques pour des surconteneurs de stockage de déchets radioactifs. La céramique retenue pour l'application est de la famille des aluminosilicates de composition chimique contenant soit 50% en masse d'alumine (B50) soit 72% en masse d'alumine (P72). Comme matériau de scellement, 4 compositions ont été étudiées avec des proportions variables d'alumine et différentes phases secondaires : PP48 (aluminosilicate à 48 % en masse d'alumine), PP72 (aluminosilicate à 72 % en masse d'alumine), PPAV (verre alumino-sodo-calcique à 85 % en masse d'alumine) et PPAT (alumine-oxyde de titane, à 87 % en masse d'alumine). Cette large gamme de compositions a été choisie afin de répondre aux exigences d'homogénéité entre la composition chimique, les propriétés mécaniques et les caractéristiques microstructurales entre le joint et le surconteneur.

Les essais de chauffage, présentés au chapitre II, ont été structurés en 3 étapes : préchauffage contrôlé, chauffage aux paramètres de projection plasma et refroidissement contrôlé. Le premier essai, prévu pour être réalisé à 45 L.min<sup>-1</sup> Ar, 15 L.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> et 600 A, a prouvé que la puissance générée par le plasma avec ces paramètres était trop élevée pour le massif céramique P72, conduisant à sa fissuration avant d'atteindre les paramètres de projection plasma (370°C). Une analyse plus approfondie a révélé un grand pore de 10 mm de longueur et d'environ 3 mm de largeur dans le corps de l'échantillon, créé lors de l'étape de séchage à la fabrication de l'échantillon. L'abaissement de la puissance du plasma à l'étape de projection (33 L.min<sup>-1</sup> Ar, 10 L.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, et 500 A et 310 °C) a permis de chauffer l'échantillon sans problème. Cependant, à l'étape de refroidissement (33 L.min<sup>-1</sup> Ar, 4 L.min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, et 500 A et 200 °C), l'échantillon s'est fissuré, révélant un défaut similaire à celui de l'essai de chauffage précédent. En conséquence, les essais de projection plasma ont été suspendus jusqu'à ce que des améliorations sur l'intégrité des pièces soient apportées. Comme les paramètres de projection étaient suffisamment bas pour éviter la fissuration de l'échantillon, ils ont ensuite été utilisés pour la fabrication de revêtements épais à base d'alumine qui pourraient finalement être utilisés comme matériaux de scellement. Ce processus a commencé avec l'atomisation des poudres à projeter PO48, PO72 et POAV tandis que le POAT était des poudres commercialisées. Concernant le procédé de projection plasma, la poudre POAT s'est avérée avoir le meilleur rendement de projection d'environ 80%, suivie par POAV avec 60% puis PO48 et PO72 à 30%. La raison du faible rendement des 3 autres poudres peut être liée à la séparation en vol des éléments constitutifs (alumine-kaolinite-silice pour PO48 et PO72, et alumine-verre pour POAV) en raison de leur masse volumique différente et de la faible résistance mécanique des agglomérats. Cet effet a été mise en évidence par les images de la caméra Spray Watch des particules en vol, montrant la formation d'un nuage dans le cas de ces poudres, par rapport au POAT, où les particules avaient une trajectoire clairement définie. En outre, la poudre commerciale POAT a également été pré-frittée lors de sa fabrication, ce qui conduit à une meilleure agglomération des grains constitutifs des particules sphéroïdisées. Toutefois, parmi les revêtements obtenus, seuls les revêtements en alumine et oxyde de titane (PPAT) présentaient des fissures et des délaminations visibles en raison de l'anisotropie de dilatation thermique du titanate d'aluminium présent dans ce matériau.



Concernant les microstructures des échantillons B50 et P72, il a été observé que les principaux composants de ces massifs sont l'alumine- $\alpha$ , la mullite et la matrice vitreuse. La céramique B50 a une teneur en mullite et en verre plus élevée que la céramique P72 car elle contient plus de kaolinite et de feldspath dans les corps bruts. Les cristaux de mullite de P72 étaient plus longs et plus épais que ceux de B50 en raison de la présence de petits grains de quartz ( $<10\ \mu\text{m}$ ) qui auraient pu se dissoudre entièrement dans P72 et ainsi contribuer à augmenter la taille des cristaux de mullite. Dans B50, le quartz ne s'est pas dissous entièrement, car la taille des grains était beaucoup plus grande (plus de  $20\ \mu\text{m}$ ) dans la poudre initiale par rapport à celle de P72. Comme ceux-ci ne se sont pas dissous, ils ont créé des fissures dans la matrice vitreuse du corps fritté, lors de la phase de refroidissement par transition à  $573\ ^\circ\text{C}$  du quartz- $\beta$  au quartz- $\alpha$ . La porosité totale est similaire entre les deux massifs, de  $8,8 \pm 0,1\%$  pour B50 et  $8,9 \pm 0,1\%$  pour P72.

Pour les revêtements PP48 et PP72, les principaux composants chimiques sont l'alumine- $\alpha$ , l'alumine- $\gamma$  (uniquement pour PP72), le quartz et la phase vitreuse. L'analyse TG dans le chapitre IV montre qu'il y a une petite perte de masse jusqu'à  $500\ ^\circ\text{C}$  qui peut suggérer qu'il y ait encore des traces de kaolinite non fondue. Cela offre des informations importantes concernant le processus de projection, où, en dehors de la désintégration des particules en vol, les particules de kaolinite non fondues peuvent en partie avoir rebondi du substrat, expliquant ainsi le faible rendement de projection et la porosité accrue de ces revêtements. La microstructure de ces revêtements est représentée par une matrice poreuse vitreuse englobant des grains d'alumine et de quartz non fondus, ainsi que des particules insuffisamment fondus piégées.

Le revêtement PPAV présente comme principaux composants de l'alumine- $\alpha$ , de l'alumine- $\gamma$  et une phase vitreuse. Le revêtement est beaucoup plus dense que PP48 et PP72, même s'il présente des décollements de lamelles et quelques microfissures au sein de la matrice vitreuse riche en silice qui sont stoppées par les grains d'alumine. Le revêtement PPAT, composé d'alumine- $\alpha$ , de titanate d'aluminium, d'alumine- $\gamma$  et d'une matrice vitreuse, présente la porosité la plus faible, d'environ  $7,1\%$ . Cependant, en raison de la dilatation thermique anisotrope de la tialite, de grandes fissures se sont formées à travers le revêtement.

Au niveau mécanique, la présence d'une teneur plus élevée en alumine, d'une teneur plus faible en phase vitreuse et de l'absence de grains de quartz dans P72 par rapport au B50 a entraîné une résistance à la rupture et un module d'élasticité plus élevés du premier. De plus, les deux présentent un comportement élastique fragile. Par ailleurs, les échantillons projetés développent un comportement endommageable non linéaire grâce auquel ils peuvent exercer une certaine flexibilité lors des chargements répétés. Parmi ceux-ci, le revêtement PPAT présente la résistance à la rupture la plus élevée.

