



**HAL**  
open science

# Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircone pour applications à haute température

Angeline Poulon-Quintin

► **To cite this version:**

Angeline Poulon-Quintin. Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques alumine-zircone pour applications à haute température. Mécanique [physics.med-ph]. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2002. Français. NNT: . tel-00005694

**HAL Id: tel-00005694**

**<https://pastel.hal.science/tel-00005694>**

Submitted on 5 Apr 2004

**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.



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au centre des Matériaux Pierre-Marie Fourt de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, sous la direction de Marie-hélène BERGER et d'Anthony BUNSELL. Je les remercie chaleureusement de m'avoir accueillie au sein de leur groupe et de m'avoir « toutes ces années » accordé leur confiance. Aborder en leur compagnie le vaste sujet que sont les fibres céramiques, a été un réel plaisir.

Merci à Anthony d'être toujours resté à mon écoute et de m'avoir toujours soutenue. Je lui suis aussi extrêmement reconnaissante pour sa patience et l'humour dont il a su faire preuve à mon égard afin que je me surpasse en anglais.

Merci aussi à Marie-hélène pour sa disponibilité et ses conseils précieux. Toujours à l'écoute, elle a su être à la fois une directrice de thèse, une collègue et une amie.

Je remercie les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail, plus particulièrement Mr Mocellin pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury et Me Guigon et Mr Fantozzi pour avoir accepté la charge de rapporteurs. Merci aussi à Mike Lewis d'avoir pu se joindre à nous.

Je remercie aussi Loïc Naze pour sa grande disponibilité et sa « rapidité d'apparition » au MET lors de mes appels au secours...

Je remercie vivement Liliane Millereaux pour sa patience et sa disponibilité.

Merci à Jean-christophe Teisseidre et Yves Favry. Leur expérience, leur assistance ainsi que leur efficacité m'ont été d'un grand secours. Merci aussi à Daniel Patchoutinsky pour son intervention aux RX.

Un grand merci à François Grillon qui a su se rendre disponible pour me former en EBSD et pour explorer avec moi les « joies » du duo céramiques-EBSD.

Je tiens aussi à remercier Anne-Françoise Gourgues et Michel Boussuges pour le temps précieux qu'ils m'ont consacré à plusieurs reprises.

Je souhaite exprimer toute ma sympathie à mes collègues du contrat BRITE plus particulièrement à Cengiz, Andrew et Inigo que je remercie vivement pour leur collaboration.

Merci aussi à Dave Wilson (3M) pour ses interventions très enrichissantes.

Enfin, je souhaite remercier l'ensemble des membres du laboratoire pour leur accueil. Certains de par leur bonne humeur (Alain, Joseph, Jean-Dominique...), d'autres de par leur sourire et leur sympathie (Christophe, Yann, Maria, Nicole, Saro...), j'en oublie bien d'autres, ont contribué à faire que cette expérience soit enrichissante et très agréable.

Parmi mes collègues thésards, je tiens à remercier tout particulièrement Frédérique et Caroline pour leur soutien moral mais surtout pour leur sincère amitié et tous les bons moments passés avec elles.

Amis, parents, encore merci de m'avoir soutenue au cours de ces années. Enfin un grand merci à Laurent et Oscar...

# **INTRODUCTION**

Les besoins de matériaux structuraux capables d'opérer au delà des températures limites d'utilisation des alliages métalliques avancés, sont à la base de nombreux travaux de recherche sur les composites à matrice céramique (CMC), renforcés par des fibres céramiques. Les applications envisagées pour ces matériaux sont les turbines à gaz, les échangeurs de chaleur, les compresseurs et les premiers murs de retenue des réacteurs de fusion. Toutes nécessitent une très bonne résistance aux sollicitations mécaniques à haute température, à la fois sous atmosphère oxydante et corrosive. C'est pourquoi, beaucoup d'espoirs sont mis sur les CMC car ils doivent pouvoir combiner résistances thermomécanique et thermochimique. Toutes ces pièces sont de formes complexes et nécessitent des procédés de fabrication adaptés, compatibles avec l'élaboration des CMC.

De plus, un enjeu économique et écologique important existe. En effet, atteindre de plus hautes températures d'utilisation (actuellement limitée à 1100°C pour les turbines à gaz en superalliages à base nickel, par exemple), sans dégradation du matériau ni diminution importante de sa durée de vie, devrait considérablement accroître le rendement des systèmes précédents. La température de fonctionnement visée est de 1400°C.

Dans cette étude, on choisira un système oxyde plus stable sous atmosphère oxydante que les composés à base de SiC ou de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et on se limitera au cas du système : alumine/zircone.

Le choix de l'alumine- $\alpha$  poly-cristalline se justifie par ses propriétés réfractaires. Cependant, ce type de système malgré sa bonne résistance à l'oxydation, voit ses propriétés mécaniques (contrainte à la rupture et propriétés en fluage) fortement chuter dès 1000°C et montre un comportement superplastique à plus haute température. L'idée lorsqu'on ajoute de la zircone à ce système, est de faire face à la fois aux exigences de stabilité mécanique à température ambiante comme à haute température et à celles de stabilité chimique comme microstructurale (surtout en fluage). C'est pourquoi les chercheurs ont voulu développer des microstructures destinées à renforcer l'alumine à température ambiante (par dissipation de l'énergie de rupture) et à bloquer le glissement des joints de grains, responsable de la mauvaise tenue du système alumine- $\alpha$  pure poly-cristalline isotrope monophasée en fluage. Pour ce faire, une seconde phase (la zircone dans notre cas) est ajoutée conduisant ainsi à des matériaux poly-cristallins oxydes biphasés.

Plusieurs solutions s'offrent à nous quant à la répartition de cette seconde phase. La première idée, une distribution homogène de la seconde phase au sein de la première permet à la fois un renfort par transformation de phase et/ou déflexion des fissures ainsi que le blocage du mouvement des joints de grains à haute température. Cette solution semble bien adaptée au cas des fibres (cf. la fibre PRD-166 de Dupont, système alumine/zircone [LAV, 95]) même si on est limité à la fois par la taille de grain à employer et par le diamètre final de la fibre car pour pouvoir être tissée dans les CMC, la fibre doit rester flexible. L'autre idée est la création d'un CMC in situ composé d'une structure lamellaire et biphasée destinée à favoriser la bifurcation des fissures et à bloquer le mouvement des dislocations dans chaque phase ce qui impose une largeur de ces phases inférieure au micron [KEL, 96]. Dans ce

cas aussi, on est limité quant à la taille finale du matériau (multicouches ou filaments de plusieurs centaines de microns de diamètre dans le cas des eutectiques obtenus par solidification dirigée). Mais, c'est surtout la mise en forme du matériau final qui pose problème.

On s'est donc concentré sur deux systèmes différents, tous deux basés sur une composition alumine/zircone: une fibre de microstructure isotrope et un matériau massif de microstructure fortement orientée. La fibre longue biphasée est une fibre Nextel 650 développée par la société 3M, présentant une microstructure composée d'une distribution homogène de grains de zircone au sein d'une matrice d'alumine- $\alpha$  et possédant un diamètre fin permettant une bonne flexibilité. Connaissant les problèmes de coût, la difficulté de fabriquer des fibres capables de résister à haute température et sous atmosphère oxydante, ainsi que les problèmes de contrôle des interfaces fibre-matrice dans les CMC, on s'est intéressé au développement d'un nouveau type de composite à structure alignée in-situ obtenu à partir d'un procédé de co-extrusion de différents précurseurs (Contrat européen BRITE). L'avantage de ce type d'extrusion réside dans la possibilité de mise en forme du matériau qualifié de massif avant frittage.

Les deux premiers chapitres sont consacrés à la connaissance à la fois des systèmes alumine- $\alpha$ , zircone et alumine/zircone ainsi qu'à la présentation des moyens de caractérisation et des techniques expérimentales utilisées, particulièrement celles spécifiques à chacune des dimensions de ces matériaux (dizaine de microns pour la fibre et quelques millimètres pour le composite).

Le chapitre suivant décrit le comportement mécanique de la fibre Nextel 650 à partir de l'évolution de sa microstructure. Un soin particulier est apporté à la compréhension des mécanismes intervenant à haute température.

Le quatrième chapitre présente à la fois la mise au point du matériau biphasé, la compréhension de sa microstructure finale et de ses propriétés mécaniques (à température ambiante et à haute température) en lien avec sa microstructure.

Suit un chapitre destiné à apporter quelques éléments de réponse aux problèmes rencontrés lors de cette étude et à la conception de ce que pourrait être une microstructure idéale pour le système alumine/zircone.

Enfin, nous concluons quant à l'apport de cette étude et aux perspectives qu'elle ouvre d'un point de vue scientifique (le système alumine/zircone) et industriel (les applications).

# **CHAPITRE A**

<b>I. Obtention de l'alumine-<math>\alpha</math>.</b>	<b>2</b>
<b>1. Présentation de l'alumine.</b>	<b>2</b>
<b>2. Le procédé sol-gel.</b>	<b>3</b>
2.1. Présentation des sols-gels	3
2.2. La boehmite	5
2.2.1. Le passage de la boehmite à l'alumine- $\alpha$	5
2.2.2. L'effet de quelques additifs ou le passage de la phase $\gamma$ à la phase $\alpha$	7
2.3. Le procédé sol/gel et les fibres céramiques	11
<b>II. Propriétés mécaniques de l'alumine à haute température.</b>	<b>13</b>
<b>1. Alumine dopée par les terres rares.</b>	<b>14</b>
<b>2. Alumine dopée par MgO.</b>	<b>16</b>
<b>3. Alumine dopée par les métaux de transition.</b>	<b>17</b>
<b>III. Le système zircon : Avantages et inconvénients.</b>	<b>20</b>
<b>1. La microstructure de la zircon.</b>	<b>20</b>
1.1. Structure de la zircon	20
1.2. La stabilisation de la zircon	22
1.3. Effet d'une dispersion de particules de seconde phase alumine- $\alpha$ sur la microstructure de la zircon	24
<b>2. Les propriétés mécaniques.</b>	<b>25</b>
2.1. A température ambiante	25
2.2. A haute température	26
2.2.1. L'alumine comme dopant	26
2.2.2. D'autres dopants	27
2.2.3. L'alumine comme seconde phase	28
<b>IV. L'alumine renforcée par la zircon.</b>	<b>29</b>
<b>1. L'alumine dopée par la zircon.</b>	<b>29</b>
1.1. Microstructure	29
1.2. Propriétés en fluage	30
<b>2. La zircon comme seconde phase.</b>	<b>31</b>
2.1. Conséquences sur la microstructure	32
2.2. Conséquences sur les propriétés mécaniques à température ambiante	35
2.3. Influence sur les propriétés mécaniques à haute température	37
<b>V. Tableau récapitulatif.</b>	<b>42</b>



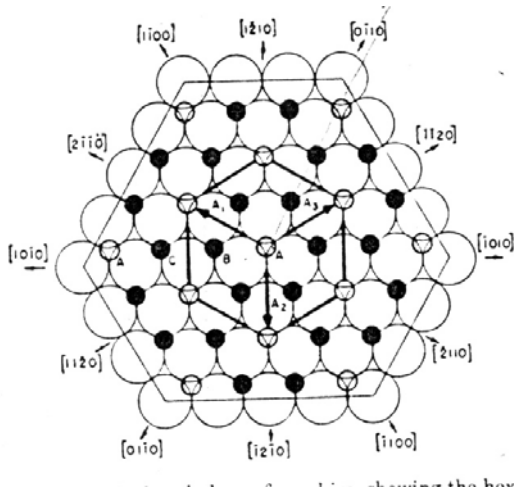
## I. Obtention de l'alumine- $\alpha$ .

L'alumine est une céramique oxyde qui peut être utilisée sous sa forme mono- ou poly-cristalline. Pour les applications industrielles ou pour les fibres, la production de mono-cristaux revient trop chère et coûte aussi en temps. On s'intéressera donc à la forme polycristalline.

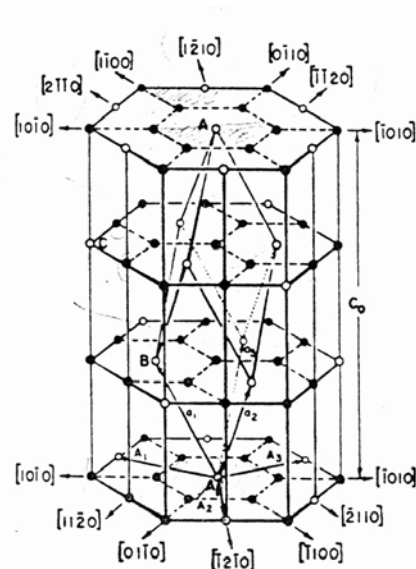
### 1. Présentation de l'alumine.

Il existe une seule phase stable de l'oxyde d'aluminium : l'alumine- $\alpha$ . Cette alumine appartient au groupe d'espace  $R\bar{3}c$  (ou encore  $D_{3d}^6$ , International Tables for X-ray crystallography, Vol I, 1972) car elle cristallise dans le système rhomboédrique dont elle possède la symétrie maximale du réseau. Toutefois, on décrit souvent la maille primitive grâce à une maille hexagonale et en introduisant les indices de Miller-Bravais hexagonaux. Sa structure est décrite comme ayant des anions  $O^{2-}$  arrangés de manière hexagonale compacte avec des cations  $Al^{3+}$  occupant les  $2/3$  des sites octaédriques (Figure A-I-1 et Figure A-I-2, [LEE, 85]). Les sites vides de la sous structure de cations, sont utilisés pour définir les sommets de la maille unitaire. Les paramètres de cette cellule hexagonale unitaire sont :  $a_0=4,7589\text{\AA}$ ,  $c_0=12,951\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^\circ$  et  $\gamma=120^\circ$ .

Le Tableau A-I-1 résume quelques propriétés physiques et mécaniques de l'alumine- $\alpha$  [CAHN, 94].



**Figure A-I-1** Représentation du plan basal de l'alumine- $\alpha$  (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits cercles vides) et de ses directions cristallographiques principales [LEE, 85].



**Figure A-I-2** Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- $\alpha$  (vecteurs de base  $a_i$ ) et de la maille hexagonale (vecteurs de base  $A_i$ ) [LEE, 85].

La stabilité chimique et la résistance à l'oxydation sont des critères importants pour la sélection de matériaux travaillant sous air à des températures comprises entre 1000 et 1500°C. Comme toutes les

céramiques oxydes, l'alumine- $\alpha$  offre une excellente résistance à l'oxydation mais en présence de silice (même en petite quantité), sa sensibilité vis à vis des impuretés et plus particulièrement des alcalins, limite son utilisation. Avant de regarder ses propriétés à haute température et les problèmes liés à la présence d'impuretés particulièrement pendant le fluage, intéressons-nous aux modes d'obtention de l'alumine- $\alpha$ .

<b>Température de fusion</b>	2053°
<b>Conductivité thermique</b>	35W/m.K
<b>Coefficient de dilatation thermique (25-1000°C)</b>	7.8-8,1x10 <sup>-6</sup>
<b>Densité</b>	3,97g/cm <sup>3</sup>
<b>Module d'Young</b>	380-410GPa
<b>Ténacité</b>	4MPa√m

**Tableau A-I-1 Quelques propriétés de l'alumine- $\alpha$  poly-cristalline (>99.9%).**

## **2. Le procédé sol-gel.**

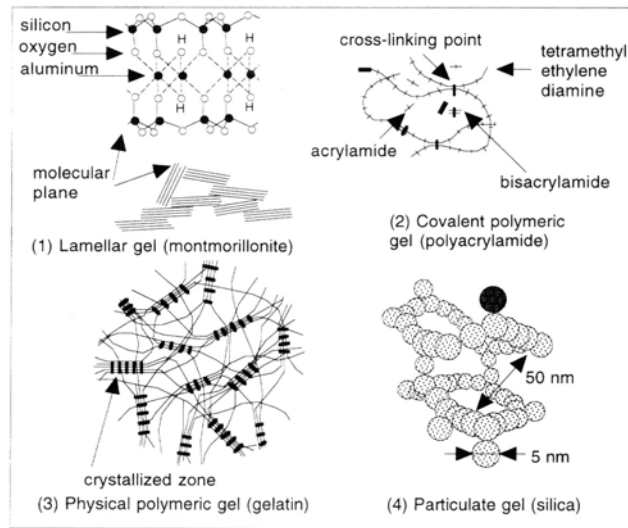
Lorsqu'on parle de procédé de production pour les céramiques, on pense aux procédés basés sur le frittage de poudres céramiques. Aujourd'hui bien maîtrisé, ce procédé permet d'obtenir des céramiques plus ou moins denses, présentant la microstructure désirée mais on est limité en taille de grains finale (>0,1 $\mu$ m). Avec des fibres oxydes d'un diamètre proche de 10 $\mu$ m par exemple, ces procédés classiques ne peuvent plus être utilisés. D'autre part, le filage d'une solution liquide de composition désirée comme pour les fibres de verre, n'est pas applicable en raison des hautes températures de fusion des matériaux. C'est pourquoi, on utilise des sols précurseurs (minéraux dans notre étude) qui une fois filés subiront une pyrolyse de manière à obtenir une fibre céramique. C'est le principe du procédé sol-gel.

Longuement utilisé comme une alternative au procédé classique d'obtention de céramique, il permet de diminuer les températures de densification des matériaux et l'échelle de la microstructure. Grâce à des traitements par pyrolyse pendant des durées plus courtes et à des températures plus faibles que celles classiquement utilisées pour fritter, les tailles de grains et de défauts sont contrôlées et diminuées conduisant ainsi à une meilleure homogénéité du matériau final ce qui se traduit par de meilleures propriétés mécaniques à température ambiante.

### **2.1. Présentation des sols-gels**

Le terme sol définit toutes les dispersions de particules colloïdales ou de molécules organiques dans un solvant. Un gel est un matériau de comportement élastique obtenu par modification ou évaporation du solvant présent dans les sols, conduisant à la formation d'un réseau continu. Flory [FLO, 74] à proposé de classer ces gels en 4 catégories (Figure A-I-3, [PIE, 91]): les gels lamellaires, les gels polymériques covalents (plutôt en chimie organique), les gels polymériques fabriqués par cristallisation de chaînes polymériques dans des zones localisées puis la dernière catégorie, les gels colloïdaux dans lesquels des particules denses de colloïdes de diverses tailles sont liées les unes aux

autres de manière à former un réseau tridimensionnel très poreux. C'est à cette dernière catégorie que l'on va s'intéresser.



**Figure A-I-3 les gels d'après la classification de Flory: (1) lamellaires, (2) polymériques covalents, (3) gélatineux et (4) colloïdaux [PIE, 91].**

Pour nous, un gel colloïdal sera constitué de deux phases au sens thermodynamique, c'est-à-dire une phase solide (dans le réseau 3D) et une phase liquide. A ce stade, le pH de la solution pour des particules colloïdales sphériques est très important car intervenant sur les interactions électrostatiques, il modifie la structure poreuse du réseau 3D et par conséquent la rhéologie du gel. En effet, une concentration  $C$  d'un électrolyte peut être ajoutée à la suspension colloïdale. Si  $C$  est inférieur à  $C_c$  la concentration critique de coagulation, les particules s'arrangent aléatoirement et la distance moyenne entre les « nœuds » dans la structure 3D est petite. Si  $C_g < C < C_c$ , avec  $C_g$  la concentration critique de gelation, le gel est formé. Pour  $C < C_g$ , il n'y a pas formation de gel et les particules restent dispersées. Plus  $C$  est proche de  $C_g$  et plus la distance moyenne entre les « nœuds » augmente. De manière plus générale, on peut dire que la structure de « l'armature » 3D dépend de tous les paramètres de la chimie du sol-gel tels que le pH, la quantité d'eau utilisée pour l'hydrolyse, la présence d'un acide ou d'une base, la dilution des réactifs et la nature du solvant. On pourrait faire une liste de toutes les possibilités offertes par cette technique pour obtenir de l'alumine- $\alpha$  mais on se limitera à 2 cas : celui des sols-gels à base de boehmite en milieu acide (Chapitre D) et celui plus particulier aux fibres oxydes à base alumine, les solutions de sels d'aluminium en milieu basique (Chapitre C).

Toutefois, dans les deux cas, ce procédé basé sur les sols-gels permet de sélectionner des matériaux précurseurs purs limitant ainsi la présence d'impuretés dans le produit final. Cela permet aussi un meilleur contrôle des microstructures depuis la synthèse du sol jusqu'à l'obtention de la céramique finale tout en laissant un large choix de la composition chimique initiale. Cela autorise l'addition de matériaux divers dans le but de contrôler les propriétés futures de la céramique ainsi fabriquée.

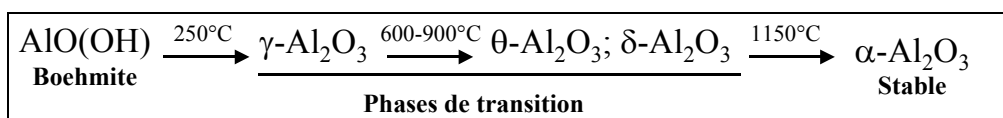
## 2.2. La boehmite

### 2.2.1. Le passage de la boehmite à l'alumine- $\alpha$

Les gels colloïdaux obtenus à partir d'alkoxydes d'aluminium sont formés en milieu acide et sont composés de particules de boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$ . Par exemple, le sol commercial de  $\text{AlO}(\text{OH})$  colloïdale, le AL20 (Nyacol products, Inc., Ashland, MA) comprend une suspension de pH proche de 4 à laquelle sont ajoutées des particules d'alumine- $\alpha$  de 50 nm de diamètre moyen (20 % en poids). Le fabricant donne aussi un pourcentage en poids pour les impuretés présentes de: 0,03 pour  $\text{SiO}_2$ , 0,0004 pour  $\text{Na}_2\text{O}$  et 0,0006 pour  $\text{CaO}$  garantissant ainsi un sol presque pur.

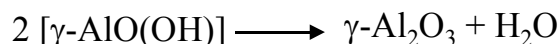
En général, un gel traité thermiquement se transforme en une phase solide plus stable. Cette évolution implique des modifications chimiques, des transformations cristallographiques de la matière solide et une réorganisation du réseau du solide ainsi que de la géométrie des porosités. La formation de phases métastables peut avoir lieu (phase cristalline de transition ou phase vitreuse) avant la cristallisation de la phase thermodynamiquement la plus stable.

En ce qui concerne la boehmite, les phases de transitions formées lors du chauffage sont généralement les suivantes :



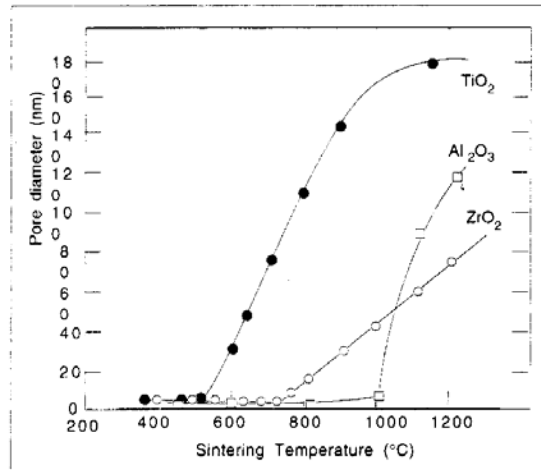
Les densités des aluminés de transition (3.67, 3.58 et 3.65  $\text{g}/\text{cm}^3$  resp. pour  $\gamma$ ,  $\theta$  et  $\delta$ ) et de la boehmite (3.07  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) sont inférieures à celle de l'alumine- $\alpha$  (3.99  $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Pendant la 1<sup>ère</sup> étape, lors de la formation de l'alumine de transition  $\gamma$ , il y a déshydratation de la boehmite ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) par combinaison des groupes OH à la surface de chaque couche atomique suivant la réaction ci-dessous:



Cette déshydratation de la boehmite est topotactique, c'est-à-dire que la structure du cristal se transforme sans destruction de la morphologie du cristal d'origine. Les deux autres aluminés de transition ( $\theta$  et  $\delta$ ) sont obtenues par réorganisation des cations et sont très similaires en structure. Elles sont aussi toutes deux, obtenues de manière topotactique mais avec des changements dans la structure de la porosité de manière à accommoder la densification.

En ce qui concerne la porosité, la perte d'eau de la 1<sup>ère</sup> étape du procédé d'obtention d'alumine- $\alpha$  a pour conséquence la striction du matériau. Le départ de ces feuillets d'eau laisse une porosité finement divisée. Petit à petit ces pores sont absorbés par de plus gros.



**Figure A-I-4 Diamètre des porosités en fonction des températures de frittage pour des membranes céramiques base sol-gel [PIE, 97].**

Cependant, la structure d'une céramique obtenue à partir d'un sol-gel dépend de la nature du cation dans le réseau solide. La Figure A-I-4 [PIE, 97] montre l'évolution de la taille de la porosité pour différents « matériaux sol-gel » (TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [BHA, 91]) en fonction de la température de frittage du matériau. La dimension des porosités reste très faible jusqu'à une certaine température de traitement thermique dépendant du matériau.

En ce qui concerne la phase stable d'alumine- $\alpha$ , dès que la nucléation devient possible, les grains d'alumine- $\alpha$  grossissent rapidement au détriment de la population initiale de cristallites d'alumines  $\theta$ , ce qui a pour conséquence un réseau de pores emprisonnés à l'intérieur de chaque grain d'alumine- $\alpha$ . Si en plus les alumines de transition proviennent de gels de boehmite, alors les pores sont aussi larges que les grains et sont incapables de stopper la migration des joints de grains quand l'alumine- $\alpha$  est formée vers 1100°C. Donc, après la transformation totale du gel en alumine- $\alpha$ , la microstructure du matériau consiste en un réseau vermiculaire dans lequel la porosité comme la phase solide sont continues et avec des réseaux de pores de la même taille que les grains d'alumine- $\alpha$ . C'est pourquoi un grand nombre de chercheurs ont travaillé sur le problème de densification du matériau toujours en utilisant de « faibles » températures de frittage. Pour ce fait, ils ont essayé d'influencer la transformation en alumine- $\alpha$ .

D'après la littérature, l'alumine- $\alpha$  ne se forme pas avant que la phase de transition du précurseur atteigne une certaine taille. Iler [ILE, 61] avait aussi trouvé que la phase  $\alpha$  avait tendance à croître presque immédiatement après nucléation et que certains petits grains d'alumine- $\alpha$  étaient entourés par une phase d'apparence vitreuse. Pour lui, cela était lié à l'existence entre 2 cristaux de même composition mais de structures différentes, de quelque chose d'identique à un liquide eutectique comme cela se passe pour la silice pure. D'autres personnes comme Hirayama [HIRA, 87] ont étudié les caractéristiques à hautes températures d'alumines de transition ultra-fines. Ils ont trouvé que pour ces petites particules (<100nm), la transformation en alumine- $\alpha$  a lieu à 1335°C au lieu de 1000°C

habituellement. Il a aussi montré que pour les aluminés de transitions, le changement de taille des particules n'est pas significatif comparé à celui de la phase  $\alpha$  qui une fois nucléée peut atteindre jusqu'à 10 fois sa taille initiale rapidement. Ceci semblerait montrer que pour maintenir une petite taille de grain dans le matériau final, les aluminés de transition qui croissent plus lentement sont plus adaptées que les germes d'alumine- $\alpha$ .

### 2.2.2. L'effet de quelques additifs ou le passage de la phase $\gamma$ à la phase $\alpha$

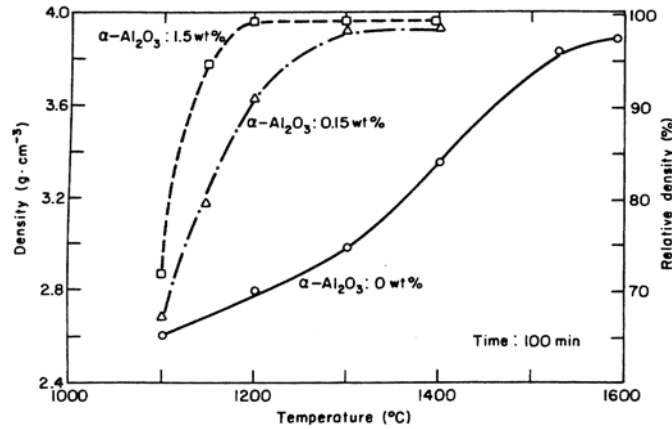
Le but des ajouts est tout d'abord d'éviter les croissances rapides des grains d'alumine- $\alpha$  puis de contrôler la porosité afin d'augmenter la densité du matériau. La première idée a été d'essayer de diminuer la température de la transition à l'alumine- $\alpha$ . Par exemple, Wakao et Hikimo [WAK, 62] ont ajouté différents oxydes jusqu'à 10% en poids à une alumine- $\gamma$  dérivée d'un sulfate d'alumine. La température pour la transition  $\theta$  à  $\alpha$  de l'alumine était diminuée dans tous les cas même jusqu'à 1050°C dans le cas d'ajouts de CuO et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cependant, aucune information sur la taille des particules ajoutées, le développement de la microstructure ou la densification n'était reportée dans cet article. Bye et Simpkin (BYE, 74) ont ajouté des oxydes de chrome et de fer à une poudre d'alumine- $\gamma$  via une technique en solution. Ils montrèrent que la température de transformation était diminuée jusqu'à 1100°C avec seulement 2% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et jusqu'à 995°C avec 5% mais que les ajouts de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étaient sans effet. Toutefois, ils ne fournissent pas eux non plus d'informations sur la nature des solutions de particules de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ni sur l'évolution de la microstructure. Dynys et Halloran [DYN, 82] ont ajouté à de la boehmite dérivée d'un aluminium sec-butoxyde (Al(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>), l'équivalent de 0,4% en poids de MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilisant des sels solubles dans l'eau. Ils ont montré que les ajouts de MgO et Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> n'ont aucun effet sur cette transformation mais que Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> accélère la cinétique de transformation. Ils ont aussi étudié les effets du « ball mixing » sur l'assemblage des particules lors de la transformations  $\theta$ - $\alpha$ . La fréquence de nucléation est augmentée du 10<sup>8</sup> à 10<sup>12</sup> cm<sup>-3</sup> après broyage mécanique en poudre d'alumine- $\gamma$  et surtout les colonies d'alumine- $\alpha$  sont plus petites. De plus, ils ont montré que la compaction de la poudre l'alumine- $\gamma$  avant la transformation augmente sa cinétique de croissance.

De manière générale, la présence de particules d'aluminés  $\alpha$  ou  $\gamma$  affecte énormément le procédé de transformation de la boehmite à l'alumine- $\alpha$ .

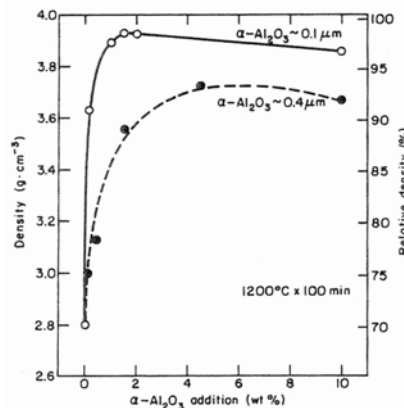
- *Ajouts d'alumine- $\alpha$*

Kumagai et Messin [KUM,85] ont ajouté à une solution de 20% en poids de boehmite (dans de l'eau, pH=2,5) des particules d'alumine- $\alpha$  ( $d_{0,5}=0,1\mu\text{m}$ ) en quantités allant de 0,1 à 10% en poids. Ils ont montré que seulement de petites quantités d'ajout (dès 1,5% en poids) suffisent pour accélérer la transformation de l'alumine  $\theta$  en  $\alpha$ . Ils ont de plus suggéré que la cinétique de transformation

correspond au mélange de deux étapes, la 1<sup>ère</sup> résultant d'une nucléation contrôlée et d'une croissance tandis que la 2<sup>nd</sup> et dernière étape de transformation consiste en un processus de croissance similaire à celui observé dans les échantillons sans ajout de poudres.



**Figure A-I-5** Densité des matériaux alumine obtenus à base de gels avec différents ajouts de poudre d'alumine- $\alpha$  en fonction de la température de frittage (100 minutes) [KUM, 85].



**Figure A-I-6** Densité des matériaux alumine obtenus à base de gels avec ajouts de poudre d'alumine- $\alpha$  de différentes tailles en fonction de la température de frittage (100 minutes) [KUM, 85].

Toutefois, les résultats les plus importants sont au sujet de la densification. Plus les particules ajoutées sont nombreuses (Figure A-I-5) ou petites (Figure A-I-6) et plus l'effet sur la densification est grand (à lieu plus tôt, densité finale plus élevée, [KUM, 85]). Il est aussi important de considérer que outre les ajouts d'alumine- $\alpha$ , la solution de départ contenait que 0,2% de TiO<sub>2</sub>, connu pour augmenter la diffusion ionique dans l'alumine.

- *Ajouts de MgO*

Bien que l'ajout de poudre MgO dans les sols de boehmite montre qu'il est possible de contrôler le développement de la microstructure et le comportement lors de la densification, revenons sur l'effet d'un dopage à la magnésie. Radonjic et Nikolic [RAD, 99] ont montré qu'un tel dopage a un rôle important pour le frittage d'un sol-gel de boehmite puisqu'il accroît le taux de densification de l'alumine et en général augmente le taux de frittage ainsi que la croissance des grains tout en

supprimant la croissance de grain anormale. Comme l'effet d'ajouts de magnésie dans un sol-gel d'alumine est plutôt difficile à élucider et sujet à controverse à cause des transformations complexes pour passer de la boehmite à l'alumine- $\alpha$ , ils ont donc étudié différents sols de boehmite avec des ajouts d'alumine- $\alpha$  (2 à 4% en poids) et de  $Mg(NO_3)_2$  en solution aqueuse juste avant le processus de gélification. L'ajout de magnésie baisse légèrement la température de transformation de phase ( $\theta$ - $\alpha$ ), augmente le taux de formation et réduit la taille des grains d'alumine- $\alpha$ . De plus, le taux de densification est augmenté. Une augmentation de la quantité de magnésie ajoutée, diminue la taille des grains d'alumine ce qui laisserait penser que la magnésie retarde de taux de croissance de grain de l'alumine.

D'autres types d'ajouts peuvent être faits comme ceux de poudre nanométrique de SiC (20-30nm) ajoutée au sol avant gélification (5% en volume). Cette incorporation conduit à une stabilisation thermique des alumines de transition ce qui peut s'expliquer sur la base d'une limitation des processus diffusionnels associés à la germination-croissance de l'alumine- $\alpha$  et qui a pour conséquence une augmentation de la température nécessaire pour former le corindon [ALM, 95]. Des ajouts de  $SiO_2$  peuvent aussi retarder la transformation en alumine- $\alpha$  et aider à la densification des alumines de transition par formation d'une seconde phase mullite vers 1200°C.

- *Ajouts responsables d'une croissance anormale de grains*

Attardons-nous sur l'origine de la croissance anormale des grains d'alumine- $\alpha$  et de la formation de grains en plaquettes équiaxes ou allongés observés lors de dopages avec MgO, CaO,  $SiO_2$  ou CaO +  $TiO_2$ . Song et Coble [SON, 90] ont réalisés de tels dopages à hauteur de 0.25% molaires. Les grains en plaquettes ayant subis une croissance anormale sont par définition de taille supérieure à 100 $\mu m$  (rapport longueur/largeur > 5) et ont des joints plans parallèles au grand axe du grain. Ces grains ont été observés pour des joints présentant une phase amorphe (phase liquide lors du frittage) en présence de co-dopages tels  $Na_2O+SiO_2$ ,  $CaO+SiO_2$ ,  $SrO+SiO_2$  et  $BaO+SiO_2$ , satisfaisant tous deux conditions : a) un cation avait une valence inférieure à celle de  $Al^{3+}$  et l'autre une supérieure et b) un cation avait un rayon plus faible et l'autre plus grand que celui de  $Al^{3+}$ . La valence et la taille de l'ion aluminium sont encadrées par celle du calcium et celle du silicium. Song et al. ont mis en évidence un processus de croissance mis en jeu présentant deux caractéristiques importantes : des joints de grains plans et un taux de croissance de grains rapide. C'est parce que ces grands grains se heurtent les uns aux autres dans la matrice de grains où ils sont situés qu'il y a ralentissement de leur croissance puis apparition de joints courbés. C'est pendant la phase de dissolution-reprécipitation qui a lieu aux interfaces lors de la croissance des grains que les dopants jouent un rôle déterminant. Les énergies interfaciales solide/liquide anisotropes ainsi que les coefficients de solubilité différents aux interfaces des grains d'alumine (selon les plans) favorisent la création d'un film liquide le long du plan basal et la diffusion



en phase liquide le long de ces interfaces. La croissance est donc plus lente dans les directions perpendiculaires à ce plan et ces surfaces formées « courbes » (d'un point de vue macroscopique) sont composées à la fois du plan basal et de plans rhomboédriques conduisant ainsi à des facettes au niveau microscopique. On a formation de grains « camembert ». De plus, à l'intérieur de ces grains a été mis en évidence des sous-grains très faiblement désorientés les uns des autres. L'hypothèse avancée pour expliquer l'origine des joints de ces sous-grains, est que les nucléants faiblement désalignés croissent latéralement formant ainsi les joints. La fréquence d'observation de tels sous-joints va de pair avec une augmentation de la quantité de dopants. Toutefois, un dopage MgO+SiO<sub>2</sub> conduit à des grains équiaxes. Les conditions sur le rayon et la valence des co-dopants choisis sont donc des conditions nécessaires mais pas suffisantes pour développer des grains en plaquettes.

- *Ajouts d'oxydes de Fer*

L'effet d'ajout de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α (isomorphe de l'alumine-α) sur le passage alumines de transition-alumine-α et sur la morphologie de croissance de l'alumine-α, a été largement couvert dans la littérature. Jusqu'à 1300°C, Tartaj et Messing [TAR, 97] ont montré que l'ajout de particules d'oxyde de fer à un sol de boehmite est très efficace pour diminuer la température à laquelle a lieu la transformation θ-α de l'alumine, pour éviter le développement d'une structure poreuse vermiculaire et pour permettre une densification complète de la boehmite ce qui se traduit par une microstructure finale à grains fins uniforme. Cependant, de plus hautes températures de frittage et le choix de la valeur de la pression partielle en oxygène (contrôlant le rapport [Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>]) favorisent les croissances anisotropes des grains en plaquettes.

On attribue la formation de ces grains en forme de lattes à la présence de Fe<sup>2+</sup> (responsable de la création de lacunes d'oxygène). Si Fe<sup>2+</sup> est présent, des défauts comme des lacunes d'ion oxygène ou d'aluminium interstitiel, doivent être créés pour conserver la neutralité électrique. Sa ségrégation aux joints de grain de haute énergie non basaux modifie les coefficients de diffusion aux joints de grains ayant pour conséquence une croissance rapide et anisotrope. Un contrôle de la température et des conditions de frittage (comme la pression d'oxygène) permettent d'éviter ces croissances ou d'obtenir une structure bi-modale (2 populations de tailles de grains distinctes).

D'autres comme Tzing [TZI, 99] ont confirmé l'importance de l'environnement en comparant une alumine dopée au fer et frittée sous air (1600°C, 1 heure) avec une alumine de même composition recuite sous di-hydrogène (1600°C, 1 heure, sous atmosphère composée de 5% de H<sub>2</sub> et 95% de N<sub>2</sub>) et ceci pour différentes concentrations d'oxydes de fer (0.8 et 1.7% molaire de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Après recuit, l'échantillon qui a la plus petite taille de grain est celui qui à la fin du frittage avait la plus grande (passage de 8 à 17μm pour 0.8% et de 9.5 à 12.5μm pour 1.7%). Pour lui, cela est lié à la formation de la phase FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et de pores pendant le recuit. Wang [WAN, 80] explique le maintien d'une bonne densité après recuit par la création de cette seconde phase qui affecte les propriétés physiques mais

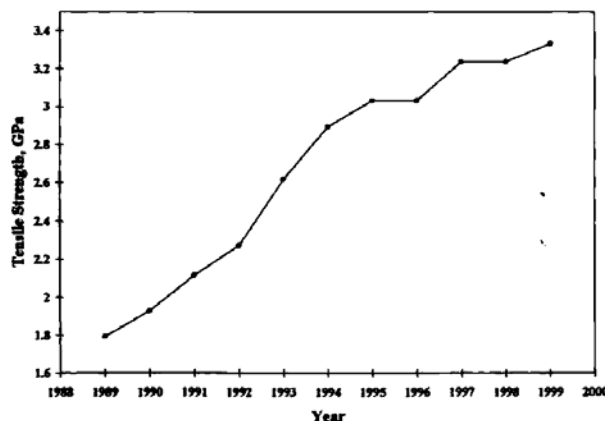
ralentie la croissance des grains. Aucune croissance de grain exagérée n'a été notée dans ses travaux mais la pression d'oxygène utilisée était plus grande que celle de l'étude de Tzing (Resp.  $10^{-11}$  et  $10^{-17}$  atm) et c'est elle qui contrôle la concentration d'ions  $Fe^{2+}$  aux joints (faible  $P_{O_2}$  = augmentation de la concentration de  $Fe^{2+}$ ).

Il existe bien d'autres types ajouts destinés à contrôler la taille de grain et à améliorer les propriétés en fluage, comme les ajouts d'une seconde phase sur lesquels nous reviendrons plus tard.

### 2.3. Le procédé sol/gel et les fibres céramiques

Le procédé sol-gel a été appliqué dans les années 70 à la production de fibres oxydes continues sous forme de filaments de petits diamètres (environ  $10\mu m$ ) pour lesquelles les procédés classiques (compaction et frittage de poudres ou filage d'une solution liquide ayant la composition désirée) sont inapplicables (respectivement: à cause du diamètre désiré, à cause de la température de fusion des matériaux céramiques). La production de fibre oxyde passe par le filage d'une fibre de précurseur ensuite pyrolysée afin d'obtenir la fibre céramique. Chaque étape de fabrication est déterminante pour les propriétés de la fibre obtenue. La 1<sup>ère</sup> fibre commerciale obtenue à partir de sol/gel fut la fibre Nextel 312 de la société 3M de composition chimique en poids de 62%  $Al_2O_3$  + 24%  $SiO_2$  + 14%  $B_2O_3$ . Cette fibre qui est l'une des plus vendue parmi les fibres à base d'alumine, n'est pas stabilisée sous forme d'alumine- $\alpha$  mais constituée d'une phase amorphe boro-alumino-silicatée dans laquelle sont dispersés des monocristaux d'alumines de transition. A cause de la très faible taille de grains que l'on désire obtenir ( $\sim 0,1 \mu m$  pour les grains d'alumine- $\alpha$ ) le contrôle du processus de nucléation pendant la cristallisation est essentiel. C'est pourquoi, on utilise des agents nucléants afin de produire une microstructure uniforme et de haute densité. Le contrôle de la nucléation et de la croissance de l'alumine- $\alpha$  a été réalisé la première fois par Du Pont en 1979 avec la mise au point de la fibre FP.