Le coefficient de dilatation thermique des massifs augmente avec l'augmentation de la teneur en alumine. La teneur élevée en quartz de l'échantillon B50 conduit à un changement de pente dans la courbe de dilatation autour de  $573\ ^\circ\text{C}$  en raison de la transition de phase  $\alpha$ - $\beta$ . Le coefficient de dilatation thermique des revêtements diminue avec l'augmentation de la silice et au-dessus de  $800\ ^\circ\text{C}$ , tous présentant une diminution soudaine du CET en raison de la formation de mullite dans le cas de PP48, PP72 et PPAV et de la décomposition de la tialite dans le cas de PPAT.

L'analyse du module d'élasticité à haute température a montré que l'échantillon P72 présente une diminution du module d'Young plus précoce que B50. Cependant, après le cycle thermique, la perte de rigidité est plus importante dans le cas de B50 que P72, très probablement en raison de microfissures causées par la transition de phase du quartz à  $573\ ^\circ\text{C}$ .

Dans le cas des revêtements, la diminution du module de Young jusqu'à environ 500°C des échantillons PP48 et PP72 peut avoir été causée par la déshydroxylation de métakaolinite non fondue. Une nouvelle augmentation de la température au-dessus de 900 °C a provoqué une augmentation soudaine du module pour les échantillons d'aluminosilicate en raison de la formation de mullite. Dans le cas de PPAT, l'augmentation du module peut avoir été provoquée par la formation d'alumine- $\alpha$ . Après le cycle, le module a plus que doublé pour les soudures en raison de la cristallisation de certains composants dans la phase vitreuse et également de la densification de leurs microstructures.

Les expériences en analyse acoustique à haute température ont montré un nombre plus élevé d'événements acoustiques pour B50 que pour P72 en raison de la teneur plus élevée en silice dans le premier. Dans le cas des soudures, le nombre d'événements acoustiques diminue avec l'augmentation du degré d'homogénéité chimique des matériaux. Les classes de signaux ont montré, généralement pour tous les échantillons, qu'avec l'augmentation de la température, la viscosité de la phase vitreuse diminue, cette dernière se comportant alors comme un filtre passe-bas (ne laissant passer que les signaux basse fréquence). Au cours de la phase de refroidissement, à mesure que la viscosité augmente et que les matériaux retrouvent leur rigidité, des microfissures se forment en raison de l'inadéquation de la dilatation thermique des différents composants. L'apparition de microfissures est associée à l'augmentation de la fréquence du signal de basse à moyenne fréquence, et à mesure que la température diminue, les fissures continuent de se propager, de fusionner et de fragmenter le matériau, un phénomène révélé par la présence de signaux à haute fréquence. Ce phénomène est d'autant plus marqué dans les échantillons avec un degré plus élevé d'hétérogénéité chimique et avec des proportions similaires des composants chimiques présents.

Les tests mécaniques effectués sur l'échantillon PPAT en font l'échantillon le plus adapté pour un éventuel matériau d'étanchéité pour le scellement du surconteneur céramique. Cependant, les microfissures intrinsèques et le décalage de dilatation thermique peuvent l'exclure comme candidat possible. Dans le cas du surconteneur, le choix de l'échantillon P72 semble le plus approprié compte tenu de ses propriétés mécaniques supérieures à température ambiante et à haute température par rapport à l'échantillon B50.

Les perspectives de cette thèse pourraient être :

- Sous condition d'avoir des matériaux massifs sans défauts, de reprendre la procédure de scellement par plasma comme initiée en début de travail
- De par-achever les poudres agglomérées pour réduire leur désagglomération dans le jet de plasma et la perte de rendement de projection associée
- De probablement développer des poudres composites de composition plus complexes et/ou une approche multicouche pour une meilleure gestion des écarts de dilatation thermique au refroidissement entre scellement et massif
- Instrumenter la zone de scellement, en mesure de température autour de celle-ci et à l'intérieur du conteneur pour s'assurer du respect de la limite de température à ne pas dépasser

Les perspectives du programme SCCELLMA, comme alternative à la projection, concernent le scellement d'un prototype de surconteneur silico aluminaté par chauffage à la torche à plasma d'un lit de poudre préalablement inséré dans la zone de scellement. Cette méthode assurerait que la zone de scellement est uniformément remplie de poudre en surmontant les difficultés présentées dans la projection plasma classique, présentée au chapitre **II.5.6** où le joint présentait beaucoup de

pores dus à la géométrie de l'assemblage. Les poudres utilisées seraient des mélanges d'alumine et de silice mais également la poudre d'alumine-dioxyde de titane à partir de laquelle ont été fabriqués les revêtements les plus résistants mécaniquement dans cette étude.





## Références bibliographiques

---

- [1] ANDRA, « SCELLEMENT de surconteneur céramique par torche plasMA ». [En ligne]. Disponible sur: <https://www.andra.fr/sites/default/files/2019-03/Fiche%20projet%20SCCELLMA%20VF-FR.pdf>
- [2] G. Kalfayan, « Procédé d'assemblage par chauffage micro-ondes à température modérée d'un matériau céramique alumino-silicaté pour surconteneur de déchets radioactifs », Thèse de doctorat, Lyon, 2019. Consulté le: 27 février 2022. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019LYSEM011>
- [3] « Methods of Increasing Strength of Aluminosilicate Ceramics Based on Semi-Flint Clay Raw Materials », *ResearchGate*. [https://www.researchgate.net/publication/318291317\\_Methods\\_of\\_Increasing\\_Strength\\_of\\_Aluminosilicate\\_Ceramics\\_Based\\_on\\_Semi-Flint\\_Clay\\_Raw\\_Materials](https://www.researchgate.net/publication/318291317_Methods_of_Increasing_Strength_of_Aluminosilicate_Ceramics_Based_on_Semi-Flint_Clay_Raw_Materials) (consulté le 25 août 2020).
- [4] W. M. Carty et U. Senapati, « Porcelain—Raw Materials, Processing, Phase Evolution, and Mechanical Behavior », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, n° 1, p. 3-20, 1998, doi: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02290.x.
- [5] J. M. Amigó *et al.*, « X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 1, p. 75-81, janv. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00119-5.
- [6] H. Schneider et S. Komarneni, *Mullite*. John Wiley & Sons, 2006.
- [7] « Fine Porcelain Tableware from The Heraldic Porcelain Company ». <https://www.heraldicporcelain.com/fpt/> (consulté le 25 août 2020).
- [8] « Introduce Ceramic Fiber Blanket of Sunrise Refractory Factory\_Zhengzhou Sunrise Refractory ». <http://www.ceramicfiber.org/news/2019/0129/242.html> (consulté le 25 août 2020).
- [9] « Dalian - Porcelain Insulator - Porcelain Insulator for Electric Railway by Dalian Tucheng International Co., Limited ». <https://energy-xprt.com/products/dalian-porcelain-insulator-for-electric-railway-633085> (consulté le 25 août 2020).
- [10] Y. Iqbal et W. E. Lee, « Microstructural Evolution in Triaxial Porcelain », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 12, p. 3121-3127, 2000, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01692.x.
- [11] M. Chen, S. Zhu, M. Shen, F. Wang, et Y. Niu, « Thermophysical Properties of Alumina Particle Reinforced Glass Matrix Composites », *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 10, n° 2, p. 224-233, 2013, doi: 10.1111/j.1744-7402.2012.02806.x.
- [12] R. L. Coble et W. D. Kingery, « Effect of Porosity on Physical Properties of Sintered Alumina », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 39, n° 11, p. 377-385, 1956, doi: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15608.x.
- [13] R. H. Doremus, « Alumina », in *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, J. F. Shackelford et R. H. Doremus, Éd. Boston, MA: Springer US, 2008, p. 1-26. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3\_1.
- [14] D. J. Duval, S. H. Risbud, et J. F. Shackelford, « Mullite », in *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*, J. F. Shackelford et R. H. Doremus, Éd. Boston, MA: Springer US, 2008, p. 27-39. doi: 10.1007/978-0-387-73362-3\_2.
- [15] S. Lamouri *et al.*, « Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 56, n° 2, p. 47-54, mars 2017, doi: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001.