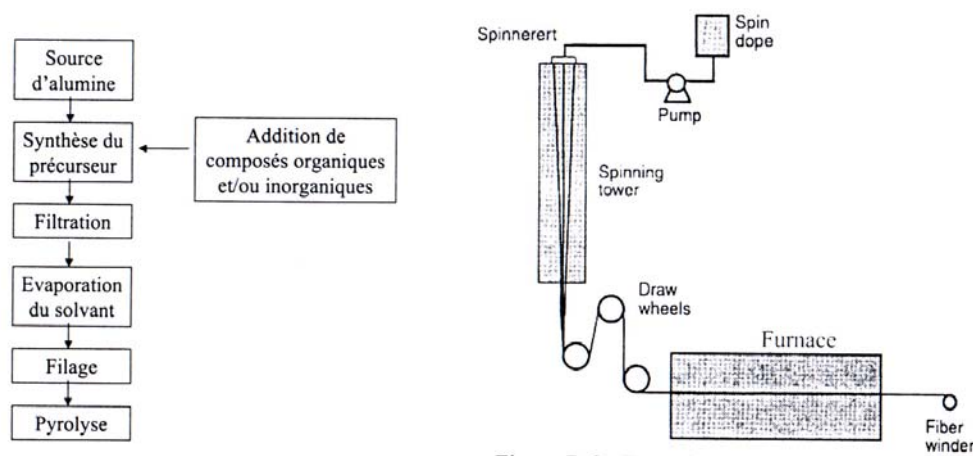
Prenons l'exemple de la Nextel 610 (>99% en poids d'alumine- $\alpha$ ), l'augmentation au fil des années de sa contrainte à la rupture (de 1,8 à 3,3 GPa en 10 ans) est lié au développement constant d'agents de nucléation, aux contrôles et aux soins apportés lors du filage de la fibre ainsi qu'aux choix des traitements thermiques utilisés afin de limiter les défauts pendant la fabrication. (Figure A-I-7, [WIL, 01]).



**Figure A-I-7 Evolution de la contrainte à rupture en tension pour la Nextel 610 [WIL, 01].**

D'un point de vue technologique la fabrication des fibres sol/gel se répartie en cinq étapes:

- i) Sélection des matériaux de base
- ii) Préparation de la solution à filer
- iii) Filage afin d'obtenir une fibre de précurseurs ie. à base de gel
- iv) Séchage et décomposition du gel pour faire une fibre poreuse
- v) Cristallisation et frittage du gel « décomposé » afin de produire une fibre céramique « dure et stable » (Figure A-I-8).



**Figure A-I-8 Présentation des étapes successives de la fabrication de fibres par procédé sol-gel et du système d'extrusion et de séchage des fibres [DEL, 00].**

Le diamètre des filières variant de 50 à 100  $\mu\text{m}$ , un bon contrôle de la viscosité du sol est capital de manière à obtenir une fibre continue de diamètre constant, diamètre également contrôlé par la viscosité du sol gélifié mais aussi par la puissance de la pompe utilisée et par les vitesses relatives des roues d'entraînement. La conversion du précurseur en céramique lors de la pyrolyse reste l'étape la plus délicate. Elle ne doit pas introduire de défauts dans les fibres tout en induisant une perte de masse de 50 à 80 % ainsi qu'un retrait volumique liés à l'élimination de composés volatiles produits de l'oxydation et de la déshydratation tels  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Plus le diamètre des fibres est important, plus cela est délicat (typiquement la limite supérieure est de 20  $\mu\text{m}$ ). Le rapport des vitesses entre le filage et le passage dans le four de pyrolyse est au minimum de 1000.

Les précurseurs de l'alumine utilisés pour les fibres sont des solutions aqueuses de sels d'aluminium basiques comme les chlorures basiques d'aluminium  $\text{Al}(\text{Cl})_n(\text{OH})_{3-n}$  pour les fibres FP (>99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $d_{50}=500\text{nm}$ ) et PRD166 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  + 20% en poids de  $\text{ZrO}_2$ ,  $d_{\text{ZrO}_2}=100\text{nm}$ ,  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}=300\text{nm}$ ) de Du Pont et la plupart des fibres commerciales ou des solutions aqueuses à base de carboxylates

d'aluminium comme  $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOCH})(\text{OOCH}_3)$ , pour les fibres Nextel [BUN, 99]. La microstructure des fibres dépend entièrement de la séquence de transformation du précurseur d'alumine. Lors de la déshydratation du gel, il y a formation de composés amorphes puis cristallisation d'alumines de transition (taille de grain  $< 100\text{nm}$ ). Puis, on a cristallisation de la phase stable l'alumine- $\alpha$  (cf. précédemment). Les sols préparés exclusivement à partir de solutions de sels colloïdaux (sans nucléants et sans ajouts) ne permettent pas la formation de fibres continues. De même que pour les sols de boehmite, on ajoute des germes destinés à contrôler la croissance explosive des grains d'alumine- $\alpha$ . Pour la fibre FP, c'est l'ajout de germes l'alumine- $\alpha$  qui est utilisé. La société 3M contrôle la microstructure des fibres Nextel 610 (pure alumine- $\alpha$ ) et 650 (alumine- $\alpha$  et zircone) par des agents nucléants constitués de particules à base de fer (moins de 1%) qui forment ensuite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  isomorphe de l'alumine- $\alpha$  ou  $\gamma\text{-FeOOH}$  isomorphe de la boehmite. D'après 3M, la microstructure obtenue peut être encore hautement densifiée par un recuit à  $1300^\circ\text{C}$  pendant 10 min environ. D'autres ajouts peuvent être faits dans le but de contrôler la taille des gains, mais aussi les propriétés à hautes températures c'est le cas des ajouts d'une 2<sup>nd</sup> phase comme la Zircone.

## **II. Propriétés mécaniques de l'alumine à haute température.**

Dans la littérature, la déformation des alumines à haute température, a été largement couverte [CAN, 83]. La vitesse de déformation en fluage pour le régime secondaire stationnaire s'écrit :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{ADGb}{kT} \times \left(\frac{b}{d}\right)^m \times \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \quad [1]$$

avec A une constante, D le coefficient de diffusion, G le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, k la constante de Boltzmann, T la température absolue, d la taille de grain,  $\sigma$  la contrainte appliquée, m l'exposant de taille de grain et n celui de contrainte. Le coefficient de diffusion dépend aussi de la température selon :

$$D = D_0 \times \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad [2]$$

où  $D_0$  est le facteur de fréquence, Q l'énergie d'activation pour le processus de diffusion et R la constante des gaz parfaits. Les mécanismes contrôlant le fluage sont pour les poly-cristaux de deux types : intra-granulaires (i.e.  $m=0$  mécanisme de lacunes ou dislocations indépendant de la taille de grains) et ceux impliquant les joints de grains (m entre 1 et 3).

Théoriquement, il est possible d'identifier le mécanisme de fluage à partir de l'analyse des valeurs obtenues expérimentalement pour m, n, Q et  $D_0$  et ainsi d'obtenir des cartographies de mécanisme de déformation de l'alumine- $\alpha$  en fonction de la contrainte appliquée, de la température et de la taille des grains. En pratique, cette identification est difficile car les mécanismes dépendent à la fois de la microstructure et de la composition chimique (dopants, impuretés) du matériau et plusieurs mécanismes peuvent entrer en jeu.

Pour les poly-cristaux d'alumine- $\alpha$ , les différents mécanismes observés sont les suivants : les mécanismes du réseau ( $n > 3$ , modèles de fluage par dislocations, [CAN, 77]), le fluage diffusion ( $n = 1$ , Nabarro-Herring et Coble [NAB, 67], [HER, 50], [COB, 63]), le fluage diffusion contrôlé par les réactions aux interfaces ( $n = 2$ , [CHO, 86]), le glissement aux joints de grains ( $n = 2$ , [CAN, 77]), le fluage par cavitation et micro-fissuration ( $n = 2$ , [CLA, 85]). Pour une alumine- $\alpha$  sans phase vitreuse possédant des tailles de grains proches de  $1\mu\text{m}$ , la déformation se fait par glissement de grain, l'exposant de contrainte est proche de 2 et l'énergie d'activation est de l'ordre de  $450\text{ kJ/mol}$ . Pour les structures nanométriques, ces valeurs sont augmentées.

D'après la formule [1], il est évident que la taille de grain joue un rôle très important en fluage. Par exemple, Chevalier et al. [CHE, 96] montrent que l'augmentation de la taille des grains d'alumine de  $2.7\mu\text{m}$  à  $3.5\mu\text{m}$  pour une alumine pure à plus de 99.98% a pour conséquence à  $1200^\circ\text{C}$  sous  $100\text{MPa}$ , de réduire considérablement la vitesse de fluage (resp.  $9.10^{-9}\text{s}^{-1}$  et  $3.10^{-10}\text{s}^{-1}$ ). Mais, il mettent aussi en évidence que celle-ci augmente pour une même taille de grain considérée si la pureté du matériau diminue.

Deux types de dopants peuvent modifier de manière significative les propriétés en fluage de l'alumine poly-cristalline, ce sont les ajouts de terres-rares (Y, MgO, Zr...) ou ceux de métaux de transition (Fe, Ti, Cr ...). Dans un premier temps, on se concentrera sur l'effet d'ajouts de dopants dans l'alumine et leurs conséquences sur les propriétés en fluage puis l'effet d'un co-dopage sera mis en avant.

### **1. Alumine dopée par les terres rares.**

Yoshida [YOS,00] s'est intéressé à l'effet d'un dopage à hauteur de 0.05% molaire par des ions  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  et  $\text{Lu}^{3+}$ . Les tailles de grains d'alumine considérées sont de l'ordre de  $1\mu\text{m}$ .  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  et  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sont les plus efficaces pour améliorer les propriétés en fluage (taux 200 fois plus faibles) dans l'alumine par rapport aux autres dopants (taux 50 fois plus faibles pour  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , Figure A-II-1):  $\text{Sm} < \text{Tm} < \text{Eu} < \text{Y} \approx \text{Lu}$ . Les énergies d'activation calculées pour les aluminés dopés sont approximativement le double de celle pour l'alumine pure.

La différence obtenue pour les valeurs des taux de fluage n'est pas liée aux changements de taux de croissance des grains car pendant la déformation due au fluage, la croissance de grains est négligeable dans ces matériaux pour la gamme de température considérée ( $1150\text{-}1350^\circ\text{C}$ ). Les exposants de contrainte sont proches de 2 d'où des déformations en fluage induites par des processus de diffusion comme le fluage diffusion contrôlé par des réactions aux interfaces ou le glissement des joints de grains (Figure A-II-1).

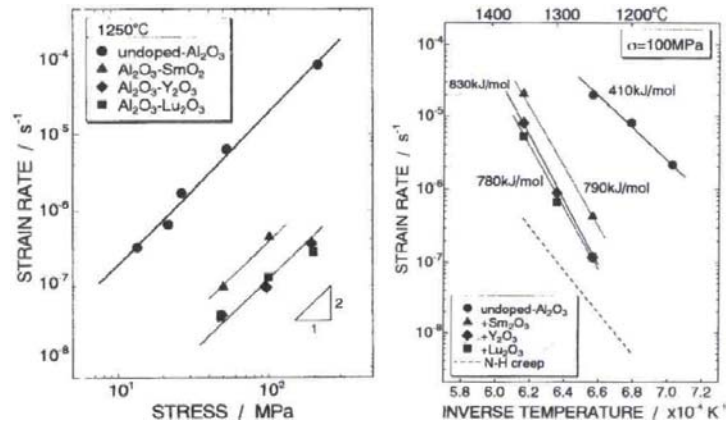


Figure A-II-1 Vitesse de fluage en fonction de la contrainte appliquée et énergie d'activation pour une contrainte appliquée de 100MPa pour l'alumine pure et dopée (SmO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [YOS, 00].

L'étude des joints de grains ne révèle aucune présence de seconde phase amorphe ou cristalline quelque soit le dopant mais une ségrégation des dopants.

Si on considère que la diffusion aux joints de grains des ions d'aluminium est limitée par cette ségrégation alors, la résistance au fluage doit dépendre du type de cations employés pour le dopage. S'intéresser uniquement au rayon ionique des cations ne permet pas d'expliquer les différences. En effet, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui ont les mêmes rayons ioniques n'ont pas les même taux de fluage (Figure A-II-2). C'est au changement dans la structure électronique qu'il faut chercher une explication.

Par des calculs d'orbitales moléculaires utilisant un modèle d'amas selon une technique développée par Adachi [ADA, 78], on estime les taux de recouvrement des liaisons entre les atomes Al et O et la charge des atomes Al et O. Les taux de recouvrement de liaisons sont plus faibles dans les amas dopés que dans ceux d'alumine pure et les valeurs absolues des charges de Al et O sont plus grandes pour les amas dopés par Y, Eu ou Lu que pour les autres amas dopés et les amas d'alumine pure. La ségrégation des dopants modifie la diffusion aux joints de grains et les conséquences sur les taux de fluage peuvent être corrélées avec le produit des charges des cations et anions (Figure A-II-3, [YOS,00]).

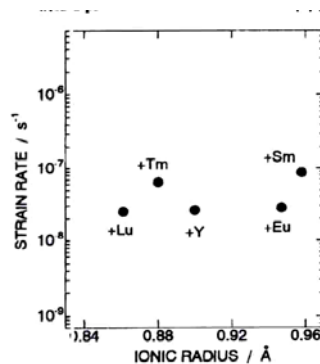
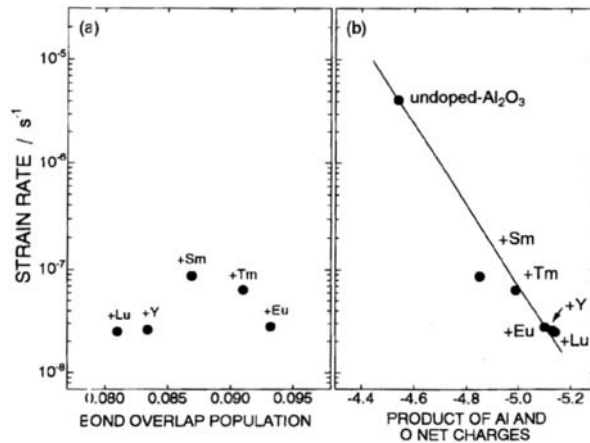


Figure A-II-2 Taux de fluage à 1250°C pour une charge appliquée de 50Mpa en fonction du rayon ionique du cation considéré [YOS, 00].

Si les exposants de contrainte sont comparables pour l'alumine pure ( $n=1.8, d_{Al_2O_3}=3\mu m$ ) et l'alumine dopée par 1000ppm d' $Y_2O_3$  ( $n=1.7, d_{Al_2O_3}=2.6\mu m$ ) [FRE, 94], les énergies d'activation sont très différentes (Resp. 453 et 698kJ/mol). Il y a ségrégation des cations dopants aux joints de grains donc modification de la diffusion d' $Al^{3+}$  d'où augmentation de l'énergie d'activation et amélioration des propriétés en fluage [YOS,00].



**Figure A-II-3 Taux de fluage à 1250°C pour une charge appliquée de 50MPa des aluminés dopés par des terres rares en fonction du taux de recouvrement des liaisons et du produit des charges de Al et O [YOS, 00].**

## **2. Alumine dopée par MgO.**

Une poudre d'alumine pure (>99.98%, [CHE, 96]) dopée par 1000ppm de MgO a une taille moyenne de grain plus faible que celle du matériau pur (2.7 $\mu m$  pure ; 2.4 $\mu m$  dopée). Le taux de fluage de ce matériau est lui aussi augmenté conformément à la formule [1]. A haute température, les ajouts de MgO peuvent améliorer la ductilité du matériau en traction (jusqu'à 70%, [YOS, 92]). La différence de contrainte d'écoulement plastique de l'alumine pure et de l'alumine dopée est due à la différence de croissance de grains pendant la déformation de ces deux matériaux.

Les propriétés en fluage de ces matériaux peuvent être fortement améliorées en co-dopant la magnésie avec de l'Yttrium. Lartigue et al. [LAR, 90] et Robertson et al. [ROB,91] ont montré une diminution (Resp. par un facteur 5 et 15) des taux de fluage lors de l'ajout de 500 et 360ppm d'Yttrium respectivement. Lakki et al. [LAK, 99] ont observé des aluminés à grains fins (<1 $\mu m$ ) dopée par MgO et par MgO/ $Y_2O_3$  à des températures supérieures à 1473°C. Le taux de fluage est à la fois lié à la teneur en yttrium et à la taille de grain. La Figure A-II-4 montre l'évolution du taux de fluage en fonction de la taille de grains pour les deux types d'aluminés dopés. Il y a existence d'un plateau dans le cas d'un dopage MgO/ $Y_2O_3$  qui correspond à une saturation des joints de grains en yttrium. De plus, ce plateau est caractérisé par une augmentation de l'énergie d'activation certainement liée à un changement de la microstructure des joints de grains.

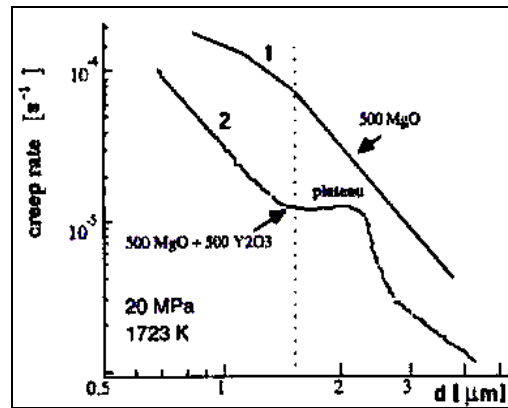


Figure A-II-4 Taux de fluage à 1723K, 20MPa, en fonction de la taille de grains pour des aluminés dopés par 500ppm de MgO et 500ppm de MgO+500ppm de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [LAK, 99].

### **3. Alumine dopée par les métaux de transition.**

On s'intéresse maintenant, aux effets, d'un dopage par des cations divalents (ie. Fe<sup>2+</sup> et Cr<sup>2+</sup>) ou quadrivalents (ie. Ti<sup>4+</sup>) sur le fluage des aluminés poly-cristallines. Hollenberg et Gordon [HOL, 73] ont regardé l'effet d'un ajout de 1% de cations de fer, titane et chrome à une poudre d'alumine poly-cristalline (0.3μm). La gamme de taille des grains d'alumine après frittage dépend du métal employé : de 3 à 6μm pour Cr, de 10 à 28μm pour Fe et de 28 à 42μm pour Ti. Faire varier la pression partielle d'oxygène revient à faire varier la concentration des cations di- ou quadrivalents. Augmenter la pression partielle P<sub>O<sub>2</sub></sub> augmente le taux de fluage de l'alumine dopée par Ti, réduit celui du matériau dopé par Fe et n'a pas d'effet sur celui dopé par Cr (Figure A-II-5).

Les énergies d'activations sont estimées à partir des courbes d'Arrhenius pour des températures allant de 1400 à 1525°C : 475 kJ/mol pour Cr ; 616 et 603 kJ/mol pour Fe et Ti. Prenant en compte l'effet de la pression partielle d'O<sub>2</sub>, les énergies d'activation et en corrélant les résultats avec les théories de fluage diffusion, Hollenberg et Gordon arrivent à la conclusion que pour le régime de fluage stationnaire des aluminés dopés par des métaux de transition, le fluage est contrôlé par la diffusion des ions Al<sup>3+</sup> dans le réseau à la fois par un mécanisme de lacunes (Ti) ou par un mécanisme interstitiel (Fe). Cependant, à cause du peu de données sur l'effet de la taille des grains, l'évaluation des contributions relatives aux taux de fluage globaux, du réseau et de la diffusion aux joints de grains soit des anions soit des cations n'a pas été possible.