- [16] H. Schneider, J. Schreuer, et B. Hildmann, « Structure and properties of mullite—A review », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 2, p. 329-344, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.
- [17] H. N. Kim et S. K. Lee, « Effect of particle size on phase transitions in metastable alumina nanoparticles: A view from high-resolution solid-state  $^{27}\text{Al}$  NMR study », *Am. Mineral.*, vol. 98, n° 7, p. 1198-1210, juill. 2013, doi: 10.2138/am.2013.4364.
- [18] K. Okada, A. Hattori, T. Taniguchi, A. Nukui, et R. N. Das, « Effect of Divalent Cation Additives on the  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -to- $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Phase Transition », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, n° 4, p. 928-932, déc. 2004, doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01296.x.
- [19] M. I. F. Macêdo, C. A. Bertran, et C. C. Osawa, « Kinetics of the  $\gamma \rightarrow \alpha$ -alumina phase transformation by quantitative X-ray diffraction », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, n° 8, p. 2830-2836, avr. 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1364-1.
- [20] H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome, et C. M. Tucker, « Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid. », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 42, n° 7, p. 1398-1403, juill. 1950, doi: 10.1021/ie50487a039.
- [21] J. Schmelzer, *Glass: Selected properties and crystallization*. 2014, p. 588. doi: 10.1515/9783110298581.
- [22] « The Quartz Page ». <http://www.quartzpage.de/> (consulté le 3 avril 2020).
- [23] A. G. Gaikovoi, « Study on thermal deformations and the nature of  $\alpha - \beta$  inversion in quartz », Leningrad, 1981.
- [24] B. Gibert et D. Mainprice, « Effect of crystal preferred orientations on the thermal diffusivity of quartz polycrystalline aggregates at high temperature », *Tectonophysics*, vol. 465, n° 1, p. 150-163, févr. 2009, doi: 10.1016/j.tecto.2008.11.006.
- [25] R. Sivakumar, D. D. Jayaseelan, T. Nishikawa, S. Honda, et H. Awaji, « Influence of MgO on microstructure and properties of mullite–Mo composites fabricated by pulse electric current sintering », *Ceram. Int.*, vol. 27, n° 5, p. 537-541, janv. 2001, doi: 10.1016/S0272-8842(00)00115-2.
- [26] H. Schneider, R. X. Fischer, et J. Schreuer, « Mullite: Crystal Structure and Related Properties », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, n° 10, p. 2948-2967, 2015, doi: 10.1111/jace.13817.
- [27] M. Hasanuzzaman, A. Rafferty, M. Sajjia, et A. G. Olabi, « Properties of Glass Materials », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, 2015. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.03998-9.
- [28] D. R. Uhlmann et N. J. Kreidl, *Optical properties of glass*. Westerville, OH: American Ceramic Society, 1991.
- [29] « Thermal properties, density and structure of percalcic and peraluminous  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses », *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 411, p. 5-12, mars 2015, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.019.
- [30] G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, et H. Inoue, « Crack-resistant  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses », *Sci. Rep.*, vol. 6, n° 1, Art. n° 1, avr. 2016, doi: 10.1038/srep23620.
- [31] T. Ondro, O. Al-Shantir, Š. Csáki, F. Lukáč, et A. Trník, « Kinetic analysis of sinter-crystallization of mullite and cristobalite from kaolinite », *Thermochim. Acta*, vol. 678, p. 178312, août 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.178312.
- [32] N. Tessier-Doyen, « Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles », These de doctorat, Limoges, 2003. Consulté le: 14 juillet 2020. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.theses.fr/2003LIMO0030>

- [33] R. Taherian, « 5 - Nanocomposites in Dielectrics », in *Electrical Conductivity in Polymer-Based Composites*, R. Taherian et A. Kausar, Éd. William Andrew Publishing, 2019, p. 91-130. doi: 10.1016/B978-0-12-812541-0.00005-7.
- [34] J. Rödel, « Interaction between crack deflection and crack bridging », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 10, n° 3, p. 143-150, janv. 1992, doi: 10.1016/0955-2219(92)90027-B.
- [35] A. Wolfenden, « Measurement and analysis of elastic and anelastic properties of alumina and silicon carbide », *J. Mater. Sci.*, vol. 32, n° 9, p. 2275-2282, mai 1997, doi: 10.1023/A:1018524200517.
- [36] E. Sánchez-González, P. Miranda, J. J. Meléndez-Martínez, F. Guiberteau, et A. Pajares, « Temperature dependence of mechanical properties of alumina up to the onset of creep », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 27, n° 11, p. 3345-3349, janv. 2007, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.191.
- [37] J. B. Wachtman et D. G. Lam, « Young's Modulus of Various Refractory Materials as a Function of Temperature », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 42, n° 5, p. 254-260, 1959, doi: 10.1111/j.1151-2916.1959.tb15462.x.
- [38] B. Schwartz, « Thermal Stress Failure of Pure Refractory Oxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 35, n° 12, p. 325-333, 1952, doi: 10.1111/j.1151-2916.1952.tb13058.x.
- [39] A. P. Luz, J. H. Gagliarde, C. G. Aneziris, et V. C. Pandolfelli, « B4C mineralizing role for mullite generation in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> refractory castables », *Ceram. Int.*, vol. 43, n° 15, p. 12167-12178, oct. 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.075.
- [40] J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón, et M. Romero, « Effect of microstructure on mechanical properties of porcelain stoneware », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 30, n° 15, p. 3063-3069, nov. 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.07.015.
- [41] J. M. Pérez et M. Romero, « Microstructure and technological properties of porcelain stoneware tiles moulded at different pressures and thicknesses », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 1, Part B, p. 1365-1377, janv. 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2013.07.018.
- [42] M. L. Martínez, D. Eliche, N. Cruz, et F. A. Corpas, « Utilization of bagasse from the beer industry in clay brick production for building », *Mater. Constr.*, vol. 62, n° 306, Art. n° 306, juin 2012, doi: 10.3989/mc.2012.63410.
- [43] « Relation between the microstructure and technological properties of porcelain stoneware. A review | Romero | Materiales de Construcción ». <http://materconstrucc.revistas.csic.es/index.php/materconstrucc/article/view/1944/2365> (consulté le 6 mai 2020).
- [44] S. I. Warshaw et R. Seider, « Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, n° 7, p. 337-343, 1967, doi: 10.1111/j.1151-2916.1967.tb15128.x.
- [45] V. Kilikoglou, G. Vekinis, Y. Maniatis, et P. M. Day, « Mechanical Performance of Quartz-Tempered Ceramics: Part I, Strength and Toughness\* », *Archaeometry*, vol. 40, n° 2, p. 261-279, 1998, doi: 10.1111/j.1475-4754.1998.tb00837.x.
- [46] I. Allegretta, G. Eramo, D. Pinto, et V. Kilikoglou, « Strength of kaolinite-based ceramics: Comparison between limestone- and quartz-tempered bodies », *Appl. Clay Sci.*, vol. 116-117, p. 220-230, nov. 2015, doi: 10.1016/j.clay.2015.03.018.
- [47] Z. Peng et S. A. T. Redfern, « Mechanical properties of quartz at the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition: Implications for tectonic and seismic anomalies », *Geochem. Geophys. Geosystems*, vol. 14, n° 1, p. 18-28, 2013, doi: 10.1029/2012GC004482.