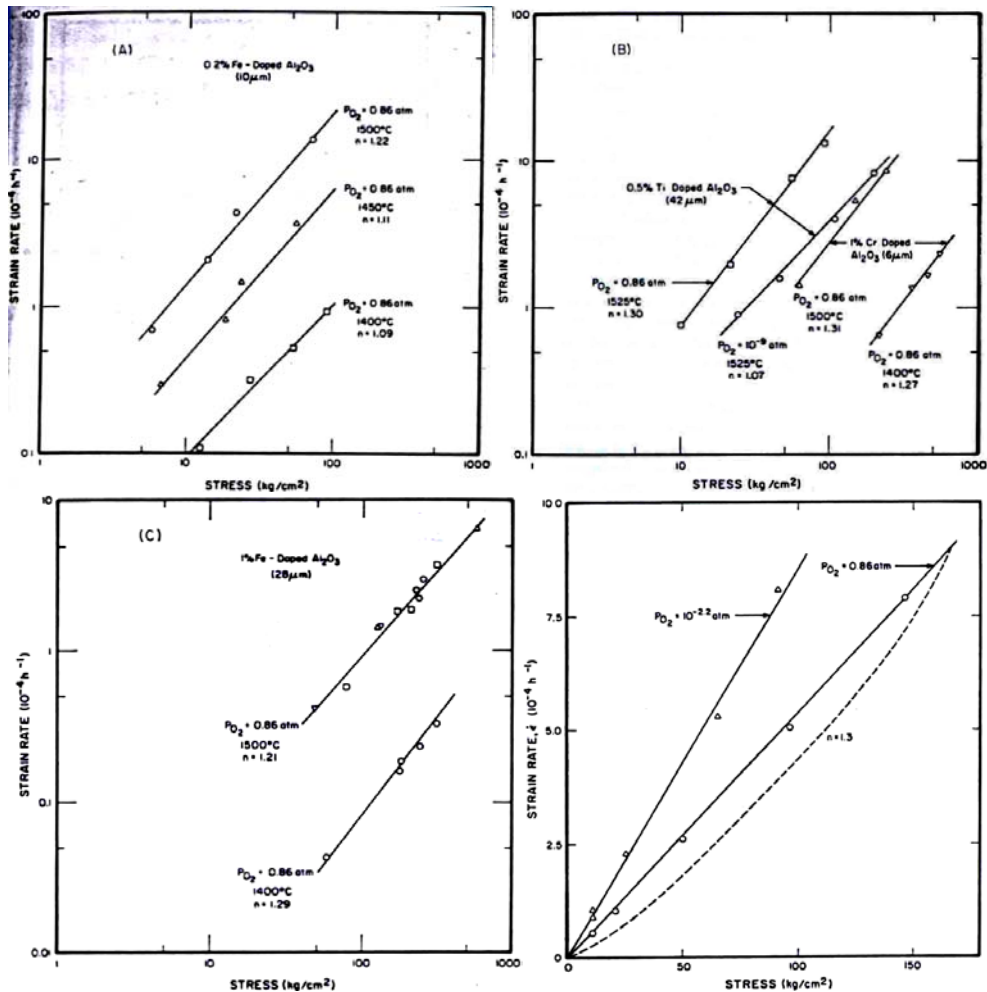
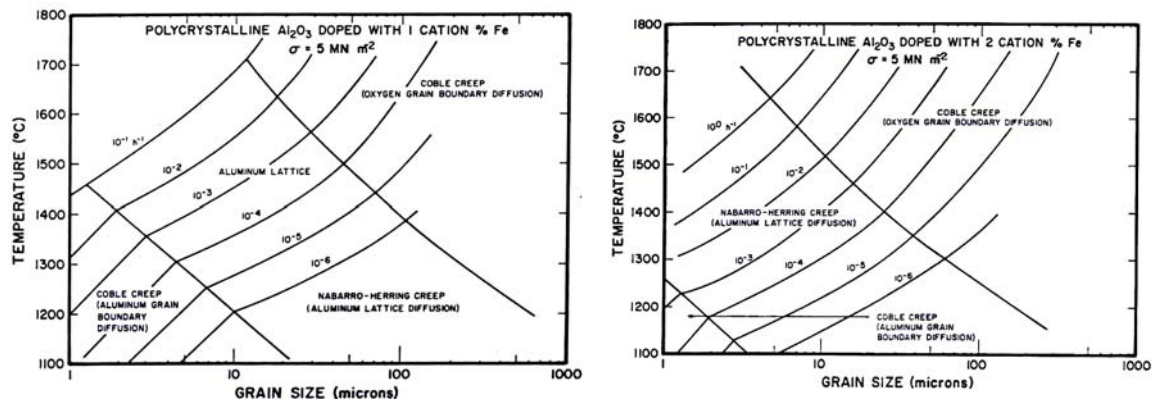


Figure A-II-5 Taux de fluage en fonction de la contrainte appliquée pour l'alumine dopée avec (A) 0.2% de Fe, (B) 1% de Cr et 0.5% de Ti et (C) 1% de Fe. Influence de la  $P_{O_2}$  [HOL, 73].

Utilisant l'effet de la taille de grains (de 6 à 1200 $\mu\text{m}$ ), Lessing et Gordon ont évalué les contributions relatives du réseau d'aluminium et de la diffusion de l'oxygène au joints de grains pour le régime secondaire de fluage des aluminés dopés (Cr, Fe) ou non (températures de 1350 à 1550°C). Ils ont ainsi pu établir des cartes de la déformation en fluage des matériaux pour une contrainte donnée en fonction de la température et de la taille de grain considérées (Figure A-II-6). Le fer divalent en solution solide rehausse à la fois la diffusion dans le réseau d' $\text{Al}^{3+}$  et la diffusion d'oxygène au joints de grains. De fortes concentrations de  $\text{Fe}^{2+}$  conduisent à un mécanisme de fluage type Coble visqueux limité entièrement par la diffusion aux joints de grains de l'oxygène. Les cartes (Figure A-II-6) pour un même taux de dopant montrent deux régimes de fluage Coble : le premier contrôlé par la diffusion de l'aluminium aux joints de grains pour les basses températures et les petites tailles de grains et le second contrôlé par la diffusion de l'oxygène aux joints de grains pour les hautes températures et les fortes tailles de grains. Le fluage Nabarro-Herring limité par la diffusion dans le réseau de l'aluminium, a été observé à la fois dans les matériaux d'alumine pure et ceux dopés par du chrome. L'étude du diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}$  indique que la solubilité de  $\text{Fe}^{3+}$  à 1450°C (10% en cation) est supérieure à celle de  $\text{Fe}^{2+}$  (0.7 à 1.4% en cation) dans l'air.



**Figure A-II-6** Carte de déformation à contrainte fixe pour une alumine dopée par 1 et 2 cation% de Fer [LES, 77].

L'effet combiné du dopage par du fer et du titane a été quantifié par Ikuma et Gordon [IKU, 83] pour une alumine poly-cristalline dense ( $d_{Al_2O_3}=10-100\mu m$ ). Le taux de fluage diminue avec une augmentation de la teneur en fer ie. une diminution de la teneur en titane (Figure A-II-7). Pour des concentrations en fer de l'ordre de 2 à 3%, la concentration de lacunes d'aluminium est liée à celle du titane quadrivalent dans la solution solide remplaçante et le fluage diffusionnel Nabarro-Herring à 1450°C, est limité par la diffusion en réseau de l'aluminium. Au fur et à mesure que la quantité de fer est augmentée, la concentration de l'ion fer divalent devient comparable à celle de l'ion titane quadrivalent, conduisant à la suppression de la diffusion dans le réseau de cations à partir d'un ratio fer/titane de 60 environ. Ces résultats suggèrent que pour les niveaux de dopage et la gamme de températures choisis, plus de 98% du fer est sous forme trivalente.

Pour un dopage uniquement à base de fer (0.2 à 2%), le fluage peut être interprété en termes de contributions simultanées du réseau d'aluminium et de la diffusion aux joints de grains, compatibles avec une dépendance de la taille de grains correspondant à un mélange de fluage Coble et Nabarro-Herring. De même qu'un dopage uniquement au titane est contrôlé par les interfaces.

Les cinétiques de réactions aux interfaces sont favorisées par : a) une faible taille de grains, b) une diffusion élevée des cations du réseau, c) une diffusion lente des cations aux joints de grain et d) la présence d'une seconde phase aux joints de grains. C'est donc l'effet d'une seconde phase zircon et ses conséquences sur les propriétés à haute température et plus particulièrement en fluage du matériau biphasé que l'on va maintenant étudier.

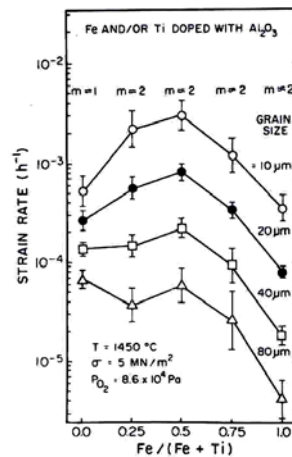


Figure A-II-7 Effet d'un co-dopage Fe-Ti sur le taux de fluage de l'alumine poly-cristalline [IKU, 83].

### III. Le système zircone : Avantages et inconvénients.

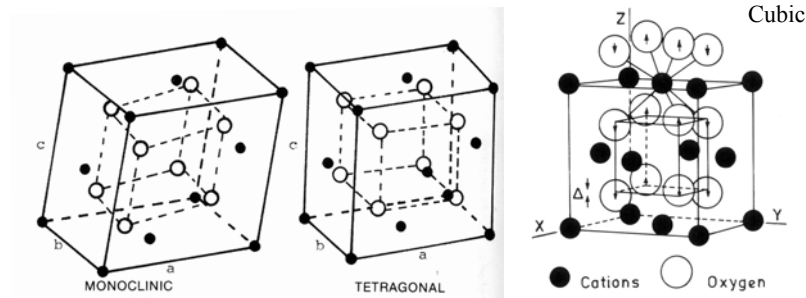
Malgré son module d'Young assez faible (200GPa) et sa résistance au fluage plus que modeste, la zircone est largement utilisée comme renfort des matériaux céramiques en raison de son très haut point de fusion (2680°C), de sa stabilité chimique et de la possibilité de renfort par transformation de phase martensitique comme nous allons le voir. Dans cette partie, la microstructure de la zircone et son évolution en présence ou non d'yttrium et/ou d'alumine sera développée ainsi que les propriétés mécaniques à haute température.

#### 1. La microstructure de la zircone.

##### 1.1. Structure de la zircone

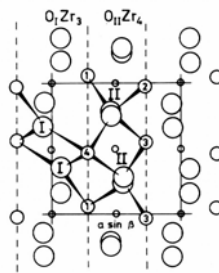
Il existe trois structures pour la zircone : monoclinique, quadratique et cubique (Figure A-III-1, [SUB, 81]). La zircone est stable sous la forme monoclinique pour toutes les températures inférieures à 1170°C. Les paramètres de maille considérés sont  $a=5,1463\text{\AA}$ ,  $b=5,2135\text{\AA}$ ,  $c=5,3110\text{\AA}$ ,  $\alpha=\beta=90^{\circ}$ ,  $\alpha=99.2^{\circ}$  (JCPD5, 1988).

Les atomes de Zr sont localisés (Figure A-III-2) dans des couches parallèles aux plans (100) séparés par des atomes  $O_I$  et  $O_{II}$  sur chaque face, la distance entre les couches étant plus faible quand les atomes de Zr sont séparés par des atomes  $O_I$  (couches  $O_I Zr_3$  de coordination 3) que s'ils sont séparés par des atomes  $O_{II}$  ( $O_{II} Zr_4$  couche de coordination 4). Ces distances entre couches deviennent égales dans la phase quadratique. Cette phase est stable entre 1170 et 2370 °C et les paramètres de maille considérés sont égaux à :  $a=b=5,12\text{\AA}$ ,  $c=5,25\text{\AA}$  (JCPDS, 88).



**Figure A-III-1 Les trois structures de la zircone: monoclinique, quadratique et cubique [SUB, 81].**

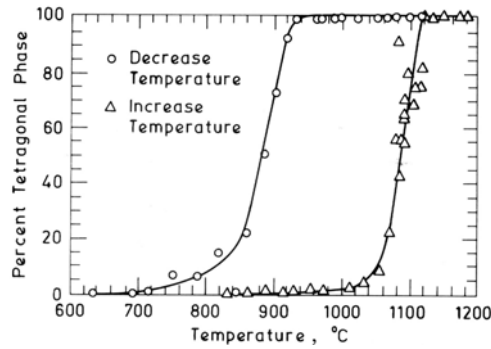
La transformation  $m \leftrightarrow q$  possède un hystérésis (Figure A-III-3). Au refroidissement ( $q \rightarrow m$ ), la transformation a lieu entre 850 et 1000°C ( $M_s$ ) et est réversible lorsque la température ré-atteint environ 1100°C ( $A_s$ ). C'est cette transformation qui est utilisée lorsque l'on parle de renforcement par transformation de phase. Le passage à une structure monoclinique est martensitique et donc pendant le refroidissement conduit à une augmentation de volume de 3 à 4 %.



**Figure A-III-2 Projection de la structure du cristal de la zircone monoclinique le long de l'axe c montrant les couches  $O_I Zr_3$  et  $O_{II} Zr_4$  [SUB, 81].**

Expérimentalement, cela se traduit par :

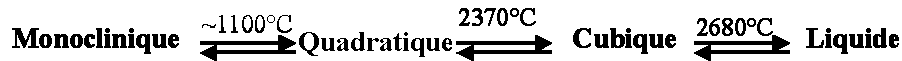
- i) Non maintien de la phase quadratique à température ambiante.
- ii) La dilatation thermique de la zircone monoclinique est très anisotrope (négligeable pour l'axe b, conséquente pour les axes a et c) d'où un changement des paramètres de maille lors de la transition. C'est la contraction au chauffage et l'expansion au refroidissement lors de la transformation  $m \leftrightarrow q$  qui conduit à la détérioration de la céramique.
- iii) Cette transformation est athermale c'est à dire qu'elle n'a pas lieu à une température fixe mais dans une fourchette.
- iv) Le pourcentage de phase quadratique n'est pas le même au chauffage et au refroidissement (Figure A-III-3, [SUB, 81]).
- v) L'augmentation volumique est partiellement accommodée par le maillage des grains.
- vi) Des relations d'orientation entre les grains « parents » (m) et les phases produites (q) ont été mises en évidence :  $(100)_m // (110)_q$  et  $(010)_m // (001)_q$ .



**Figure A-III-3** Pourcentage de phase quadratique présente, déterminée par analyse RX, pendant le chauffage et le refroidissement de la zircone durant la transformation m-q. Existence d'un hystérésis [SUB, 81].

Au dessus de 2370°C et jusqu'à 2680°C (+15°C) température du point de fusion estimée par Smith et Cline, la forme stable de la zircone est la forme cubique dont le paramètre de maille est: 5,09Å.

En résumé, on a :



### 1.2. La stabilisation de la zircone

Les températures de transition peuvent être abaissées grâce à des ajouts tels que CaO, MgO ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou d'autres oxydes de terres rares. L'effet des ajouts est de diminuer le coefficient de dilatation thermique et donc le changement de volume associé avec la transformation m↔q.

Beaucoup d'autres facteurs comme le nombre de lacunes dans la structure, la taille, la charge et la concentration des ions dopants ainsi que leur structure cristalline, influencent la stabilisation. La zircone peut par exemple être stabilisée sous forme cubique (type fluorite) grâce à un ajout approprié d'oxydes di ou trivalents de symétrie cubique comme MgO (Figure A-III-4). C'est ainsi qu'après étude des diagrammes de phase des systèmes binaires oxydes correspondants, on peut former une zircone partiellement stabilisée (PSZ) composée d'une matrice cubique dans laquelle sont dispersés des précipités principalement quadratiques [HAN, 00]. La condition nécessaire est que le dopant soit présent en concentration inférieure à celle requise pour une totale stabilisation (>15% en poids pour Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Figure A-III-4).

Nous nous intéresserons seulement aux propriétés des zircons stabilisés et au rôle des stabilisants sur l'alumine. La température de transition m↔q dépend du type de stabilisant employé lui-même ayant des conséquences directes sur les propriétés mécaniques.

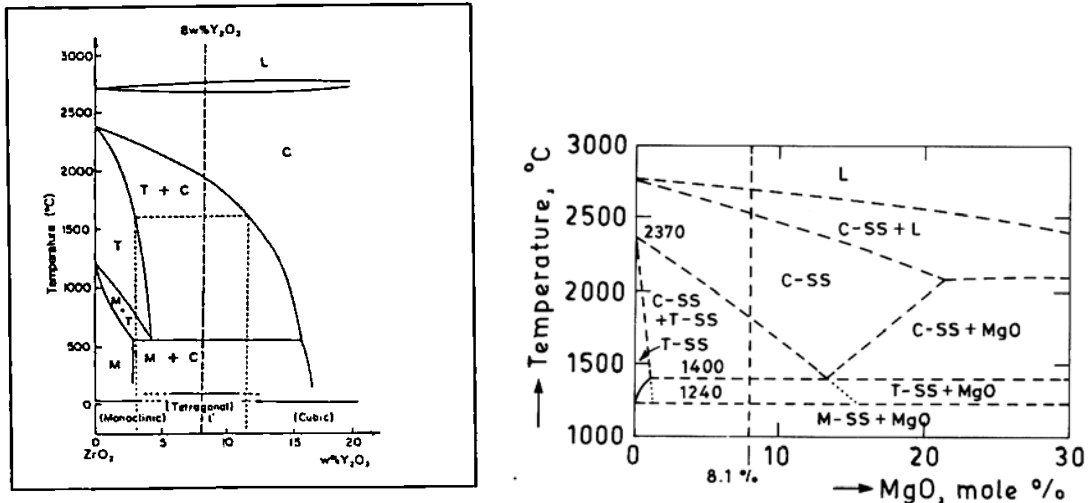


Figure A-III-4 Diagrammes de phase des systèmes  $ZrO_2-Y_2O_3$  et  $ZrO_2-MgO$  (régions riches en  $ZrO_2$ ).

Pour obtenir une zircone majoritairement quadratique, on peut utiliser une PSZ dense obtenue à partir d'une solution solide de  $ZrO_2-Y_2O_3$  et basé sur une technologie de poudre fine et à condition d'avoir de faibles concentrations d'yttrium présentes [GUP, 77]. L'intérêt d'un tel matériau est qu'il permet à température ambiante, d'atteindre de hautes contraintes. Par comparaison, une solution solide de  $ZrO_2-CeO_2$  dans laquelle la phase quadratique est stable à température ambiante, est fragile. La même composition à température de l'azote liquide (phase quadratique métastable), montre un accroissement de la contrainte et de la rigidité.

Les propriétés mécaniques des différentes zircons présentées sont résumées dans le Tableau A-III-1.

	Transverse rupture strength (MPa)	$K_{IC}$ ( $MN/m^{3/2}$ )
Tetragonal + cubic $ZrO_2$	650	$\approx 7.1$
Monoclinic + cubic $ZrO_2$ (overaged at 1400°C)	250	3.7
Cubic $ZrO_2$ (solution-annealed at 1850°C, 4 h)	245	2.8

Tableau A-III-1 Contraintes à la rupture et ténacités de différentes zircons à température ambiante.

D'après, Yoshizawa [YOS, 89], la croissance des grains de zircon contenant 3% molaire d'yttrium est plus faible que celle de la zircon cubique (8% molaire d' $Y_2O_3$ ). Cette différence est liée à la ségrégation inter-granulaire de l'yttrium entre les grains pendant un recuit à une température correspondant sur le diagramme de phase à une région où les deux phases sont présentes (quadratique/cubique).

1.3. Effet d'une dispersion de particules de seconde phase alumine- $\alpha$  sur la microstructure de la zircone

Okada et al. [OKA, 92] se sont intéressés à la croissance de grain des zircons contenant une seconde phase alumine. Ils montrent que l'alumine a très peu d'influence sur la taille des grains de zircone (2.5Y) (Figure A-III-6) même pour des taux de 60% d'alumine (Figure A-III-5).

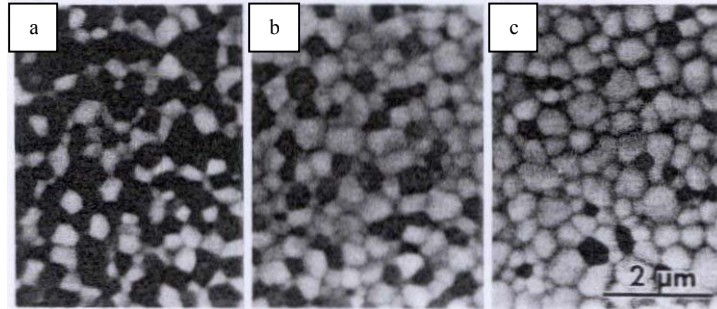


Figure A-III-5 Photographies en microscopie à balayage de zircons ( $ZrO_2(2.5Y)$ ) contenant a) 60.4, b) 27.6 et c) 6.7% en volume d'alumine [OKA, 92].

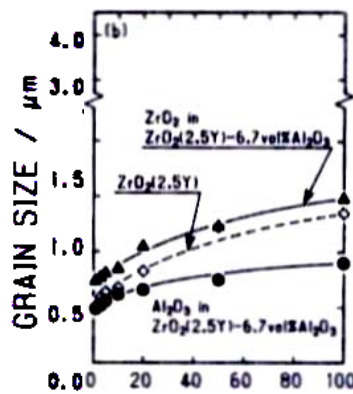


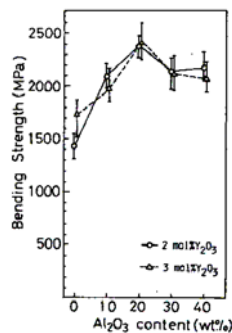
Figure A-III-6 Evolution de la croissance de grain en fonction du temps de recuit (en heures) de la zircone (2.5Y) avec et sans 6.7% en volume d'alumine [OKA, 92].

La distribution de la taille des grains est uniforme quand la croissance des grains de la phase présente majoritairement n'est pas influencée par la phase minoritaire. Les grains d'alumine sont incapables d'épingler les joints de grains. Toutefois, il est possible d'obtenir une distribution non uniforme des grains de zircone lorsque la zircone est stabilisée en phase cubique ( $ZrO_2(8Y) + 7\%$  en volume d'alumine). Cela est dû à un épinglage des joints de grains efficace lorsque le taux de croissance de la phase majoritaire est suffisamment grand. Les grains de zircone en contact avec des grains d'alumine ont un taux de croissance plus faible que celui de grains n'ayant pas de grains d'alumine comme voisins proches. La croissance des grains de zircone cubique peut donc être stoppée par la présence d'alumine.

## 2. Les propriétés mécaniques.

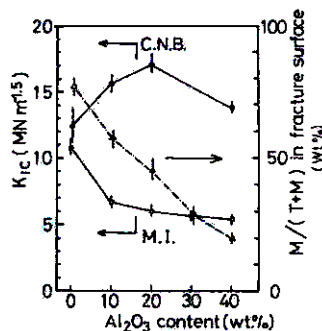
### 2.1. A température ambiante

Pour une zircone pressée à chaud de manière isostatique, dopée par 2 ou 3% molaire d' $Y_2O_3$  et contenant une seconde phase, on constate une forte augmentation de la valeur de la contrainte à rupture en flexion 3-points (Figure A-III-7, [TSU, 85]) de paire avec une augmentation de la quantité (en poids) d'alumine ajoutée. Pour des valeurs supérieures à 20% en poids, il y a une faible diminution par rapport au 2.4GPa obtenus pour 20% d'ajouts. Tzukuma [TZU, 85] a aussi regardé l'influence de la quantité d'yttrium pour une composition de 20% en poids d'alumine de manière à quantifier l'influence de la fraction de zircone quadratique présente sur la contrainte à rupture (Figure A-III-7). Pour les matériaux contenant 2 et 3% d'yttrium, les valeurs de contrainte à la rupture obtenues sont comparables alors que les quantités de zircone quadratique présentes sont respectivement de 65 et 50% en volume.