- [48] A. P. N. de Oliveira, E. S. Vilches, V. C. Soler, et F. A. G. Villegas, « Relationship between Young's modulus and temperature in porcelain tiles », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, n° 11, p. 2853-2858, août 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.09.019.
- [49] J. D. Fridez, C. Carry, et A. Mocellin, « Acoustic activity in a quartz containing porcelain subjected to low rate thermal changes », *Ceram. Int.*, vol. 8, n° 4, p. 144-150, oct. 1982, doi: 10.1016/0272-8842(82)90005-0.
- [50] M. F. Al-Hilli et K. T. Al-Rasoul, « Influence of glass addition and sintering temperature on the structure, mechanical properties and dielectric strength of high-voltage insulators », *Mater. Des.*, vol. 31, n° 8, p. 3885-3890, sept. 2010, doi: 10.1016/j.matdes.2010.02.048.
- [51] C. Gil, M. C. Peiró, J. J. Gómez, L. Chiva, E. Cerisuelo, et J. B. Carda, « ESTUDIO DE LA POROSIDAD EN SOPORTES DE GRES PORCELÁNICO », p. 6.
- [52] G. Stathis, A. Ekonomakou, C. J. Stournaras, et C. Ftikos, « Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, n° 8, p. 2357-2366, juill. 2004, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2003.07.003.
- [53] K. Mohanta, A. Kumar, O. Parkash, et D. Kumar, « Processing and properties of low cost macroporous alumina ceramics with tailored porosity and pore size fabricated using rice husk and sucrose », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, n° 10, p. 2401-2412, sept. 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.01.024.
- [54] F. ENRICO, « Method for repairing glass-melting furnaces », EP0739861, 18 juillet 2001 Consulté le: 8 août 2020. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.freepatentsonline.com/EP0739861.html>
- [55] P. Robyn, P. Deschepper, et T. Busby, « The Evolution of the Ceramic Welding Process for the Repair and Maintenance of Glass Furnaces », in *Proceedings of the 49th Conference on Glass Problems: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons, Ltd, 2008, p. 363-385. doi: 10.1002/9780470310533.ch22.
- [56] « Float Glass Furnace Ceramic Welding in Thermal State from China Manufacturer, Manufactory, Factory and Supplier on ECVV.com ». [//www.ecvv.com/product/4798866.html](http://www.ecvv.com/product/4798866.html) (consulté le 8 août 2020).
- [57] « Diffusion Bonding ». <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2005/Amir/bond.html> (consulté le 12 février 2022).
- [58] « Ultrafast laser welding of ceramics | Science ». <https://science.sciencemag.org/content/365/6455/803.abstract> (consulté le 10 août 2020).
- [59] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein, et M. Boulos, *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part*. Springer US, 2014. doi: 10.1007/978-0-387-68991-3.
- [60] P. Fauchais, M. Vardelle, et A. Vardelle, « Reliability of plasma-sprayed coatings: monitoring the plasma spray process and improving the quality of coatings », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 46, n° 22, p. 224016, mai 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/22/224016.
- [61] L. Marcinauskas, « Deposition of Alumina Coatings from Nanopowders by Plasma Spraying », *Mater. Sci.*, vol. 16, n° 1, Art. n° 1, mars 2010.
- [62] E. P. Song, J. Ahn, S. Lee, et N. J. Kim, « Microstructure and wear resistance of nanostructured Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8wt.%TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 3, p. 1309-1315, oct. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2006.01.052.
- [63] Y. Gao, X. Xu, Z. Yan, et G. Xin, « High hardness alumina coatings prepared by low power plasma spraying », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 154, n° 2, p. 189-193, mai 2002, doi: 10.1016/S0257-8972(01)01711-X.

- [64] S. Yugeswaran, V. Selvarajan, D. Seo, et K. Ogawa, « Effect of critical plasma spray parameter on properties of hollow cathode plasma sprayed alumina coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 203, n° 1, p. 129-136, oct. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.08.030.
- [65] S. Hazra et P. P. Bandyopadhyay, « The effect of parametric variation on the mullite content of plasma sprayed zircon-alumina powder mixture », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 302, p. 227-237, sept. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.06.025.
- [66] H. Salimijazi *et al.*, « Plasma Sprayed Coating Using Mullite and Mixed Alumina/Silica Powders », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 21, n° 5, p. 825-830, sept. 2012, doi: 10.1007/s11666-012-9766-x.
- [67] P.B.L. Bianchi, A. Freslon, et C. Cordillot, « Plasma-Sprayed Boron Carbide Coatings as First Wall Material for Laser Fusion Target Chamber », *Therm. Spray Meet. Chall. 21st Century ASM Int.*, p. 25-29, 1998.
- [68] R. Yanaoka, Y. Ichikawa, K. Ogawa, T. Masuda, et K. Sato, « Fundamental Study of Suspension Plasma Sprayed Silicate Coatings », *Mater. Trans.*, vol. 61, n° 7, p. 1390-1395, 2020, doi: 10.2320/matertrans.T-M2020826.
- [69] G. Bolelli, V. Cannillo, L. Lusvarghi, et T. Manfredini, « Glass-alumina composite coatings by plasma spraying. Part I: Microstructural and mechanical characterization », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, n° 1, p. 458-473, sept. 2006, doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.10.039.
- [70] L. Pawlowski, « The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, 2nd Edition | Wiley », *Wiley.com*, <https://www.wiley.com/en-us/The+Science+and+Engineering+of+Thermal+Spray+Coatings%2C+2nd+Edition-p-9780471490494> (consulté le 13 août 2020).
- [71] V. V. Sobolev, J. M. Guilemany, et A. J. Martin, « Analysis of splat formation during flattening of thermally sprayed droplets », *Mater. Lett.*, vol. 29, n° 1, p. 185-190, nov. 1996, doi: 10.1016/S0167-577X(96)00142-5.
- [72] B. Nevrla, P. Ctibor, V. Koudelkova, F. Lukac, et K. Neufuss, « Plasma spraying of natural kaolinite and metakaolinite », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, avr. 2020, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.03.005.
- [73] M. Wang et L. L. Shaw, « Effects of the powder manufacturing method on microstructure and wear performance of plasma sprayed alumina–titania coatings », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 1, p. 34-44, nov. 2007, doi: 10.1016/j.surfcoat.2007.04.057.
- [74] R. D. Skala, D. Li, et I. M. Low, « Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 1, p. 67-75, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.05.037.
- [75] I.J. Kim, « Formation, Decomposition and Thermal Stability of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> Ceramics », *J. Ceram. Sci. Tech.*, n° 02, 2012, doi: 10.4416/JCST2011-00049.
- [76] « (PDF) Thermal stability of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ceramics for new diesel particulate filter applications-a literature review », *ResearchGate*, [https://www.researchgate.net/publication/279573403\\_Thermal\\_stability\\_of\\_Al2TiO5\\_ceramics\\_for\\_new\\_diesel\\_particulate\\_filter\\_applications-a\\_literature\\_review](https://www.researchgate.net/publication/279573403_Thermal_stability_of_Al2TiO5_ceramics_for_new_diesel_particulate_filter_applications-a_literature_review) (consulté le 23 août 2020).
- [77] K. C. Vora, K. E. Gurnule, et S. Venkatesh, « Diesel Particulate Filter », in *Design and Development of Heavy Duty Diesel Engines: A Handbook*, P. A. Lakshminarayanan et A. K. Agarwal, Éd. Singapore: Springer, 2020, p. 313-339. doi: 10.1007/978-981-15-0970-4\_8.
- [78] « Aluminum Titanate crucible | | Technical Industrial Engineering high precision quality ceramics manufacturer Nishimura Advanced Ceramics Japan ». <https://nishimuraac.com/458> (consulté le 23 août 2020).