**Figure A-III-7 Dépendance de la contrainte en flexion en fonction de la teneur en alumine et de la quantité d'yttrium présente [TSU, 85].**

L'évolution de la ténacité pour une composition de 2% en poids d'yttrium en fonction de la quantité d'alumine présente, a été étudiée par deux techniques différentes : la micro-indentation et la méthode de « chevron notched beam ». On constate une diminution de la fraction de phase monoclinique due à la transformation induite par les contraintes avec l'augmentation de la quantité d'alumine présente. Ce résultat indique la stabilisation de la phase quadratique par ajout d'alumine.



**Figure A-III-8 Evolution de la ténacité et de la fraction de zircone monoclinique présente en fonction de la teneur en alumine (M.I :micro-indentation, CNB : chevron notched beam techniques) [TSU, 85].**



Les résultats obtenus par les 2 méthodes diffèrent car la ténacité mesurée par la méthode de « notched chevron beam » est relative à l'initiation de fissure alors que celle obtenue par micro-indentation est relative à la propagation des fissures. On en conclue que l'addition d'alumine contribue de manière importante à l'augmentation de la ténacité grâce à un effet d'initiation de fissure et qu'une grande quantité de transformation induite par les contraintes conduit à de plus fortes valeurs de ténacité ce qui est en accord avec le renforcement par transformation de phase.

## 2.2. A haute température

La littérature est riche d'exemples illustrant le comportement superplastique de la zircone mais le rôle des impuretés n'est pas toujours bien établi. Leur ségrégation aux joints de grains est reconnue comme diminuant la résistance à la déformation et augmentant les phénomènes de diffusion. La zircone quadratique est une céramique superplastique, contrairement à la zircone cubique [CHE, 90].

Tous les chercheurs ([CLA, 97], [CHE, 97], [OWE, 94]...) s'accordent à dire que les mécanismes d'endommagement principaux en fluage pour ces composites zircone-alumine sont la cavitation et la micro-fissuration par glissement aux joints de grains. Cependant, au niveau macroscopique, la présence d'yttrium modifie quelque peu l'endommagement de la zircone dopée [CHE, 97]. Les céramiques Mg-PSZ (partially stabilised zirconia, 3% en poids de MgO), après fluage, possèdent des fissures le long des joints de grains. Cet endommagement est généralisé c'est à dire distribué de manière homogène à l'intérieur du matériau. En présence d'yttrium (3% molaire), cet endommagement macroscopique n'est pas observé. Dans ce cas, c'est un mécanisme de cavitation avec nucléation, croissance et coalescence de cavités qui mène à la formation de trous puis de fissures. Les taux de fluage obtenus à 1200°C sous 100MPa, sont supérieurs à ceux de la Mg-PSZ précédente de plus d'une décade.

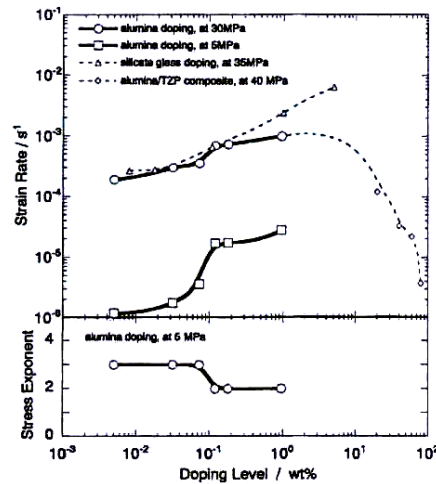
Dans cette partie, on se limitera aux propriétés en fluage de zircons dopés ou contenant de l'alumine comme seconde phase.

### 2.2.1. L'alumine comme dopant

Récemment, Sato [SAT, 99] a voulu clarifier l'effet du dopage de la zircone (TZP q-ZrO<sub>2</sub> stabilisée par 3% molaire d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) par l'alumine. Il a regardé l'effet sur le taux de fluage en compression d'ajouts d'alumine jusqu'à 1% en poids (Figure A-III-9). A partir de 0.1%, on ne peut plus parler de dopage car il y a précipitation de l'alumine, on a un composite alumine/TZP. On observe alors un plateau dans les taux de fluage entre 0.1 et 1% d'alumine.

Pour des concentrations d'alumine inférieures à 0.1% et une taille de grain de 0.4µm, il y a deux régions de déformation : à faible contrainte (<10MPa), l'exposant de contrainte (n) est de 3 et l'énergie d'activation (E<sub>a</sub>) de 640 kJ/mol alors qu'à forte contrainte, n = 2 et E<sub>a</sub> = 460kJ/mol. Pour de plus fortes concentrations et quelle que soit la contrainte, on retrouve n = 2 et E<sub>a</sub> = 460kJ/mol. L'absence de phase vitreuse aux joints de grains et un exposant de contrainte de 2 ou 3 suggère que la

déformation se fait par glissement des joints de grains et ré-arrangement des grains. Le fluage diffusionnel est accommodé par les réactions aux interfaces c'est à dire, par la formation de lacunes et leur absorption aux joints de grains. Le dopage par l'alumine modifie les transitions des faibles aux hautes contraintes en affectant les réactions aux interfaces par une ségrégation des ions aluminium aux joints de grains.



**Figure A-III-9** Variation du taux de déformation et de l'exposant de contrainte en fonction du niveau de dopage par l'alumine les régions où ( $n=2$  ; 30MPa) et ( $n=3$  ; 5MPa) [SAT, 99].

La Figure A-III-9 montre de plus l'influence d'un dopage par  $\text{SiO}_2$  [GUS, 93] et le comportement pour un composite (cf paragraphe suivant). Il n'y a pas une tendance à la « saturation » du taux de déformation lorsque l'on dépasse 0.1% en poids d'alumine. De plus, seule les régions correspondant à  $n=2$  ont été observées.

Cette différence de comportement est due à la création de poches vitreuses aux points triples ce qui accroît la relaxation de contraintes au points triples.

### 2.2.2. D'autres dopants

- Les métaux de transition

Chen [CHE, 90] qui s'est concentré sur les céramiques superplastiques, a particulièrement travaillé sur l'ajout de métaux de transition (Cu, Cr, Ni, Mn, Fe...) à hauteur de 0.3% molaire. L'idée était de trouver des additifs susceptibles de ségréger aux joints de grain pour augmenter les processus de diffusion et de former une phase capable de diminuer la résistance à la déformation.

Nous ne retiendrons que le cas du fer. A  $1250^\circ\text{C}$ , comparée à une zircone dopée par la même quantité molaire d'yttrium (2Y), l'ajout de fer augmente le taux de fluage. Les autres propriétés mécaniques comme la contrainte à rupture, la ténacité et la dureté ne sont pas affectées.

- La silice

Souvent, on trouve comme impureté aux joints de grain des céramiques à base de zircone, de la silice [RUH, 84]. A 1350°C, il existe un eutectique entre la zircone, la silice et l'yttrium. La température de l'eutectique peut être abaissée par ajouts de Fer (ou Mn ou Zn). L'existence d'un fin film de phase amorphe ne semble pas affecter la résistance des joints de grains et peut même avoir un aspect bénéfique sur la résistance à la cavitation. Cette « contamination » pour les céramiques Y-TZP n'est pas critique si on veut augmenter le taux de déformation.

### 2.2.3. L'alumine comme seconde phase

- Le fluage en tension

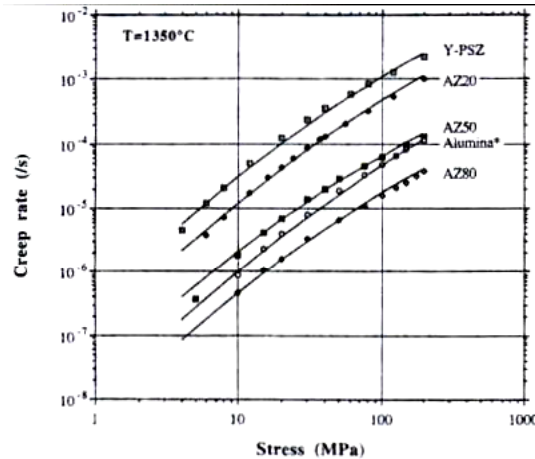
L'étude du comportement en fluage (tension) par Owen [OWE, 94] d'un composite zircone (3% molaire d'yttrium)-alumine( 20% en poids) fournit à 1400°C, un exposant de contrainte de 2.8, un exposant de taille de grains de 2. L'énergie d'activation est de 585 kJ/mol pour ce système. Les observations microstructurales ont révélé de faibles augmentations de la taille des grains et peu de changements de leur forme. Le fluage se fait par glissement aux joints de grains combiné à un processus de ré-arrangement des grains pour les taux de déformation inférieurs à  $10^{-4}\text{s}^{-1}$ . D'autres études à des taux de déformation supérieurs pour la même composition [NIE, 90] annoncent  $n=2$ .

Aucune étude en tension couvrant une large gamme de taux de déformation, n'a été faite (à cause de limitations dues au processus expérimentaux employés) afin de confirmer ce changement. Toutefois, un même type de transition a été clairement mis en évidence en compression.

- Le fluage compression

Les mécanismes de déformations superplastiques pendant le fluage en compression pour les composites zircone-alumine ont été déterminés par Clarisse et al. [CLA, 97] pour une gamme de matériaux à grains fins (0.4 à 2 $\mu\text{m}$ ) allant de la zircone stabilisée par des ajouts d'yttrium à l'alumine- $\alpha$  en passant par trois compositions de composites (+20, +50, +80% d'alumine, Figure A-III-10). Les composites alumine-zircone (50 et 80%) seront détaillés dans le chapitre suivant (IV).

L'ajout d'une seconde phase alumine se traduit par une diminution des vitesses de fluage. Aux faibles contraintes appliquées, l'exposant de contrainte reste le même quelle que soit la composition ( $n=2$ ) mais l'énergie d'activation passe de 593 à 705 kJ/mol (Resp. zircone, AZ20) et l'exposant de taille de grain  $m$  (grains de zircone) de 2.3 à 1.6. Pour de fortes contraintes appliquées, l'exposant est de 1, l'énergie d'activation passe de 546 à 640 kJ/mol et l'exposant de taille de grain de 2.7 à 2.4. L'étude des interfaces alumine-zircone pour le composite AZ20 après frittage puis après déformation jusqu'à 61%, montre que l'yttrium non présent en quantités détectables dans l'alumine après frittage le devient. La déformation augmente la diffusion des atomes de zirconium et d'yttrium dans les grains d'alumine. La diffusion des atomes d'aluminium dans la zircone n'a pas été mise en évidence.



**Figure A-III-10** Courbes vitesse de déformation-contrainte appliquée à 1350°C, pour différentes compositions : zircon (Y-PSZ), zircon-alumine 80% en volume (AZ80), 50% en volume (AZ50), 20% en volume (AZ20) et alumine [CLA, 97].

L'évolution de l'exposant de taille de grain ne peut pas être directement reliée à des mécanismes microscopiques. Cependant, si la déformation se fait par le glissement des joints de grains, à forte contrainte l'accommodation est due à la diffusion aux joints alors qu'à faible contrainte elle est due à un mécanisme de réaction aux interfaces. De plus, Clarisse explique les hautes énergies d'activation obtenues par la diffusion aux interfaces alumine-zircone des espèces ( $Zr^{4+}$  et  $Y^{3+}$ ) et pas seulement de l'aluminium.

Nous n'irons pas plus loin dans la description des systèmes à base de zircon renforcée par l'alumine. Maintenant, nous allons nous intéresser aux composites alumine renforcés par la zircon en détaillant les phénomènes liés à la diffusion aux interfaces alumine-alumine de ce matériau.

#### **IV. L'alumine renforcée par la zircon.**

L'effet d'un dopage de l'alumine par la zircon (ajout de centaine de ppm) et celui de la zircon comme seconde phase (ajout de quelques % en poids) vont être successivement abordés.

##### **1. L'alumine dopée par la zircon.**

###### 1.1. Microstructure

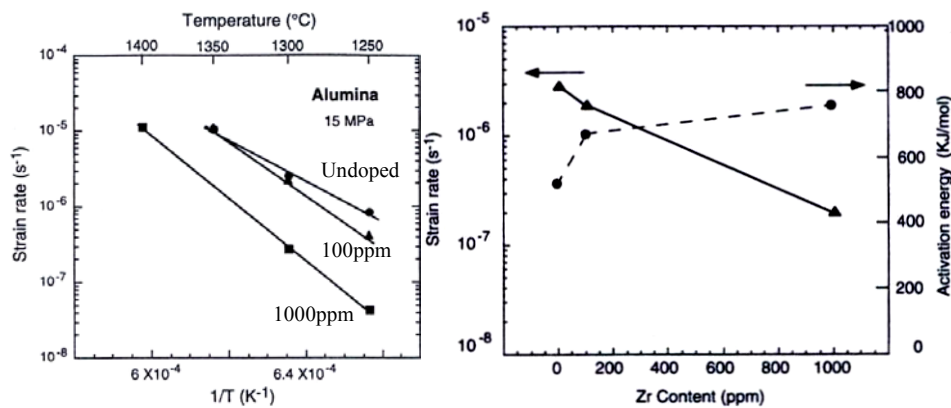
Comme beaucoup de dopants, l'ion zirconium dans les aluminés poly-cristallines se trouve localisé aux joints de grains (faible solubilité dans la matrice). Cette ségrégation dépend de la taille des grains d'alumine. Loudjani et Cortes [LOU, 99] se sont intéressés à l'état chimique et à la structure locale des ions zirconium (300ppm en poids de  $ZrO_2$ ) avant fluage dans des aluminés pressées à chaud (tailles de grains variant de 0.7 à 3.5 $\mu$ m), par des mesures de spectroscopie par absorption des rayons X (XAS) et par des observations par microscopie en transmission. Le but était de ne pas confondre le phénomène de ségrégation et une précipitation nanoscopique aux joints de grains. A cause d'un effet de charge et malgré un rayon ionique plus faible que celui de l'yttrium ( $r_{Zr^{4+}}=0.8\text{\AA}$  et  $r_{Y^{3+}}=0.92\text{\AA}$ ), à faible pression

d'oxygène ( $10^{-13}$ atm),  $Zr^{4+}$  se trouve aussi localisé aux joints de grains de l'alumine. Son taux de ségrégation augmente avec une augmentation de la taille de grains d'alumine. En réalité aux joints, on a de petits amas de  $ZrO_2$ . C'est la phase métastable quadratique de la zircone qui est observée. Sa stabilité à température ambiante est due à la contribution importante des énergies de surface libre et aussi aux contraintes dans les joints de grains.

L'effet d'un dopage par la zircone retarde la densification et la croissance des grains ce qui a pour conséquence de réduire la taille des grains d'alumine et d'obtenir une distribution de taille de grains plus étroite ([WAK,97]). Wakai observe aussi un nombre significatif de pores distribués de manière hétérogène aux joints de grains et aux points triples (particulièrement pour un dopage par 1000ppm de zircone) ainsi que des grains équiaxes et facettés.

### 1.2. Propriétés en fluage

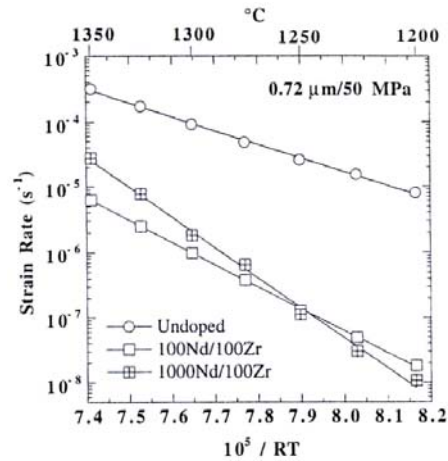
Les effets sur les propriétés en fluage d'une ségrégation de  $Zr^{4+}$  aux joints alumine/alumine, ont intéressé les chercheurs. Yoshida [YOS, 97] a voulu voir si la résistance en fluage d'une alumine (taille de grain environ  $1\mu m$ ) était influencée de la même manière par un dopage (0.1% en poids de zircone) ou par une dispersion de particules de zircone (10% en poids, point sur lequel nous reviendrons dans le paragraphe suivant). Il a mis en évidence qu'un dopage réduit considérablement les taux de fluage et augmente les énergies d'activation (Resp 430 et 650 kJ/mol pour l'alumine pure et la dopée) car la ségrégation aux joints de grains de l'ion  $Zr^{4+}$  est responsable de la diminution du coefficient de diffusion des ions aluminium.



**Figure A-IV-1 Effet d'un dopage à l'ion zirconium sur le taux de fluage en fonction de la température pour une charge appliquée de 15MPa et effet en fonction de la quantité de dopant sur l'énergie d'activation et le taux de fluage à 1250°C sous 30MPa [WAK, 97].**

L'augmentation de la quantité de dopant de 100 à 1000ppm [WAK, 97], réduit le taux de fluage (Figure A-IV-1) et a aussi un effet sur les énergies d'activation (Resp 520, 670 et 760kJ/mol pour l'alumine pure, l'alumine dopée par 100ppm et 1000ppm). Wakai suggère un glissement des joints de grains accommodé par le fluage diffusion contrôlé par les dopants.

Li et al. [LI, 99] ont regardé l'effet d'un co-dopage zircon (100ppm)-néodyme (100, 350, 1000ppm resp.  $d_{Al_2O_3}=0.72, 1.50, 5.20\mu m$ ) ou -scandium (1000ppm,  $d_{Al_2O_3}=0.66\mu m$ ) sur les propriétés en fluage entre 1200 et 1350°C pour des contraintes appliquées variant de 20 à 100MPa.



**Figure A-IV-2 Taux de fluage normalisés à une taille de grains de 0.75 $\mu m$  en fonction de la température sous une charge appliquée de 50Mpa, pour des alumines non dopées et co-dopées 100ppm Nd/100ppm Zr et 1000ppm Nd/100ppm Zr [LI, 99].**

Ils ont mis en évidence la co-ségrégation des dopants aux joints de grains. Le taux de fluage pour un co-dopage Zr-Sc est diminué d'un ordre de grandeur alors que pour Zr-Nd la diminution est de deux à trois ordres de grandeur. Pour eux, le succès du co-dopage vient des différents rayons ioniques des dopants employés ( $r_{Al^{3+}}=0.51\text{\AA}$ ,  $r_{Zr^{4+}}=0.72\text{\AA}$ ,  $r_{Sc^{3+}}=0.73\text{\AA}$  et  $r_{Nd^{3+}}=0.98\text{\AA}$ ). Ils postulent que cette synergie est le résultat d'un meilleur remplissage des joints de grains par les ions dopants, réduisant davantage le volume libre disponible pour le transport aux joints de grains. De plus comme la réduction du taux de fluage peut être obtenue pour des compositions au dessous de la limite de solubilité du néodyme dans l'alumine (Figure A-IV-2), Li et al. insistent sur le fait que cela est tout d'abord un effet de solution solide. Cependant, si les alumines co-dopées en dessous et en dessus de la limite de solubilité de la zircon montrent des comportements en fluage comparables pour la gamme de température étudiée, les énergies d'activation estimées augmentent de paire avec la quantité de néodyme (780, 990, 1060kJ/mol resp pour Nd 100/Zr, Nd 350/Zr et Nd 1000/Zr). Ils en arrivent aux mêmes conclusions que Wakai et al. [WAK,97] sur le rôle d'une seconde phase pendant le fluage et c'est ce que nous allons voir dans le prochain paragraphe.

## **2. La zircon comme seconde phase.**

L'ajout d'une 2<sup>nd</sup> phase de zircon dans l'alumine- $\alpha$  a des conséquences sur la microstructure après frittage et les propriétés mécaniques. C'est pendant le frittage du matériau que les inhibiteurs de croissance de grain préviennent les croissances anormales ce qui a pour conséquence la réduction de la quantité de pores et la limitation de la taille des grains. Ces matériaux atteignent alors de plus fortes contraintes à la rupture. De manière générale, la plupart des céramiques à hautes performances ne sont

pas des matériaux mono-phases. Certaines réticences avaient été émises au début sur les bienfaits d'un ajout de 2<sup>nd</sup> phase car on pensait que ces inclusions seraient des précurseurs de micro-fissures ayant pour conséquence de dégrader les propriétés mécaniques. En effet, ces inclusions peuvent être responsables de micro-fissures mais de nombreux travaux ont montré qu'en dépit de contraintes résiduelles importantes liées à l'existence de différents coefficients de dilatation thermique (ou changement de phase), les micro-fissures peuvent être contrôlées pendant le refroidissement, en utilisant des températures adaptées pour la fabrication du matériau et surtout si la taille des inclusions est inférieure à une valeur critique. L'existence de micro-fissures en front de fissure permet alors la dissipation de l'énergie de rupture d'où une augmentation des valeurs de ténacité. La grande différence entre les numéros atomiques de Al et Zr aura pour conséquence un fort contraste entre les deux phases compatibles chimiquement, contraste facilitant les observations des différentes phases par microscopie électronique.

### 2.1. Conséquences sur la microstructure

De nombreux chercheurs se sont intéressés à ce type de matériaux et plus particulièrement aux conditions de fabrication à respecter de manière à contrôler la formation de micro-fissures. Green [GRE,82] a étudié des matériaux  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  obtenus par compaction de poudre à chaud et contenant jusqu'à 20% en volume de zircone. Après frittage, la taille des grains de zircone a été augmentée par traitement thermique jusqu'à obtenir une taille de grain critique responsable de l'apparition de micro-fissures ou augmentant le taux déjà présent dans le matériau. Pour introduire ces micro-fissures dans le composite, il se base sur le fait que des contraintes internes sont présentes dans le matériau à cause de la transformation martensitique de la zircone. Il est clairement mis en évidence que deux paramètres influencent la taille de grain de l'alumine comme de la zircone : premièrement la quantité de zircone ajoutée et deuxièmement la température ainsi que la durée du traitement thermique.

Pour de faibles teneurs en zircone, on a des croissances anormales des grains d'alumine et plus on augmente le taux de zircone et plus le phénomène tend à disparaître (Figure A-IV-3, [GRE, 82]). Si on regarde l'évolution de la phase zircone présente, on note qu'après fabrication, ces composites contiennent de la zircone sous sa forme quadratique. De manière générale, la quantité de zircone quadratique après fabrication diminue lorsque la fraction volumique de zircone est augmentée.

Pour une fraction volumique donnée de  $\text{ZrO}_2$ , la taille critique des grains de zircone pour la transformation monoclinique-quadratique (Tableau A-IV-1, [GRE, 82]) est indépendante des conditions de traitement thermique mais elle diminue si on augmente la quantité de zircone présente. De plus, la taille critique de grain est de l'ordre de  $1\mu\text{m}$  pour les grains de zircone considérés stabilisés par  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $0,5\mu\text{m}$  sinon).

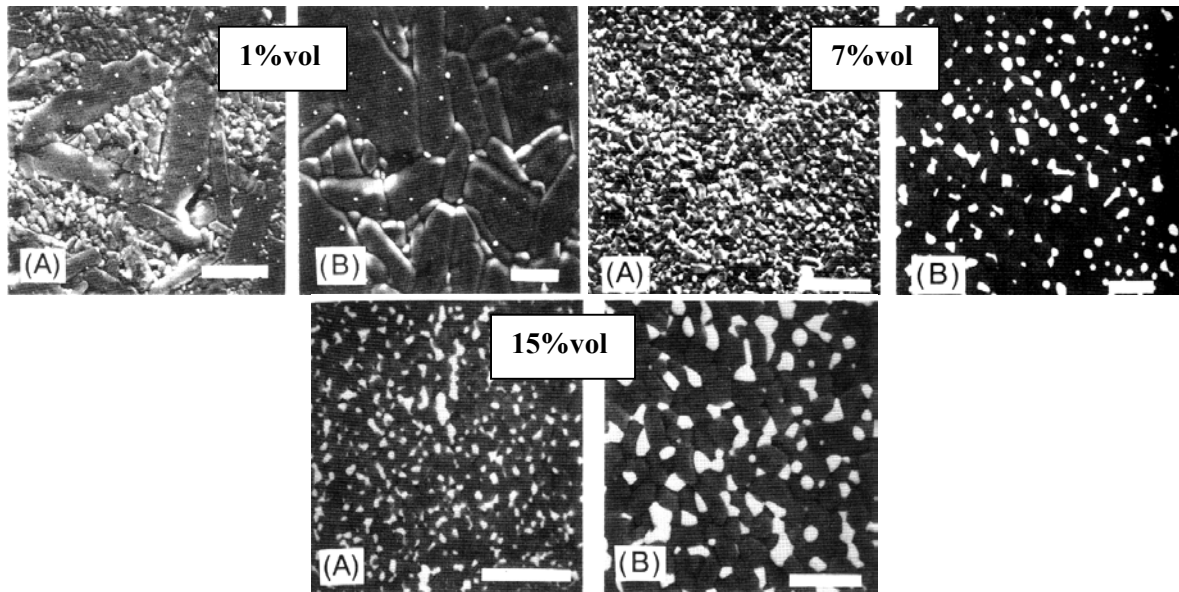


Figure A-IV-3 Microstructures d'alumine- $\alpha$  pour les compositions  $\text{Al}_2\text{O}_3$ / 1, 7.5 et 15% en volume de  $\text{ZrO}_2$  après traitement thermique à (A) 1550°C et (B) 1650°C pendant 2 heures (barre=10 $\mu\text{m}$ ) [GRE, 82].

Composition (vol% $\text{ZrO}_2$ )	Heat-treatment temp./time (°C/h)	Average grain size ( $\mu\text{m}$ )			Critical $\text{ZrO}_2$ size ( $\mu\text{m}$ )
		$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	Ratio	
5	1550/2	1.3	0.39	3.3	>1.2
	1650/4	3.1*	0.76	3.9	>1.3
	1650/8	5.2*	1.15	4.6	>1.9
	1650/12	5.4*	1.35	4.2	>2.2
10	1550/2	1.7	0.97	2.3	1.15
	1650/4	3.0	1.08	2.7	1.35
	1650/8	3.6	1.22	2.9	1.35
	1650/12	3.9	1.38	2.8	1.40
15	1550/2	1.9	0.75	2.6	0.70
	1650/4	2.8	1.23	2.3	0.80
	1650/8	3.3	1.32	2.5	0.85
	1650/12	3.8	1.58	2.4	0.8
20	1550/2	2.3	1.16	2.0	0.83
	1650/4	3.2	1.50	2.2	0.7
	1650/8	4.1	1.78	2.3	
	1650/12	4.3	1.94	2.2	

\*Exaggerated grain growth observed.

Tableau A-IV-1 Taille moyenne des grains d'alumine et de zircon pour différentes compositions et différents traitements thermiques ainsi que la taille critique des grains de zircon pour la transformation monoclinique-quadratique [GRE, 82].

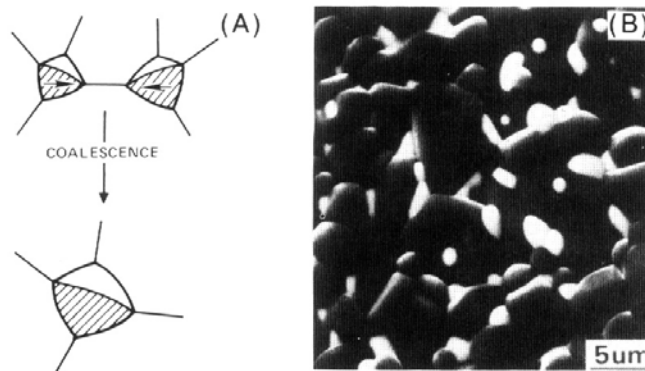
Il a aussi été mis en évidence que pour ce type de matériau, la transformation de phase a lieu conjointement avec la micro-fissuration et que la taille des fissures dépend directement de la taille des grains d'alumine et de zircon.

D'autres personnes comme Lange [LAN, 84], se sont demandées qu'elle était l'importance de la distribution de la 2<sup>nd</sup> phase et comment se faisait la croissance de grain pour la zircon. Les matériaux obtenus à partir de poudres, étaient des aluminés- $\alpha$  contenant 0 à 10% en volume de zircon cubique stabilisée par 6,6% molaire d' $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Les résultats sur l'évolution de la microstructure sont les mêmes que précédemment et à partir de 5% en volume de zircon, Lange considère la croissance de grain comme étant contrôlée. Les particules de zircon initialement localisées entre les particules d'alumine sont suffisamment mobiles pendant la croissance des grains d'alumine pour se regrouper aux points



quadruples ou triples. C'est pourquoi, on parle de croissance de grain par coalescence pour la zirconie (Figure A-IV-4, [LAN, 84]).

Lorsqu'il y a croissance de grain anormale de l'alumine, les grains de zirconie peuvent être jusqu'à plus de 10 fois plus petits que ceux d'alumine et peuvent être localisés non plus aux points multiples mais à l'intérieur même des grains d'alumine. Il est donc très important d'avoir une distribution uniforme de la 2<sup>nd</sup> phase au sein du matériau si on veut qu'elle joue son rôle vis à vis de la diminution de la taille des grains d'alumine lors du frittage. Okada [OKA, 92] a montré qu'une distribution non uniforme de la taille des grains dans ces composites riches en alumine était développée lors d'un recuit à haute température (supérieure à celle de frittage) dès le début et liée au fait que la phase présente minoritairement retarde la croissance de la phase majoritaire (influence sur les plus proches voisins).



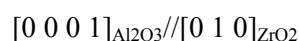
**Figure A-IV-4 (A) Schéma explicatif du phénomène de coalescence à un point quadruple (B) Photographie MEB montrant des grains de zirconie après coalescence (5% en volume de ZrO<sub>2</sub>, 1700°C pendant 2h) [LAN, 84].**

Le mécanisme par lequel les particules de zirconie localisées aux joints de grains dans l'alumine empêchent la croissance de grain est comparable à celui des pores au détail près que les pores peuvent disparaître. Ceci a pour conséquence un ralentissement de la croissance des grains dans ces matériaux alumine-zirconie, lié à un effet d'épinglage Zener (OKA, 92). Tant que la quantité de zirconie ajoutée est comprise entre 1 et 15% (distribution homogène), le rapport entre le diamètre D des grains d'alumine et le rayon r des particules sphériques de seconde phase, peut s'écrire (CHE,90):

$$D/r = 0.75/f^{1/3}$$

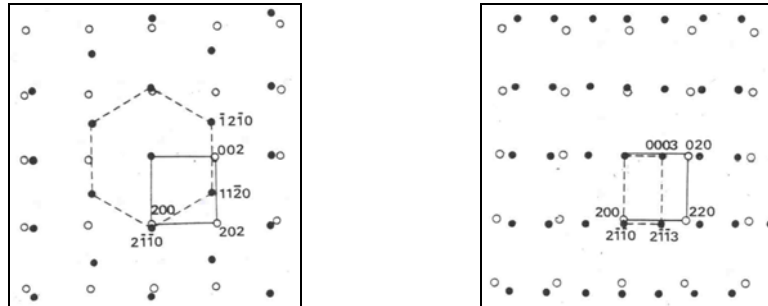
avec f la fraction volumique de 2<sup>nd</sup> phase. Cela explique les observations faites précédemment sur le comportement du matériau pour une même quantité de zirconie présente.

Mazerolles et al. [MAZ, 86] ont pu mettre en évidence dans un composite alumine-zirconie obtenu par solidification orientée (zirconie stabilisé en phase quadratique ou cubique) des relations d'épitaxie entre les deux phases. Ils ont prouvé que les interfaces facettées correspondent à des plans cristallographiques précis (Figure A-IV-5):



$$[2 \ -1 \ -1 \ 0]_{\text{Al}_2\text{O}_3} // [1 \ 0 \ 0]_{\text{ZrO}_2}$$

Quant aux interfaces semi-cohérentes, elles présentent un alignement parfait avec les directions principales de chaque phase.



**Figure A-IV-5 Diagrammes de diffraction électronique obtenus sur les interfaces alumine/zircone:  $(0 \ 0 \ 0 \ 1)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (0 \ 1 \ 0)_{\text{ZrO}_2}$  et  $(0 \ 1 \ -1 \ 0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (0 \ 0 \ 1)_{\text{ZrO}_2}$  [MAZ, 86].**

## 2.2. Conséquences sur les propriétés mécaniques à température ambiante

Il existe différents moyens pour renforcer les céramiques. Une première approche est basée sur les processus microstructuraux associés à des changements de taille et de forme de grain pour le matériau constituant la matrice. D'autres impliquent des procédés de renforcement comme ceux introduits par incorporation de « whiskers » ou de fibres. Une autre approche est l'incorporation de particules métalliques ou d'une phase métallique qui augmente la ténacité via une déformation plastique dans la phase métallique. On peut aussi combiner ces procédés avec la transformation martensitique de la zircone.

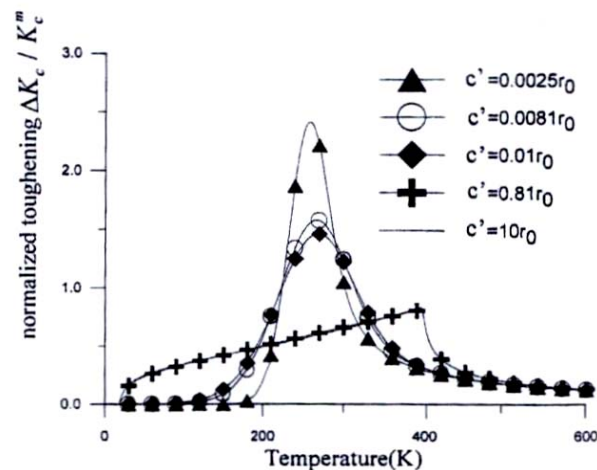
Claussen [CLA, 77] a étudié les effets introduits par la micro-fissuration sur le  $K_{Ic}$  des aluminés contenant des ajouts de zircone non stabilisés grâce à des essais de flexion 3 points (Figure A-IV-6, [CLA, 77]). La ténacité augmente avec la diminution de la taille des inclusions et l'augmentation de la fraction volumique ce qui équivaut à une augmentation de la densité de micro-fissures.

Cependant, pour que les particules ajoutées conduisent à une augmentation de ténacité il faut que : 1) les inclusions aient un plus petit coefficient de dilatation que la matrice ou doivent présenter une transformation conduisant à une dilatation lors du refroidissement pour la température de préparation du matériau choisie et 2) les inclusions doivent être plutôt anguleuses que sphériques. C'est seulement dans ces conditions que des micro-fissures peuvent être introduites.



résistance à la fissuration caractéristique de l'opposition à la création de surfaces de rupture. Il est admis que les fissures tendent à se propager en mode I dans leur plan propre (perpendiculaire à la contrainte appliquée). Dans le cas de matériaux hétérogènes, la propagation peut avoir lieu en mode mixte. Une fissure est toujours ralentie par des obstacles placés le long de son chemin car elle est obligée de les contourner ou de les traverser. Faber et Evans [EVA, 83] ont analysé l'influence de la géométrie des particules sur la déflexion des fissures. Ils ont montré que 20% de fraction d'obstacles permettent une déflexion maximale mais aussi que les particules sphériques sont les moins efficaces. On obtient des ténacités pour ces composites quatre fois supérieures à celle de la matrice.

Liang et Zhao [LIA, 99] ont voulu comprendre l'effet sur les propriétés macroscopiques (ténacité) de la distribution de la taille des grains de zircon quadratique, modélisée par une distribution gaussienne pour ces céramiques biphasées. Leur modèle est basé sur le fait que plus les particules sont grosses et plus la température  $M_s$  de début de transformation martensitique spontanée est élevée. Ils montrent que plus la distribution de la taille des grains est concentrée (Figure A-IV-8 où  $c' = r_{+grand} - r_{+petit}$  faible) et plus grande sera la valeur normalisée  $(\Delta K_c)_{max} / K_c^m$  avec  $K_c^m$  la ténacité de la matrice et  $(\Delta K_c)_{max}$  celle liée à la transformation. Plus la distribution est étalée, plus  $(\Delta K_c)_{max}$  va décroître en valeur mais la gamme de température pour laquelle la ténacité est plus grande qu'une certaine valeur devient plus large (Figure A-IV-8).



**Figure A-IV-8** Effet de la valeur de la largeur de la distribution de la taille des particules de zircon ( $c' = r_{+grand} - r_{+petit}$ ) sur les courbes normalisées de la ténacité en fonction de la température pour une alumine contenant 20% en volume de zircon de taille moyenne  $0.27\mu m$  ( $r_0$ ) [LIA, 99].

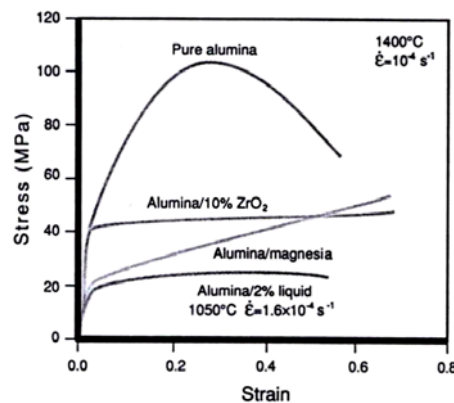
### 2.3. Influence sur les propriétés mécaniques à haute température

L'avantage des composites alumine-zircone est leur stabilité face à la croissance de grain statique ou dynamique, grâce à l'effet d'épinglage des grains de zircon. Ces matériaux duplex peuvent maintenir leur microstructure fine après des déformations super-plastiques à des températures n'excédant pas celles de frittage.

- Les propriétés de ces matériaux duplex en compression et en traction à haute température

Comme nous l'avons vu précédemment, les aluminés à fins grains subissent des croissances de grains rapides conduisant à un durcissement lors des essais de compression ou de traction à haute température. Alors que si par exemple, 10% en volume de zircone sont ajoutés, alors pendant la déformation superplastique, la taille de grain reste la même et il y a suppression du comportement de durcissement « strain-hardening » (Figure A-IV-9, [CHE, 90]).

Plus généralement, les propriétés mécaniques du matériau dépendent de la fraction volumique de zircone présente : pour de faibles pourcentages (<5% en volume), la contrainte d'écoulement augmente de paire avec la teneur en zircone (ie.  $Zr^{4+}$ , [WAN, 91]) tandis que pour de plus fortes concentrations, une augmentation de la teneur en zircone conduit à un adoucissement de l'écoulement (diminution, [KEL,88]). Ces différences de comportements entre l'alumine pure et l'alumine contenant une seconde phase zircone sont généralement attribuées à la limitation du glissement aux joints de grains [CHE, 90] et à la ségrégation inter-granulaire de l'ion  $Zr^{4+}$ .



**Figure A-IV-9 Courbes contrainte-déformation pour une alumine pure et une alumine contenant 10% en volume de zircone (1400°C,  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) [CHE, 90].**

A des températures inférieures à 1300°C, on peut avoir un comportement superplastique pour des composites ne contenant que 3% molaire de zircone par ajout de dopants tels  $Ti^{4+}$  et  $Mn^{2+}$ . Xue et Chen [XUE, 96] ont atteint 100% de déformation avec un système mettant le matériau sous contrainte bi-axiale en tension. Ils attribuent cet effet à la présence des dopants, à cause de leurs conséquences sur la diffusion et sur les énergies d'activation.

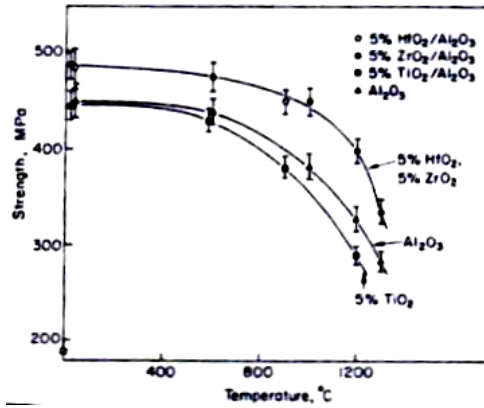


Figure A-IV-10 Evolution de la contrainte à rupture en flexion en fonction de la température pour l'alumine pure (5µm) et l'alumine-zircone (5% en volume, 2µm) [WAN, 91].

L'influence de la zircone sur les propriétés en flexion 3-points de tels composites est limitée à une certaine gamme de température. Pour des températures inférieures à 1100°C, l'ajout de la seconde phase renforce le matériau (contrainte à rupture supérieure à celle du matériau brut) grâce à une bonne contrainte cohésive des interfaces. A partir de 1100°C, il y a chute des propriétés mécaniques due à la diminution de cette cohésion interfaciale (Figure A-IV-10, [WAN, 91]). Ces observations sont aussi valables pour un ajout de HfO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>.

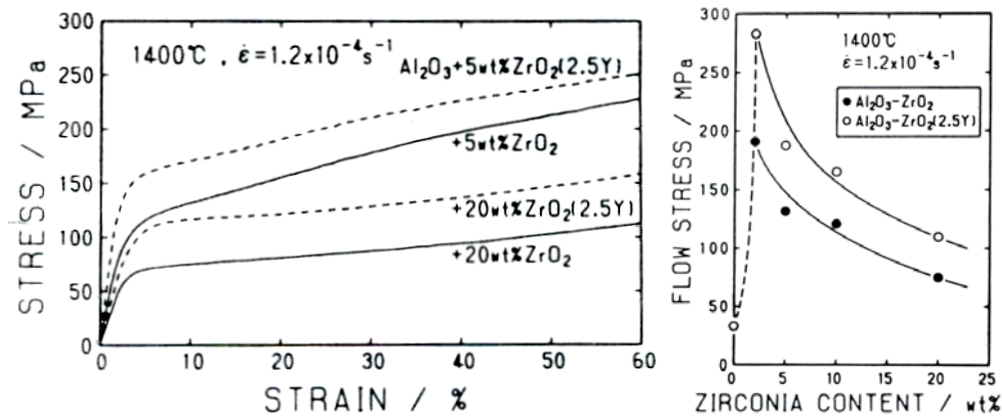
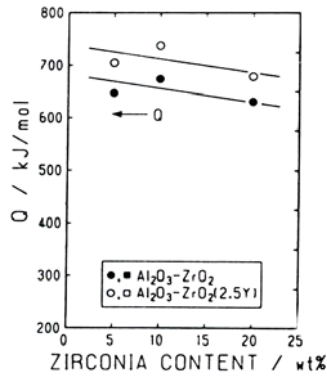


Figure A-IV-11 Comparaison des courbes contrainte-déformation pour les compositions Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (0-2.5Y et 5-20% en poids) et évolution de la contrainte d'écoulement à 10% en fonction de la teneur en poids de zircone et de la présence ou non d'yttrium, à 1400°C [OKA, 91].