- [79] T. Hejwowski, « Investigations into the degradation mechanism of thermal barrier applied in IC engine », *J. KONES*, vol. Vol. 16, No. 3, p. 129-134, 2009.
- [80] C. Byrne, R. Fagan, S. Hinder, D. E. McCormack, et S. C. Pillai, « New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO<sub>2</sub> photocatalysts », *RSC Adv.*, vol. 6, n° 97, p. 95232-95238, oct. 2016, doi: 10.1039/C6RA19759K.
- [81] M. Benčina, A. Iglič, M. Mozetič, et I. Junkar, « Crystallized TiO<sub>2</sub> Nanosurfaces in Biomedical Applications », *Nanomaterials*, vol. 10, n° 6, Art. n° 6, juin 2020, doi: 10.3390/nano10061121.
- [82] D. A. H. Hanaor et C. C. Sorrell, « Review of the anatase to rutile phase transformation », *J. Mater. Sci.*, vol. 46, n° 4, p. 855-874, févr. 2011, doi: 10.1007/s10853-010-5113-0.
- [83] « Material: Titanium Dioxide (Rutil) (TiO<sub>2</sub>) - Korth Kristalle GmbH ». <https://www.korth.de/index.php/162/items/34.html> (consulté le 24 août 2020).
- [84] K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, et L. Iyengar, « Thermal Expansion of Rutile and Anatase », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 53, n° 3, p. 124-126, 1970, doi: 10.1111/j.1151-2916.1970.tb12051.x.
- [85] J. Matejicek et S. Sampath, « Intrinsic residual stresses in single splats produced by thermal spray processes », *Acta Mater.*, vol. 49, n° 11, p. 1993-1999, juin 2001, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00099-4.
- [86] J. F. Shackelford, Y.-H. Han, S. Kim, et S.-H. Kwon, *CRC Materials Science and Engineering Handbook*. CRC Press, 2016.
- [87] E. P. Song, J. Ahn, S. Lee, et N. J. Kim, « Effects of critical plasma spray parameter and spray distance on wear resistance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-8 wt.%TiO<sub>2</sub> coatings plasma-sprayed with nanopowders », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 15, p. 3625-3632, avr. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.01.002.
- [88] L. L. Shaw *et al.*, « The dependency of microstructure and properties of nanostructured coatings on plasma spray conditions », *Surf. Coat. Technol.*, vol. 130, n° 1, p. 1-8, août 2000, doi: 10.1016/S0257-8972(00)00673-3.
- [89] A. S. Dinkar et H. Panchal, « A Review on Thermal Spray Coating Processes », vol. 2, n° 4, p. 8, 2016.
- [90] K. Weman, *Welding Processes Handbook*. Elsevier, 2011.
- [91] « Plasma and Thermal Spraying - Juraj Ružbarský, Anton Panda - Google Books ». [https://books.google.fr/books/about/Plasma\\_and\\_Thermal\\_Spraying.html?id=mCAIDQAAQB-AJ&printsec=frontcover&source=kp\\_read\\_button&redir\\_esc=y#v=onepage&q&f=false](https://books.google.fr/books/about/Plasma_and_Thermal_Spraying.html?id=mCAIDQAAQB-AJ&printsec=frontcover&source=kp_read_button&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false) (consulté le 4 octobre 2020).
- [92] K. E. Fox, N. L. Tran, T. A. Nguyen, T. T. Nguyen, et P. A. Tran, « 8 - Surface modification of medical devices at nanoscale—recent development and translational perspectives », in *Biomaterials in Translational Medicine*, L. Yang, S. B. Bhaduri, et T. J. Webster, Éd. Academic Press, 2019, p. 163-189. doi: 10.1016/B978-0-12-813477-1.00008-6.
- [93] C. Escure, M. Vardelle, et P. Fauchais, « Experimental and Theoretical Study of the Impact of Alumina Droplets on Cold and Hot Substrates », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 23, n° 2, p. 185-221, juin 2003, doi: 10.1023/A:1022976914185.
- [94] « Thermal Spray Fundamentals - From Powder to Part | Pierre L. Fauchais | Springer ». <https://www.springer.com/fr/book/9780387283197> (consulté le 6 juin 2019).
- [95] E. Gomez, D. A. Rani, C. R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, et A. R. Boccaccini, « Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, n° 2, p. 614-626, janv. 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.04.017.
- [96] P. Vuoristo, « 4.10 - Thermal Spray Coating Processes », in *Comprehensive Materials Processing*, S. Hashmi, G. F. Batalha, C. J. Van Tyne, et B. Yilbas, Éd. Oxford: Elsevier, 2014, p. 229-276. doi: 10.1016/B978-0-08-096532-1.00407-6.

- [97] « Relation Between the Arc-Root Fluctuations, the Cold Boundary Layer Thickness and the Particle Thermal Treatment | SpringerLink ». <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-007-9120-x> (consulté le 14 novembre 2020).
- [98] L. Pawlowski et P. Blanchart, *Industrial Chemistry of Oxides for Emerging Applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [99] M. Vardelle, A. Vardelle, et P. Fauchais, « Spray parameters and particle behavior relationships during plasma spraying », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 2, n° 1, p. 79-91, mars 1993, doi: 10.1007/BF02647426.
- [100] J.-P. MONCHAU et J. HAMEURY, « Mesure de l'émissivité thermique », *Ref: TIP675WEB - « Contrôle non destructif »*, 10 juin 2018. <https://www-techniques-ingenieur-fr.ezproxy.unilim.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/cnd-methodes-surfaciques-42586210/mesure-de-l-emissivite-thermique-r2747/> (consulté le 5 octobre 2020).
- [101] M. Lampinen, M. E. H. Assad, et E. F. Curd, « 4 - PHYSICAL FUNDAMENTALS », in *Industrial Ventilation Design Guidebook*, H. Goodfellow et E. Tähti, Éd. San Diego: Academic Press, 2001, p. 41-171. doi: 10.1016/B978-012289676-7/50007-2.
- [102] « Emissivity Coefficients common Products ». [https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d\\_447.html](https://www.engineeringtoolbox.com/emissivity-coefficients-d_447.html) (consulté le 14 février 2022).
- [103] F. Monerie-Moulin, « Contribution à l'étude des flux thermiques imposés en projection plasma au substrat et au dépôt et à leur influence sur les propriétés du dépôt », Thèse de doctorat, Limoges, 1993. Consulté le: 18 novembre 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1993LIMO0246>
- [104] J. H. Whitelaw, « CONVECTIVE HEAT TRANSFER », Begellhouse, 2011. doi: 10.1615/AtoZ.c.convective\_heat\_transfer.
- [105] « Mineral Solutions for Technical Ceramics ». [https://www.imerys-performance-minerals.com/system/files/2021-03/TB\\_Mineral%20\\_Solutions\\_for\\_Technical\\_Ceramics\\_2019-01.pdf](https://www.imerys-performance-minerals.com/system/files/2021-03/TB_Mineral%20_Solutions_for_Technical_Ceramics_2019-01.pdf) (consulté le 15 février 2022).
- [106] « SPECIALTY ALUMINAS FOR TECHNICAL CERAMICS ». [https://www.alteo-alumina.com/wp-content/uploads/2019/PDF/alteo\\_2018\\_technicalceramics\\_brochure\\_web.pdf](https://www.alteo-alumina.com/wp-content/uploads/2019/PDF/alteo_2018_technicalceramics_brochure_web.pdf) (consulté le 15 février 2022).
- [107] « Metco 6221 ». <https://mymetco.oerlikon.com/en-us/product/metco6221> (consulté le 10 février 2022).
- [108] mira, « SprayWatch 4S », *Oseir*. <https://oseir.com/spraywatch-4s/> (consulté le 28 février 2022).
- [109] C. W. Kang, H. W. Ng, et S. C. M. Yu, « Imaging diagnostics study on obliquely impacting plasma-sprayed particles near the substrate », *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 15, n° 1, p. 118-130, mars 2006, doi: 10.1361/105996306X92686.
- [110] « Quotientenpyrometer », *Sensortherm*. <https://www.sensortherm.de/en/2-color-pyrometers/> (consulté le 29 décembre 2021).
- [111] J. W. P. Schmelzer, *Glass: Selected Properties and Crystallization*. Walter de Gruyter, 2014.
- [112] H. Schneider, J. Schreuer, et B. Hildmann, « Structure and properties of mullite—A review », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 28, n° 2, p. 329-344, janv. 2008, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017.
- [113] PubChem, « Kaolin ». <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/56841936> (consulté le 6 octobre 2020).
- [114] « Mineral Densities ». [https://www.engineeringtoolbox.com/mineral-density-d\\_1555.html](https://www.engineeringtoolbox.com/mineral-density-d_1555.html) (consulté le 6 octobre 2020).

- [115] N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, et S. Iwai, « A structural investigation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2170 K », *Acta Crystallogr. B*, vol. 36, n° 2, Art. n° 2, févr. 1980, doi: 10.1107/S0567740880002981.
- [116] A. F. Gualtieri, « Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 33, n° 2, Art. n° 2, avr. 2000, doi: 10.1107/S002188989901643X.
- [117] D. Balzar et H. Ledbetter, « Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite », *Am. Mineral.*, vol. 78, n° 11-12, p. 1192-1196, déc. 1993.
- [118] E. J. W. Verwey, « The Structure of the electrolytical oxide Layer on Aluminium », *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 91, n° 1, p. 317-320, déc. 1935, doi: 10.1524/zkri.1935.91.1.317.
- [119] B. Morosin et R. W. Lynch, « Structure studies on Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> at room temperature and at 600°C », *Acta Crystallogr. B*, vol. 28, n° 4, Art. n° 4, avr. 1972, doi: 10.1107/S0567740872003681.
- [120] G. Balassone, E. Franco, C. A. Mattia, et R. Puliti, « Indialite in xenolithic rocks from Somma-Vesuvius volcano (Southern Italy): Crystal chemistry and petrogenetic features », *Am. Mineral.*, vol. 89, n° 1, p. 1-6, janv. 2004, doi: 10.2138/am-2004-0101.
- [121] « Fagstoff fra lab'en: Røntgendiffraksjon (XRD) », *SINTEF Norlab*, 16 avril 2021. <https://sintefnorlab.no/blogg/fagstoff-fra-laben-rontgendiffraksjon-xrd/> (consulté le 24 janvier 2022).
- [122] F. Nestola, T. B. Ballaran, T. Balic-Zunic, F. Princivalle, L. Secco, et A. D. Negro, « Comparative compressibility and structural behavior of spinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at high pressures: The independency on the degree of cation order », *Am. Mineral.*, vol. 92, n° 11-12, p. 1838-1843, nov. 2007, doi: 10.2138/am.2007.2573.
- [123] C. J. Howard, B. A. Hunter, et B. A. Rietica, « A computer program for Rietveld analysis of X-ray and neutron powder diffraction patterns », *Lucas Heights Res. Lab.*, vol. 1, p. 27, 1998.
- [124] D. B. Wiles et R. A. Young, « A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 14, n° 2, p. 149-151, 1981, doi: 10.1107/S0021889881008996.
- [125] G. Caglioti, A. Paoletti, et F. P. Ricci, « Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction », *Nucl. Instrum.*, vol. 3, n° 4, p. 223-228, oct. 1958, doi: 10.1016/0369-643X(58)90029-X.
- [126] G. Dercz, G. Dercz, D. Oleszak, K. Prusik, et L. Pająk, *RIETVELD-BASED QUANTITATIVE ANALYSIS OF MULTIPHASE POWDERS WITH NANOCRYSTALLINE NiAl AND FeAl PHASES*. 2008.
- [127] R. J. Hill et C. J. Howard, « Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method », *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 20, n° 6, Art. n° 6, déc. 1987, doi: 10.1107/S0021889887086199.
- [128] G. Will, *Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. doi: 10.1007/3-540-27986-5.
- [129] « DiffracSuite User Manual ». Bruker AXS GmbH, avril 2019.
- [130] « Overview of XRF ». [https://archaeometry.missouri.edu/xrf\\_overview.html](https://archaeometry.missouri.edu/xrf_overview.html) (consulté le 1 novembre 2020).
- [131] C. Baroux et C. Martin, « Summary report of the preliminary feasibility study for ceramic HLW overpacks (2007-2012) », 2013.
- [132] A. K. Chakravorty et D. K. Ghosh, « Kaolinite–Mullite Reaction Series: The Development and Significance of a Binary Aluminosilicate Phase », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 74, n° 6, p. 1401-1406, 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb04119.x.