Le fait que la zircone en tant que seconde phase soit associée à l'yttrium pour être stabilisée nous oblige à revenir sur le couple Y-Zr. Okada et al. [OKA, 91] ont comparé le comportement en compression de l'alumine contenant 5 ou 20% en poids de zircone stabilisée ou non par 2.5% molaire d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La comparaison des courbes contrainte déformation montrent que la présence d'yttrium permet d'atteindre de plus fortes contraintes d'écoulement même si une augmentation de la quantité de zircone influe dans l'autre sens (Figure A-IV-11).

Si on reporte la valeur de la contrainte d'écoulement en fonction de la quantité de zircone présente en présence d'yttrium, on constate vers 2% un pic qui est associé avec un changement de l'énergie d'activation pour les déformations aux hautes températures (Figure A-IV-11).



**Figure A-IV-12** Energie d'activation en fonction de la teneur en poids de zircone pour les compositions  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (0-2.5Y) [OKA, 91].

Il y a diminution de l'énergie d'activation avec une augmentation de la quantité de zircone présente (Figure A-IV-12). Les auteurs expliquent ce comportement lors de la déformation à haute température par un durcissement lié à une augmentation de la taille des grains, augmentation plus importante quand la quantité de zircone diminue.

- Le comportement en fluage

Le comportement en fluage de telles microstructures a lui aussi attiré l'attention des chercheurs qui ont voulu comprendre l'influence de cette seconde phase ([FRE,94], [CHE,97], [CLA, 97], [YOS, 00, 97]...). Tous s'accordent à dire que les propriétés en fluage dépendent non seulement de la taille des grains mais aussi de la pureté et du type de phase vitreuse éventuellement présente aux joints de grains. L'effet bénéfique de la seconde phase est perdu lorsqu'une quantité significative de phase liquide est présente. De plus, c'est la ségrégation aux joints de grains de  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  qui est tenue pour responsable de la diminution des taux de fluage de plusieurs ordres de grandeur par rapport à l'alumine seule. Les mécanismes responsables de la déformation en fluage pour les constituants de base de ces composites, sont les réactions d'interface et la diffusion prépondérantes respectivement à basse ou haute contrainte comme nous l'avons vu précédemment.

Clarisse et al. [CLA, 97] ont regardé le comportement en fluage de tels composites contenant 20, 50 et 80% de zircone en fraction volumique (AZ80, AZ50 et AZ20, Figure A-III-10). L'allure des courbes taux de déformation-contrainte appliquée est similaire à celles obtenues pour les matériaux de base, ce qui permet de supposer que les mécanismes de déformation le sont aussi. Ils ont mis en évidence une influence de la taille de grains pour AZ50 ce qui tend à prouver que l'accommodation de la vitesse de fluage des composites est liée aux interfaces alumine-zircone. Pour de plus faibles teneur en zircone

(AZ20,  $d_{Al_2O_3}=1.5\mu m$ ), c'est la modification des coefficients de diffusion par ségrégation d'ions aux joints de grains qui leur semble être l'explication.

Il est important de comprendre et de différencier l'influence de  $Y^{3+}$  et de  $Zr^{4+}$  car on a vu dans les paragraphes précédents les avantages d'un co-dopage de l'alumine. La littérature reste très floue à ce sujet et attribue les améliorations des propriétés en fluage à la ségrégation de  $Zr^{4+}$  aux joints de grains. Yoshida [YOS, 97, 00] a comparé les comportements en fluage d'une alumine pure, d'une alumine dopée par  $ZrO_2$  (présence  $Zr^{4+}$ , pas d'yttrium) et d'une alumine contenant des grains de seconde phase  $ZrO_2$  stabilisée par de l'yttrium. Un dopage à 0.1% permet une diminution des taux de fluage de plus d'un ordre de grandeur. Le gain sur les taux de fluage comparé aux taux précédents (dopage 0.1%) si on ajoute une quantité de zircone 100 fois supérieure est négligeable par rapport à celui obtenu si on compare les taux pour l'alumine pure et l'alumine dopée. L'augmentation de la résistance au fluage dans les matériaux alumine-zircone est due à la ségrégation des ions zirconium aux joints de grains plutôt qu'à l'effet de dispersion des particules de  $ZrO_2$  stabilisée à l'yttrium (Figure A-IV-13). De plus, la différence entre les valeurs des vitesses de fluage ne peuvent pas s'expliquer par la différence de taille de grains ou la croissance des grains car la taille des grains d'alumine est sensiblement la même ( $\sim 1 \mu m$ ) dans les trois matériaux (alumine pure, dopée et contenant une seconde phase) et la croissance de grains pendant le fluage est négligeable.

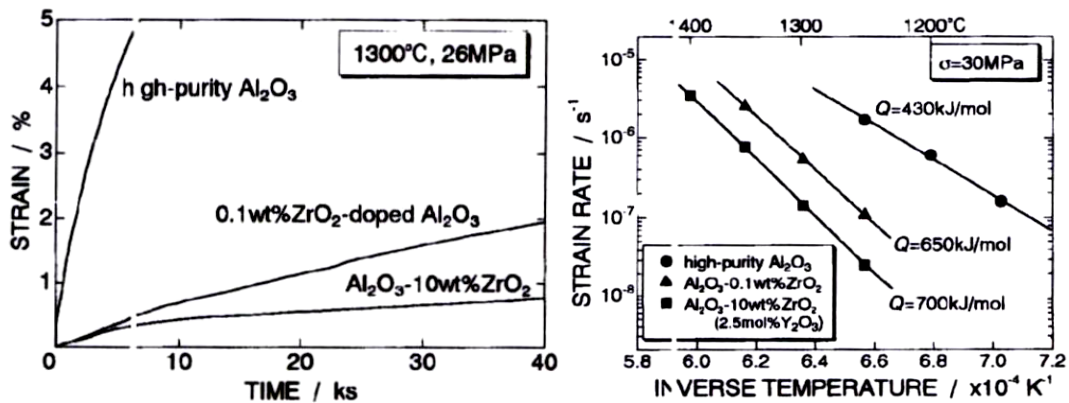


Figure A-IV-13 Courbes de fluage pour une alumine pure, une alumine dopée par 0.1% et 10% en poids de  $ZrO_2$  (2.5% molaire de  $Y_2O_3$ ) et tracés d'Arrhenius du taux de fluage en fonction de l'inverse de la température pour les mêmes compositions sous une charge appliquée de 30MPa [YOS, 97].

La Figure A-IV-13 montre aussi l'évolution de l'énergie d'activation des trois matériaux. On peut noter l'augmentation drastique de la valeur de cette énergie lors d'un dopage par la zircone et ce dans des proportions comparables à celle due à la présence de la zircone comme seconde phase. La comparaison avec les valeurs d'énergie d'activation obtenues pour d'autres compositions de composites alumine-zircone dans les travaux de Wang [WAN, 91] et d'Okada [OKA, 94] leur



permettent d'affirmer que la diffusion des ions aluminium aux joints de grains est retardée par la ségrégation des ions zirconium à ces mêmes joints.

Chevalier et al. [CHE, 97] ont aussi noté dans leurs travaux une augmentation des taux de fluage lors de zircone stabilisée par de l'yttrium (10% en volume de  $ZrO_2$ , 3% molaire de  $Y_2O_3$ ). Pour eux, cela est lié aux changements de la phase vitreuse présente aux joints de grains lorsque l'yttrium y est ségrégué. La présence d'yttrium ne leur semble pas favorable à une bonne résistance en fluage pour ce type de matériau. D'après leurs observations microstructurales, la cavitation et la micro-fissuration par glissement aux joints de grains sont responsables de la déformation en fluage.

## V. **Tableau récapitulatif.**

Type d'ajouts	Conséquences sur la microstructure	Effet de la ségrégation inter-granulaire sur la déformation à haute température
$\alpha-Al_2O_3$	Diminue température de transition à l'alumine- $\alpha$ i.e. augmente cinétique de transformation (germe de croissance) [KUM, 85] Aide à la densification	
MgO	Diminue anisotropie des grains [CHE,96], [RAD, 99] Utile pour densification [DYN, 82], [RAD, 99]	Augmente les taux de fluage
$SiO_2$	Aide à la densification	Augmente les taux de fluage
<u>Co-dopage</u> $SiO_2+NaO_2$ $SiO_2+CaO$ $SiO_2+MgO$	Croissances anormales allongées des grains d'alumine- $\alpha$ [SON, 90]	Diminue les taux de fluage Croissances anormales orientées des grains d'alumine- $\alpha$
$Fe_2O_3$	Diminue température de transition à l'alumine- $\alpha$ (agent nucléant) i.e. augmente cinétique de transformation [WAK, 62], [BYE, 74], [DYN, 82] Aide à la densification [TAR, 97]	Augmente les taux de fluage [TAR, 97] Croissances anormales en plaquettes des grains d'alumine- $\alpha$
$Y_2O_3$	Grains équiaxes	Diminue les taux de fluage [LAR, 99], [YOS, 00]
$ZrO_2$	Si dopant : aide à la densification [WAK, 97] Si 2 <sup>de</sup> phase : Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage [WAK, 97]
<u>Co-dopage</u> MgO+ $Y_2O_3$		Diminue les taux de fluage [LAR, 90], [ROB, 91]
$ZrO_2+ Y_2O_3$	Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage
$SiO_2+ Fe_2O_3$	Diminue la taille des grains	Diminue les taux de fluage [WIL, 93]

## A

ADACHI H., TSUKADA M., SATOKO C., *Discrete variational X alpha cluster calculations I. Application to metal clusters*, Journal of the physical society of Japan, 45 (1978) 875-883

ALMEIDA, Thèse de doctorat, 07-1995

## B

BHAVE R.R., *Membranes :Synthesis,Characteristics and Applications*, Van Nostrand Reinhold, 1991

BUNSELL A.R., BERGER M.H., *Fine ceramic fibers*, Marcel Dekker, 1999

BYE G.C., SIMPKIN G.T., *Influence of Cr and Fe on formation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the american ceramic society, 57 [8] (1974) 367-71

## C

CAHN R.W. / SWAIN M.V., *Structure and properties of Ceramics*, Materials Science and technology, Vol. 11, VCH, 1994

CANNON W.R., *Review: creep of ceramics. Part1: Mechanical characteristics*, Journal of materials science, 18 (1983) 1-50

CANNON W.R., *Creep behavior and grain boundary sliding in polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the american ceramic society, 60 (1977) 44-47

CHEN I.W., *Development of superplastic structural ceramics*, Journal of the american ceramic society bulletin, 73 [9] (1990) 2585-2609

CHEVALIER J., OLAGNON C., FANTOZZI G., GROS H., *Creep behavior of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina*, Journal of the european ceramic society, 17 (1997) 859-64

CHOKHI A.H., *High temperature mechanical properties of single phase alumina*, Journal of materials science, 21 (1986) 705-10

CLARISSE L., BADDI R., BATAILLE A., CRAMPON J., DUCLOS R., VICENS J., *Superplastic deformation mechanisms during creep of alumina-zirconia composites*, Acta metallurgica et materialia 45 [9] (1997) 3843-53

CLARKE D.R., *High temperature deformation of a polycrystalline alumina containing an intergranular glassy phase*, Journal of materials science, 20 (1985) 1321-32

CLAUSSEN N., *Effect of induced microcracking on the fracture toughness of ceramics*, Journal of the american ceramic society, 56 [6] (1977) 559-562

COBLE R.L., *A model of boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials*, Journal of applied physics, 34, 6 (1963) 1679

## D

DYNYS F.W., HALLORAN J.W., *Alpha-alumina formation in alum-derived gamma-alumina*, Journal of the american ceramic society, 65 [9] (1982) 442-448

## E

EVANS A.G., FABER K.T., *Crack deflection processes : I theory, II experiment*, Acta metallurgica, 31 (1983) 565-576, 577-584

## F

FLORY, *Gels and gelling processes*, Discussions Faraday society, 57 (1974) 7-18

FRENCH J.D., ZHAO J., HARMER M.P., *Creep of duplex microstructures*, Journal of the american ceramic society, 77 [11] (1994) 2857-2865

## G

GREEN D.J., *Critical microstructures of microcracking in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites*, Journal of the american ceramic society, 65 [12] (1982) 610-614

GUPTA T.K., BECHTOLD J.H., KUZNIKI R.C. et al., *Stabilisation of tetragonal phase in polycrystalline zirconia*, Journal of materials science, 12 (1977) 2421-2426

GUST M., GOO G., WOLFENSTINE J., MECARTENEY M.L., *Influence amorphous grain boundary phases on the superplastic behaviour of 3mol%-yttria-stabilised tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP)*, Journal of the american ceramic society, 76 (1993) 1681-1690

## H

HERRING, *Diffusional viscosity of a polycrystalline solid*, Journal of applied physics, 21 (1950) 437

HIRAYAMA T., *High temperature characteristics of transition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with ultra-fine spherical particles*, Journal of the american ceramic society, 70 [6] (1987) C122-C124

HOLLENBERG G.W., GORDON R.S., *Effect of oxygen partial pressure on the creep of polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped with Cr, Fe or Ti*, Journal of the american ceramic society, 56 [3] (1973) 140-147

## I

IKUMA Y., GORDON R.S., *Effect of doping simultaneously with iron and titanium on the diffusional creep of polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the american ceramic society, 66 [2] (1983) 139-147

ILER, *Fibrillar colloidal boehmite; progressive conversion to gamma, theta and alpha aluminas*, Journal of the american ceramic society, 44 [12] (1961) 618-624

## K

KELLETT B.J., LANGE F.F., Hot forging characteristics of transformation toughened Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> composites, Journal of materials research, 3 (1988) 545

KUMAGAI M., MESSING G.L., *Controlled transformation and sintering of a boehmite sol-gel by  $\alpha$ -alumina seeding*, Journal of the american ceramic society, 68 [9] (1985) 500-505

## L

LAKKI A., SCHALLER R., CARRY C., BENOIT W., *High temperature anelastic and viscoplastic deformation of fine-grained magnesia and magnesia-yttria doped alumina*, Journal of the american ceramic society, 82 [8] (1999) 2181-2187

LANGE F.F., HIRLINGER M.M., *Hindrance of grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by ZrO<sub>2</sub> inclusions*, Journal of the american ceramic society, 67 [3] (1984) 164-168

LARTIGUE S., CARRY C., PRIESTER L., *Grain boundaries in high temperature deformation of yttria and magnesia co-doped alumina*, Journal de Physique, vol. 51, Suppl. C1, (1990) C1.985-C1.990

LEE W.E., LAGERLOF K.P.D., *Structural and electron diffraction data for sapphire ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)*, Journal of electron microscopy technique, 2 (1985) 247-258

LESSING P.A., GORDON R.S., *Creep of polycrystalline alumina, pure and doped with transition metal impurities*, Journal of materials science, 12 (1977) 2291-2302

LI Y.Z., WANG C., CHAN H.M., et al., *Co-doping of alumina to enhance creep resistance*, Journal of the american ceramic society, 82 [6] (1999) 1497-1504

LIANG Y.M., ZHAO J.H., *Effect of zirconia particle size distribution on the toughness of zirconia containing ceramics*, Journal of materials science, 34 (1999) 2175-2181

LOUDJANI M.K., CORTES R., *Study of local microstructure around zirconium ions in grain boundaries of polycrystalline  $\alpha$ -alumina by x-ray absorption spectroscopy and chemical analysis of thin foils*, Journal of the european ceramic society, 19 (1999) 2659-2666

## M

MAZEROLLES L., MICHEL D., PORTIER R., *Interfaces in oriented Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics*, Journal of the american ceramic society, 69 [3] (1986) 252-255

## N

NABARRO F.R.N., *Steady state diffusional creep*, Philosophical magazine, 16 (1967) 231

NIEH T.G., WADSWORTH J., *Effect of grain size on superplastic behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /YTZ*, Journal of materials research, 5 (1990) 2613-2615

## O

OKADA K., SAKUMA T., *The role of Zener's pinning effect on the grain growth in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, Journal of the ceramic society of Japan, 100 [4] (1992) 382-386

OKADA K., SAKUMA T., *Grain growth kinetics in ZrO<sub>2</sub> dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics*, British ceramics transactions, 93 (1994) 71-74

OKADA K., YOSHIZAWA Y., SAKUMA T., *High temperature deformation in alumina- rich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, in : Science of engineering ceramics'91, Proc. of the 1<sup>st</sup> international symposium, ed. S. Kimura, K. Niihara, oct. 1991, Japan (1991) 251-256

OWEN D.M., CHOKSHI A.H., *The constant stress tensile creep behaviour of a superplastic zirconia-alumina composite*, Journal of materials science, 29 (1994) 5467-5474

## P

PIERRE A.C., *Porous sol-gel ceramics*, Ceramics International, 23 (1997) 229-238

## R

RADONJIC L., NIKOLIC L., *Microstructural and sintering behaviour of magnesia doped, seeded, different boehmite derived alumina*, Ceramics International, 25 (1999) 567-575

ROBERTSON A.G., WILKINSON D.S., CACERES S.H., *Creep and creep fracture in hot-pressed alumina*, Journal of the american ceramic society, 74 (1991) 915-921

RUHLE M., CLAUSSEN N., HEUER A.H., *Microstructural studies of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-containing tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles*, in : Science and technology of zirconia II, Advanced in ceramics, vol 12, ed. N. Claussen, American ceramic soc., (1984) 352-370

## S

SATO E., MORIOKA H., KURIBAYASHI K., SUNDARARAMAN D., *Effect of small amount of alumina doping superplastic behaviour of tetragonal zirconia*, Journal of materials science, 34 (1999) 4511-4518

SMYSER B.M., SISSON R.D., *Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transformations on grain growth in ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nano-composites*, Ceramic engineering and science proceedings, 19 [4] (1998) 445-452

SONG H., COBLE R.L., *Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina*, Journal of the american ceramic society, 73 [7] (1990) 2077-2085

SONG H., COBLE R.L., *Morphology of platelike abnormal grains in liquid phase-sintered alumina*, Journal of the american ceramic society, 73 [7] (1990) 2086-2090

SUBBARAO E.C., *Zirconia- an overview*, in : Science and technology of zirconia, Advances in ceramics, Vol. 3, ed. A.H. Heuer, American Ceramic Society, 1981 1-25

## T

TARTAJ J., MESSING G.L., *Anisotropic grain growth in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped alumina*, Journal of the european ceramic society, 17 (1997) 719-725

TARTAJ J., MESSING G.L., *Effect of the addition of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructural development of boehmite-derived alumina*, Journal of materials science letters, 16 (1997) 168-170

TSUKUMA K., UEDA K., SHIMADA M., *Strength and fracture toughness of isostatically hot-pressed composites of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-partially stabilised ZrO<sub>2</sub>*, Journal of the american ceramic society, 68 [1] (1985) C4-C5

## W

WAKAI F., NAGANO T., IGA T., *Hardening in creep of alumina by zirconium segregation at the grain boundary*, Journal of the american ceramic society, 80 [9] (1997) 2361-2366

WAKAO, HIBINO, *Effects of metallic oxides on  $\alpha$  transformation of alumina*, Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensko Hokoku, 11 (1962) 588-595

WANG H.A, KROGER F.A., *Pore formation during oxidative annealing of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe and slowing of grain growth by precipitates and pores*, Journal of materials science, 15 (1980) 1978-1986

WANG J.D., RAJ R., *Interface effect in superplastic deformation of alumina containing zirconia, titania or hafnia as a second phase*, Acta metallurgica et materialia, 39 (1991) 2909-2919

WILSON D.M., VISSER L.R., *High performance oxide fibers for metal and ceramic composites*, Composites A, 32 (2001) 1143-1153

## X

XUE L.A., CHEN I.W., *Superplastic alumina at temperatures below 1300°C using charge-compensating dopants*, Journal of the american ceramic society, 79 [1] (1996) 233-238

## Y

YOSHIDA H., IKUHARA Y., SAKUMA T., *A critical factor to determine the high temperature creep resistance in cation-doped polycrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Key engineering materials, vol. 171-174 (2000) 809-816

YOSHIDA H., OKADA K., IKUHARA Y., SAKUMA T., *Improvement of high temperature creep resistance in fine-grained Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Zr<sup>4+</sup> segregation in grain boundaries*, Philosophical magazine letters, n°1 [76] (1997) 9-14

YOSHIZAWA Y.I., SAKUMA T., *Improvement of tensile ductility in high purity alumina due to magnesia addition*, Acta metallurgica et materialia, 40 [11] (1992) 2943-2950

YOSHIZAWA Y.I., SAKUMA T., *Evolution of microstructure and grain growth in ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub> O<sub>3</sub> alloys*, ISIJ international, 29 (1989) 746-752

# **CHAPITRE B**

<b>I. Les matériaux massifs.</b>	<b>2</b>
1. Les essais mécaniques.	2
1.1. Préparation des échantillons	2
1.2. A température ambiante	2
1.2.1. Le test brésilien	2
1.2.2. Le test de flexion 3-points	4
1.3. A haute température	6
1.3.1. Essais de flexion 3-points	6
1.3.2. Essais de flexion 4-points	6
2. Observation de la structure et de la microstructure.	7
2.1. Composition et structure	7
2.2. Microscopie électronique à balayage	8
2.2.1. Observations	9
2.2.2. L'EBSD	9
2.3. Microscopie électronique en transmission	11
2.4. Analyse d'image	12
<b>II. Les fibres.</b>	<b>14</b>
1. Les essais mécaniques.	14
1.1. Les essais de traction uni-axiale et le fluage sur mono-filaments	15
1.1.1. Préparation des mono-filaments	15
1.1.2. Présentation de la machine de traction uniaxiale	16
1.1.3. Asservissement et acquisition	17
1.1.4. Le four	17
1.2. Les essais de fluage sur mèches	19
1.2.1. Préparation des mèches	19
1.2.2. Le four	20
2. Techniques d'observations des fibres, de leur structure et de leur microstructure.	20
2.1. Mesure du diamètre des fibres : la nappe laser	20
2.2. Composition et structure	21
2.3. Observation des faciès de rupture	21
2.4. Techniques d'élaboration des lames minces	22
2.5. Analyse d'image	22



Dans cette étude, nous avons eu à utiliser des techniques expérimentales spécifiques aux matériaux céramiques massifs et d'autres spécifiques aux fibres. Chacun de ces matériaux a des caractéristiques différentes et requière des techniques appropriées. Pour les fibres céramiques de faible diamètre, ce sont leur dimension et leur fragilité qui rendent leurs caractérisations mécanique et microstructurale délicates alors que pour le matériau massif co-extrudé, c'est le fait d'avoir deux phases avec des propriétés différentes qui nous a obligé à réviser certaines méthodes expérimentales, particulièrement lors de la préparation des lames minces.