- [133] A. K. Chakraborty, *Phase Transformation of Kaolinite Clay*. Springer India, 2014. doi: 10.1007/978-81-322-1154-9.
- [134] « Refractory glass–ceramics based on alkaline earth aluminosilicates », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 29, n° 7, p. 1211-1219, avr. 2009, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.010.
- [135] K. H. Schuller, « Reactions between mullite and glassy phase in porcelains », *Trans Br Ceram Soc*, vol. 63, n° 2, p. 103-117, 1964.
- [136] « Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: Evolution with thermal treatment - ScienceDirect ». <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221908001970> (consulté le 28 septembre 2021).
- [137] M. Linvill, J. Vandersande, et R. O. Pohl, « Thermal conductivity of feldspars », *Bull. Minéralogie*, vol. 107, n° 3, p. 521-527, 1984, doi: 10.3406/bulmi.1984.7781.
- [138] « Kaolinite Mineral Data ». <http://webmineral.com/data/Kaolinite.shtml#.YVqgZZpBzIU> (consulté le 4 octobre 2021).
- [139] « Orthoclase Mineral Data ». <http://webmineral.com/data/Orthoclase.shtml#.YVqiTZpBzIU> (consulté le 4 octobre 2021).
- [140] S. Lamouri *et al.*, « Control of the  $\gamma$ -alumina to  $\alpha$ -alumina phase transformation for an optimized alumina densification », *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, vol. 56, n° 2, p. 47-54, mars 2017, doi: 10.1016/j.bsecv.2016.10.001.
- [141] S. M. Karazi, I. U. Ahad, et K. Y. Benyounis, « Laser Micromachining for Transparent Materials », in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.04149-7.
- [142] « Specific Heat of some common Substances ». [https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d\\_391.html](https://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-capacity-d_391.html) (consulté le 27 septembre 2021).
- [143] S. Cui, Q. Miao, W. Liang, Z. Zhang, Y. Xu, et B. Ren, « Tribological Behavior of Plasma-Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20 wt.%TiO<sub>2</sub> Coating », *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, n° 5, p. 2086-2094, mai 2017, doi: 10.1007/s11665-017-2653-3.
- [144] V. Stengl, H. Ageorges, P. Ctibor, et N. Murafa, « Atmospheric plasma sprayed (APS) coatings of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system for photocatalytic application », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, n° 5, p. 733-738, mai 2009, doi: 10.1039/B817199H.
- [145] « The Elastic Constants Measurement of Metal Alloy by Using Ultrasonic Nondestructive Method at Different Temperature ». <https://www.hindawi.com/journals/mpe/2016/6762076/> (consulté le 4 janvier 2021).
- [146] O. Bahloul, « Evolutions en fonction de la température de propriétés élastiques de bétons réfractaires à base de carbure de silicium », These de doctorat, Limoges, 2009. Consulté le: 11 mai 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2009LIMO4025>
- [147] E07 Committee, « Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials », ASTM International. doi: 10.1520/E0494-15.
- [148] M. Huger, D. Fargeot, et C. Gault, « High-temperature measurement of ultrasonic wave velocity in refractory materials », *High Temp.-High Press. - HIGH TEMP-HIGH PRESS*, vol. 34, p. 193-201, janv. 2002, doi: 10.1068/htwu115.
- [149] S.-C. Woo et N. S. Goo, « Analysis of the bending fracture process for piezoelectric composite actuators using dominant frequency bands by acoustic emission », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, n° 7, p. 1499-1508, juin 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.07.023.
- [150] J.-M. Park, J.-W. Kong, J.-W. Kim, et D.-J. Yoon, « Interfacial evaluation of electrodeposited single carbon fiber/epoxy composites by fiber fracture source location using fragmentation test and acoustic emission », *Compos. Sci. Technol.*, vol. 64, n° 7, p. 983-999, juin 2004, doi: 10.1016/j.compscitech.2003.08.006.

- [151] T. M. Roberts et M. Talebzadeh, « Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation », *J. Constr. Steel Res.*, vol. 59, n° 6, p. 695-712, juin 2003, doi: 10.1016/S0143-974X(02)00064-0.
- [152] M. Shaira, N. Godin, P. Guy, L. Vanel, et J. Courbon, « Evaluation of the strain-induced martensitic transformation by acoustic emission monitoring in 304L austenitic stainless steel: Identification of the AE signature of the martensitic transformation and power-law statistics », *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 492, n° 1, p. 392-399, sept. 2008, doi: 10.1016/j.msea.2008.04.068.
- [153] B. Avvaru et A. B. Pandit, « Oscillating bubble concentration and its size distribution using acoustic emission spectra », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, n° 1, p. 105-115, janv. 2009, doi: 10.1016/j.ultsonch.2008.07.003.
- [154] T. Chotard, D. Rotureau, et A. Smith, « Analysis of acoustic emission signature during aluminous cement setting to characterise the mechanical behaviour of the hard material », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, n° 16, p. 3523-3531, nov. 2005, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2004.09.019.
- [155] T. J. Chotard, A. Smith, D. Rotureau, D. Fargeot, et C. Gault, « Acoustic emission characterisation of calcium aluminate cement hydration at an early stage », *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 23, n° 3, p. 387-398, mars 2003, doi: 10.1016/S0955-2219(02)00152-8.
- [156] W. Sikorski, *Acoustic Emission - Research and Applications*. 2013. doi: 10.5772/50270.
- [157] E07 Committee, « Guide for Determining the Reproducibility of Acoustic Emission Sensor Response », ASTM International. doi: 10.1520/E0976-15.
- [158] « Threshold Independent AE Testing ». <https://www.ndt.net/article/wcndt00/papers/idn657/idn657.htm> (consulté le 30 décembre 2020).
- [159] W. Sikorski, *Acoustic Emission*. 2012. doi: 10.5772/2070.
- [160] K. Kozak, « Influence of elaboration conditions on the thermomechanical behavior of MAX phases », These de doctorat, Limoges, 2019. Consulté le: 13 mai 2021. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2019LIMO0047>
- [161] « Acoustic Emission Testing | Christian U. Grosse | Springer ». <https://www.springer.com/gp/book/9783540698951> (consulté le 30 décembre 2020).
- [162] R. Tokunaga, H. Takahashi, N. Iwasaki, M. Kobayashi, K. Tonami, et N. Kurosaki, « Effect of polymorphism of SiO<sub>2</sub> addition on mechanical properties of Feldspathic porcelains », *Dent. Mater. J.*, vol. 27, n° 3, p. 347-355, mai 2008, doi: 10.4012/dmj.27.347.
- [163] D. G. Aggelis, K. G. Dassios, E. Z. Kordatos, et T. E. Matikas, « Damage Accumulation in Cyclically-Loaded Glass-Ceramic Matrix Composites Monitored by Acoustic Emission », *Sci. World J.*, vol. 2013, p. e869467, nov. 2013, doi: 10.1155/2013/869467.
- [164] P. Pős, J. Ondruška, et A. Trník, « Thermal expansion and mass change of kaolin-waste glass mixtures », *AIP Conf. Proc.*, vol. 2275, n° 1, p. 020025, sept. 2020, doi: 10.1063/5.0026180.
- [165] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology*. 2005. doi: 10.1039/9781847551160.
- [166] « Crack-resistant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses | Scientific Reports ». <https://www.nature.com/articles/srep23620> (consulté le 4 juin 2019).
- [167] W. Pabst et E. V. A. Gregorová, « Elastic properties of silica polymorphs—a review », *Ceram.-Silik.*, vol. 57, n° 3, p. 167-184, 2013.
- [168] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, et K. Okada, « Crystallization Kinetics of Mullite in Alumina-Silica Glass Fibers », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, n° 10, p. 2876-2880, 1999, doi: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02171.x.

- [169]J. Chen *et al.*, « Research Progress of Magnesium Stabilized Aluminum Titanate and New Application of It in Pigment », *J. Mod. Phys.*, vol. 11, n° 11, Art. n° 11, nov. 2020, doi: 10.4236/jmp.2020.1111117.
- [170]T. Korim, « Effect of Mg<sup>2+</sup>-and Fe<sup>3+</sup>-ions on formation mechanism of aluminium titanate », *Ceram. Int.*, vol. 35, n° 4, p. 1671-1675, mai 2009, doi: 10.1016/j.ceramint.2008.07.017.





## Réalisation de joint de scellement céramique par projection plasma et caractérisation thermomécanique

---

### Abstract

Ce projet a été soutenu par l'agence Andra dans le cadre du programme « Investissements d'Avenir » organisé en coopération avec l'Agence Nationale de la Recherche (ANR). Le but de cette étude, est de sceller par projection plasma un surconteneur en aluminosilicate qui contiendra un conteneur primaire avec des déchets radioactifs. Avant ce projet la composition du récipient en céramique a été optimisée avec 72 % en masse d'alumine pour produire un démonstrateur (à échelle 1/2 (hauteur 60 cm diamètre 33 cm) excepté pour l'épaisseur de la paroi (4 cm)), référencé P72. Au début de ce projet, un défaut majeur à l'intérieur de la pièce frittée a conduit à l'impossibilité de procéder au soudage. Une autre composition a été choisie, plus facile à mettre en forme mais avec des propriétés mécaniques inférieures. Celle-ci comporte 50 % en masse d'alumine, et est référencée B50.

Dans un premier temps, l'effet du chauffage par la torche à plasma du massif céramique simulant le surconteneur P72 (72% en masse d'alumine) a été investigué et optimisé. Dans le même temps, 4 revêtements épais à base d'alumine ont été obtenus par projection plasma, avec une forme de joint de scellement, comme candidats possibles pour le matériau de scellement. Ces revêtements sont les suivants : aluminosilicate PP48 (48% en masse d'alumine) et PP72 (72% en masse d'alumine), alumine-verre sodocalcique PPAV (85% en masse d'alumine) et alumine-titane PPAT (87% en masse d'alumine). Les échantillons (frittés B50 avec 50% en masse d'alumine, P72 et dépôts) ont été analysés en termes de composition chimique (par XRD et XRF) et microstructure (porosité et masse volumique par MEB, principe d'Archimède et pycnométrie hélium). Les frittés et les dépôts ont ensuite été caractérisés thermo-mécaniquement. Sous charge à température ambiante, des essais de flexion 4 points couplés à un suivi d'émission acoustique ont été conduits afin de mieux comprendre et interpréter les changements microstructuraux intervenant lors du chargement. A haute température, des mesures dilatométriques, d'échographie ultrasonore et d'émission acoustique ont été réalisées, afin de caractériser et mieux comprendre les évolutions microstructurales des matériaux soumis à des contraintes thermiques.

Ces analyses ont été réalisées à la fois sur les massifs et sur les revêtements afin de déterminer la compatibilité entre eux et de prédire éventuellement leur comportement lors de la procédure de scellement et sous sollicitation mécanique. Le massif P72 a surpassé le B50 en propriétés mécaniques car ce dernier présentait des fissures intrinsèques causées par la transition du quartz à 573°C. Dans le même temps, le revêtement PPAT présentait la résistance mécanique la plus élevée de tous les revêtements ; cependant, les fissures intrinsèques causées par la dilatation thermique anisotrope du titanate d'aluminium réduisent son potentiel en tant que candidat possible pour un scellement.

---

Mots-clés : Emission Acoustique, projection plasma, céramique, propriétés thermomécaniques

**Realization of ceramic sealing joint by plasma spraying and thermomechanical characterization**

---



This project was supported by Andra under the "Investments for the Future Programme" ("Investissement d'Avenir") organized in cooperation with the French National Research Agency (ANR). The aim of this study, was to seal an aluminosilicate overcontainer that will contain a primary container with radioactive waste through means of plasma spray. Before this project the composition of the ceramic container has been optimized with 72 % in mass of alumina to produce a demonstrator (half size (Height 60 cm Diameter 33 cm) excepted for the thickness of the wall (4 cm)), referenced P72. Unfortunately, at the beginning of this project, major defect inside the sintered part has led to the impossibility to proceed to the welding. Another composition was selected, easier to cast but with lower mechanical properties with 50 % in mass of alumina, referenced B50. Firstly, the effect of the heating by plasma torch of the ceramic massive simulating the overcontainer P72 (72% in mass of alumina) is envisaged. At the same time 4 alumina-based thick coatings, with shape close to weld join, were obtained by plasma spray as possible candidates for sealing material. These coatings are as follows: aluminosilicate PP48 (48% in mass of alumina), PP72 (72% in mass of alumina) alumina-soda-lime glass PPAV (85% in mass of alumina) and alumina-titania PPAT (87% in mass of alumina). The chemical compositions (by XRD and XRF) and microstructures (SEM, porosity by Archimede's principle and helium pycnometry) of two aluminosilicate sintered bodies B50 (50% in mass of alumina) and P72 (72% in mass of alumina) as well as of the coatings were investigated. Both the massive pieces and the coatings were further characterized thermomechanically. Under load at room temperature, 4-points bending test coupled with acoustic emission monitoring were conducted to well understand and interpret the microstructural changes occurring during loading. At high temperature, dilatometric, ultrasonic echography and acoustic emission measurements were carried out, to characterize and understand deeper the microstructural evolutions of materials subjected to thermal stresses.

These analyses were performed on both the sintered samples and the coatings in order to determine the compatibility between them and to possibly predict their behavior during the sealing procedure and under mechanical load. P72 outperformed B50 in mechanical properties as the latter presented intrinsic cracks caused by the quartz transition at 573°C. At the same time PPAT coating presented the highest mechanical strength of all the coatings; however, the intrinsic cracks caused by the anisotropic thermal expansion of aluminum titanite reduced its potential as a possible candidate for a sealing material.

---

Keywords : Acoustic Emission, plasma spraying, Ceramic, thermomechanical properties