## **I. Les matériaux massifs.**

On appellera matériau massif dans cette étude, les filaments céramiques obtenus par co-extrusion de pâtes à base de sol-gels ou de poudres, filaments monophasés ou biphasés (alumine-zircone), de diamètre variant de 1 à 2mm selon le procédé utilisé et de section cylindrique ou carré (Cf. Description des matériaux de l'étude Chapitre D).

### **1. Les essais mécaniques.**

#### 1.1. Préparation des échantillons

Les dimensions « classiques » de ces matériaux nous ont permis d'utiliser une micro-tronçonneuse afin de préparer les échantillons. Le choix de cet appareil destiné traditionnellement à la préparation de rondelles ou tronçon d'épaisseur contrôlée pour la fabrication de lames minces, est justifié par le fait que le tronçonnage est moins agressif et donc moins destructif pour le matériau que les tronçonneuses utilisées pour la découpe d'échantillons céramiques plus volumineux (vitesses de tronçonnage plus rapides). Ceci est particulièrement vrai pour les matériaux co-extrudés pour lesquels, selon les compositions et les traitements thermiques, un délaminage et des fissures apparaissent lors d'un tronçonnage rapide, faussant ainsi les résultats des essais mécaniques. On a ainsi limité la perte d'échantillons (d'autant plus précieux qu'ils étaient peu nombreux).

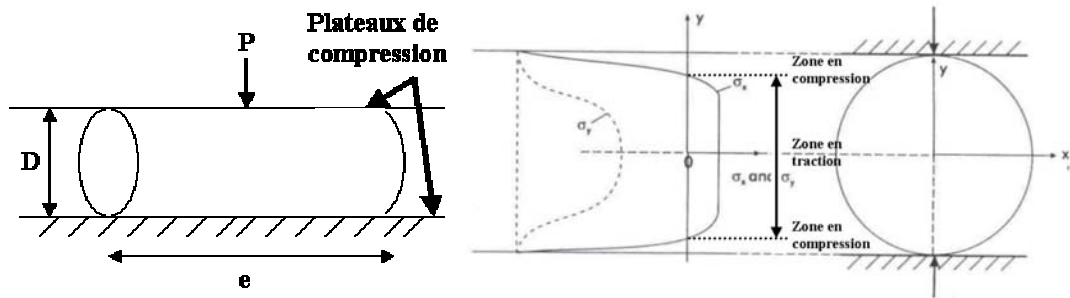
#### 1.2. A température ambiante

Deux types d'essais ont été utilisés. Le premier test est le test brésilien ou test de compression diamétrale, test facile à mettre en œuvre et choisi pour classer de manière rapide les échantillons les uns par rapport aux autres. Le second plus classique, a été utilisé pour estimer la contrainte à la rupture des matériaux sélectionnés : c'est le test de flexion 3-points.

##### 1.2.1. Le test brésilien

Ce test est une méthode expérimentale simple utilisée pour mesurer la contrainte en tension de matériaux fragiles. Il nécessite très peu de matériau et se fait sans amarrage de l'échantillon. Un échantillon cylindrique et droit, est comprimé diamétralement entre deux plateaux parallèles [RUD, 63]. La contrainte maximale en tension est obtenue dans la direction normale à celle de chargement, le

long du diamètre chargé et est proportionnelle à la charge appliquée. Sous certaines conditions, ces contraintes en tension sont responsables de la rupture du cylindre selon le diamètre joignant les points de contact entre l'échantillon et les plateaux de chargement. La contrainte en tension à rupture peut ainsi être estimée à partir de la charge à la rupture. Il est indispensable d'avoir un bon parallélisme des plateaux ainsi qu'une bonne linéarité du cylindre testé afin de limiter les concentrations de contrainte appliquée conduisant à des ruptures non désirées.

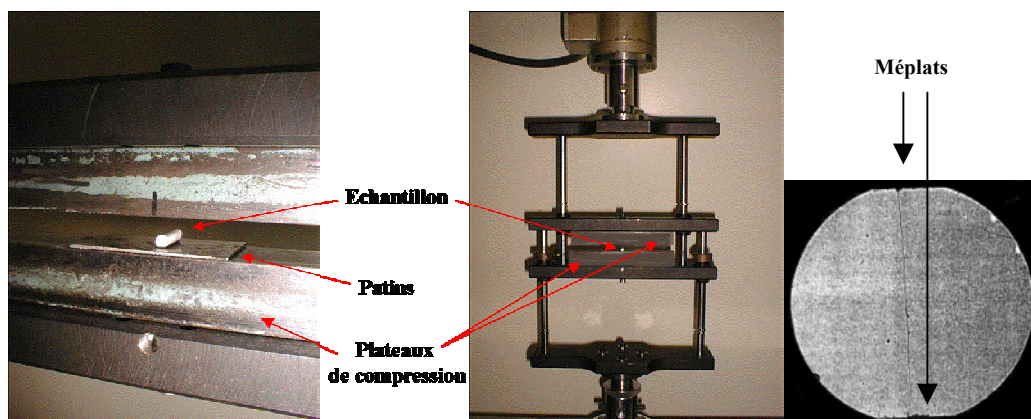


**Figure B-I-1 Schéma de principe du test Brésilien et répartition des contraintes sur le diamètre perpendiculaire aux plateaux de chargement.**

Dans le cas d'une ligne de chargement idéale, la contrainte maximale en tension obtenue le long du diamètre chargé (Figure B-I-1) s'exprime en fonction de la charge appliquée selon :

$$\sigma = \frac{2 \times P}{\pi \times D \times e}$$

où  $\sigma$  est la contrainte maximale appliquée, P la charge appliquée maximale au moment de la rupture, D le diamètre de l'échantillon et e sa longueur.

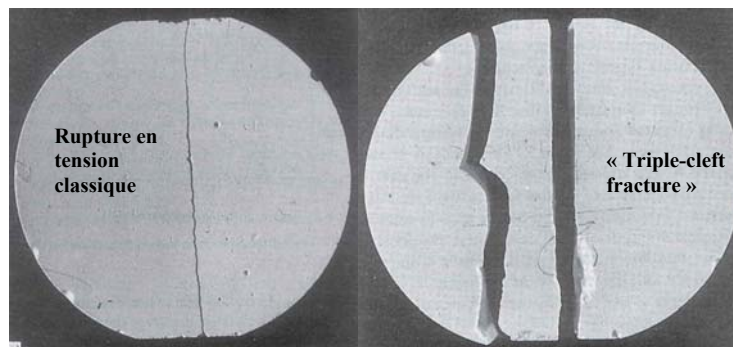


**Figure B-I-2 Système utilisé pour les tests de compression diamétrale.**

Ce type de test n'est valable que lorsque la rupture est due aux contraintes en tension et non aux contraintes de compression exercées sur les surfaces en contact avec les plateaux. C'est pourquoi, de fins patins capables d'épouser la forme de l'échantillon localement (en acier traité) ont été ajoutés aux plateaux de chargement (très durs) de manière à distribuer la charge sur une plus large zone. Des

méplats de largeur inférieure à  $0.2D$  [FAH, 96], ont été réalisés de manière symétrique sur l'échantillon pour la même raison (Figure B-I-2, droite). Ils ont aussi pour avantage d'éviter l'écrasement. Les patins eux, permettent alors de réduire les contraintes de compression et de cisaillement présentes aux points de chargement [MAR, 77] et pouvant être responsables de la rupture. Ils limitent aussi les phénomènes de frottements entre l'échantillon et les plateaux de chargement qui pourraient conduire à des contraintes en tension apparentes plus fortes (Figure B-I-2, gauche).

Pour ce test, les différents modes de rupture obtenus (cisaillement, compression ou tension) peuvent être distingués aisément par observation de la rupture du cylindre. Pour une rupture en tension, le cylindre après essai doit consister en deux demi-cylindres séparés selon le diamètre de chargement. Une variante du mode de rupture en tension est la rupture « triple cleft failure » qui consiste en une rupture en morceaux de manière symétrique par rapport au diamètre chargé (Figure B-I-3) à cause d'une seconde rupture initiée par le chargement de chacun des demi-cylindres. Les autres types de rupture (5% des cas) ne sont pas prise en compte.



**Figure B-I-3 Les faciès de rupture validant une rupture en tension lors du test Brésilien [FAH, 96].**

Les tests ont été réalisés sur une machine électromécanique de traction INSTRON équipée d'une cellule de charge 0-500daN et d'un système permettant de garder les deux plateaux de chargement toujours parallèles (Figure B-I-2, droite). La vitesse de déplacement de la traverse est de 0.1mm/min. La déformation n'est pas mesurée. La dimension moyenne des échantillons testés est de : 2mm de diamètre pour 8mm de longueur. Toutefois, pour chaque échantillon testé, ces dimensions sont mesurées avec précision à l'aide d'un pied à coulisse numérique. La valeur du diamètre utilisée dans les calculs est la moyenne de trois valeurs mesurées en différents points le long de l'échantillon. De plus, les deux extrémités du cylindre sont polies mécaniquement à l'aide d'un plot spécifique permettant d'en assurer le parfait parallélisme, condition indispensable au chargement symétrique du cylindre entre les deux plateaux.

### 1.2.2. Le test de flexion 3-points

Deux séries de tests de flexion 3-points seront présentées dans cette étude. La première a été réalisée par l'Université de Birmingham uniquement sur des mono-filaments de différentes compositions et

avec différents traitements thermiques. Les échantillons sont de dimension : 1.8-2mm de diamètre pour un entre axe utilisé de 20 mm. La vitesse de la traverse est de 0.5mm/min. Ces tests serviront uniquement de validation à l'utilisation du test brésilien comme test rapide de sélection des compositions et des traitements thermiques optimums.

La seconde série de tests réalisée à l'Ecole des Mines sur des matériaux déjà sélectionnés, a permis de déterminer à la fois la contrainte à la rupture et le module d'Young. Le diamètre des échantillons variant de 1 à 3mm en fonction de la technologie utilisée (sol-gel ou poudres), la distance entre appuis utilisée est de 16mm pour les plus faibles diamètres (tests réalisés sur des machines de traction INSTRON comme précédemment pour le test brésilien mais avec un montage de flexion 3-points, vitesse de la traverse de 1mm/min) et 18mm pour les autres (montage installé dans un four (Figure B-I-4) décrit paragraphe 1.3.1 car destiné à des tests à haute température, tests réalisés sur une machine de traction SCHENCK, vitesse de la traverse de 0.1mm/min, cellule de charge utilisée 500daN). La déformation est mesurée par un capteur LVDT de résolution 1µm sur une échelle de mesure de 2mm.

L'idée est d'obtenir une rupture en mode tension-compression. En effet, si la distance entre appuis divisée par la valeur du diamètre pour les échantillons cylindriques et du coté pour les sections carrées, est inférieure à 5, la rupture se fait par cisaillement inter-laminaire. De plus, les ruptures obtenues permettent de faire un tri et d'éliminer les échantillons ne présentant pas de rupture en mode tension-compression. Le peu de matériau fourni et le fait que les filaments ne soient pas très rectilignes, nous a obligé à optimiser la taille des échantillons à tester afin d'avoir au moins 3 tests par composition et suffisamment de matériau pour les observations microstructurales.

Rappelons que pour un essai de flexion 3-points en mode tension-compression, la contrainte à la rupture  $\sigma$  peut s'écrire (modèle élastique):

$$\sigma = \frac{F.L}{\pi.R^3}$$

avec R le rayon du filament, L la valeur de l'entraxe utilisée et F la charge appliquée.

Le module d'Young E est calculé suivant la formule:

$$E = \frac{L^3.F}{12.\omega.\pi.R^4}$$

avec  $\omega$  la valeur de la flèche qui peut être reliée au déplacement du point de chargement  $\varepsilon$  par l'expression :

$$\varepsilon = \frac{12.\omega.R}{L^2}$$

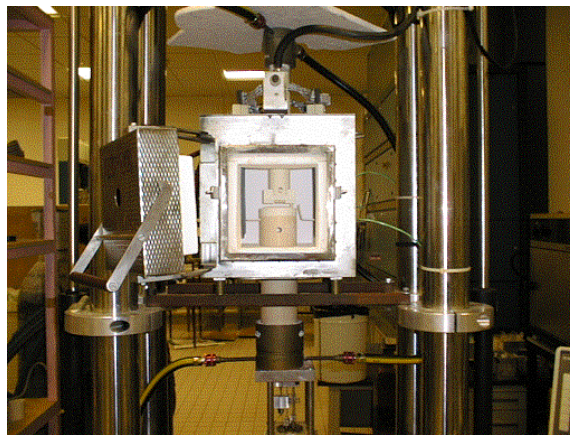
Pendant les tests, la charge F et la valeur du déplacement du point de chargement  $\varepsilon$  sont enregistrées en fonction du temps. C'est la pente du graphe force appliquée F en fonction de la flèche  $\omega$  qui permet de remonter à la valeur du module d'Young.

1.3. A haute température

L'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température a été étudiée en flexion 3 ou 4 points alors que les tests de fluage ont été menés en flexion 4-points par le CEIT à San Sebastien.

1.3.1. Essais de flexion 3-points

Le montage précédemment décrit pour un entraxe de 18mm est placé dans un four (soles en alumine) permettant d'atteindre 1500°C. Le chauffage est assuré par des aiguilles de superkanthal ( $\text{MoSi}_2$ ). Les lignes d'amarrage sollicitées en compression, sont réalisées en alumine de haute pureté pour en limiter le fluage. Les échantillons testés sont de section circulaire. Une charge constante de 0.2N a été appliquée pendant la montée en température du four (6°C/min) de manière à maintenir l'échantillon en place. Le temps de maintien en température (1000 et 1200°C) est de 1 heure avant le début du test. Le thermocouple de régulation de la température du four est placé au niveau de l'échantillon permettant ainsi de contrôler la température de celui-ci à  $\pm 10^\circ\text{C}$  et un autre servant au contrôle est placé en dessous de l'échantillon, entre les points d'appui. Pour suivre la déformation de l'éprouvette au cours de l'essai, on mesure la flèche aux points d'appuis, c'est à dire le déplacement relatif entre les appuis supérieurs et inférieurs. Deux palpeurs sont en contact, l'un avec la sole inférieure, l'autre avec la sole supérieure, et permettent donc de s'affranchir des dilatations des soles et des lignes par mesure différentielle de leur déplacement en zone froide. La mesure de déplacement est assurée par un capteur LVDT de résolution 1 $\mu\text{m}$  sur une échelle de mesure de 2mm.

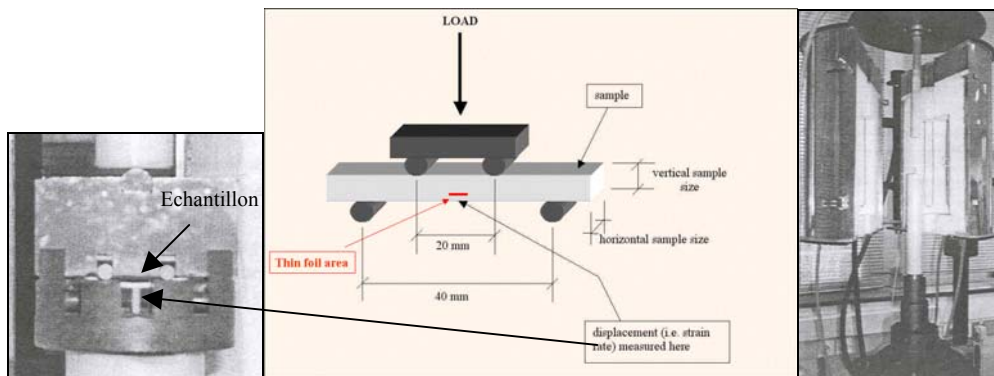


**Figure B-I-4 Montage de flexion 3-points utilisé pour suivre l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température.**

1.3.2. Essais de flexion 4-points

Les échantillons testés sont de section carrée d'environ 3mm de côté et 50mm de longueur. Le schéma de principe de ces essais est présenté Figure B-I-5 (gauche). Le four utilisé a des caractéristiques comparables à celui utilisé à l'ENSMP. Une charge constante de 2N est appliquée de façon à maintenir l'échantillon en place. L'échantillon est chauffé à une vitesse constante de 15°C/min jusqu'à 1300°C. Le temps de maintien nécessaire à l'homogénéisation de la température pour le système avant

le début des tests de fluage est de 30min. Les tests de rupture ont été menés à une vitesse constante de déformation variant de  $10^{-5}\text{s}^{-1}$  à  $10^{-6}\text{s}^{-1}$ . Pour les tests de fluage, une vitesse de chargement de 20N/min a été utilisée jusqu'à atteindre la charge appliquée désirée. Puis la charge a été maintenue constante jusqu'à ce que l'échantillon casse ou jusqu'à atteindre la valeur maximale de flèche autorisée par le système (2mm). La machine de traction utilisée est une INSTRON avec une cellule de charge de 10kN pour les tests de rupture et une cellule de 500N pour ceux de fluage. La déformation de l'échantillon est directement mesurée sur celui-ci (Figure B-I-5). Pendant les tests, la charge F et la valeur de la flèche  $\omega$  de l'échantillon sont enregistrées en fonction du temps.



**Figure B-I-5 Montage de flexion 4-points utilisé pour les tests de fluage.**

Rappelons que pour un essai de flexion 4-points, la contrainte à la rupture  $\sigma$  peut s'écrire:

$$\sigma = \frac{3F \cdot a}{b \cdot h^2}$$

avec F la charge appliquée et répartie sur les deux points d'appuis supérieurs de manière symétrique, b la largeur de l'échantillon, a la demi différence ( $a = 0.5 \cdot (L_M - L_m)$ ) entre la distance des points d'appuis inférieurs  $L_M$  (40mm) et les supérieurs  $L_m$  (20mm) et h sa hauteur.

Le module d'Young E est calculé suivant la formule:

$$E = \frac{F \cdot a}{4b \cdot h^3 \cdot \omega} (3L_M^2 - 4a^2)$$

avec  $\omega$  la valeur de la flèche qui peut être reliée au déplacement du point de chargement  $\varepsilon$  par l'expression :

$$\varepsilon = \frac{12\omega \cdot h}{3L_M^2 - 4a^2}$$

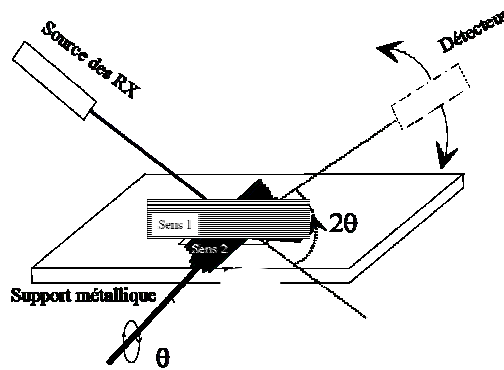
## **2. Observation de la structure et de la microstructure.**

### **2.1. Composition et structure**

L'identification et la quantification des éléments présents dans les filaments sont réalisées à l'aide d'une microsonde de Castaing (WDS). Les échantillons utilisés doivent préalablement être recouverts d'une fine couche de carbone afin de rendre leur surface conductrice. L'appareil utilisé est un SX50

fabriqué par CAMECA, piloté automatiquement à l'aide d'une station Sun. L'appareil utilise une série de quatre cristaux analyseurs. La tension utilisée est de 15 kV et le courant de 20 mA. Le diamètre de la poire d'interaction est d'environ 1 micron.

La structure des phases cristallines présentes est analysée par diffraction des rayons X. L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500. Le rayonnement est produit par la raie  $K_{\alpha 1}$  d'une anticathode au cobalt ( $\lambda=0.1789\text{nm}$ ). La tension et le courant utilisés sont respectivement 30kV et 20mA. Les échantillons utilisés sont des demi-cylindres polis plans de manière mécanique. Ils sont fixés au support métallique à l'aide de pâte à modeler, celle-ci n'affleurant en aucun cas la surface de l'échantillon et sont disposés perpendiculairement au faisceau selon deux directions schématisées Figure B-I-6. Les échantillons sont étudiés en réflexion.



**Figure B-I-6 Schéma du support d'échantillon utilisé pour la diffraction des rayons X.**

## 2.2. Microscopie électronique à balayage

Pour les observations de la porosité, des surfaces et des faciès de rupture par exemple, on utilise un microscope électronique à balayage LEO Gemini 982 avec un canon à effet de champ, permettant d'utiliser de très faibles tensions d'accélération ( $< 1\text{kV}$ ). Ceci a pour avantage l'observation de matériaux isolants comme les céramiques de l'étude, sans métallisation préalable. Toutefois, pour ces matériaux massifs, un dépôt métallique or-palladium de 2nm sera fait à l'aide d'un métalliseur nouvelle génération Cressington 208HR travaillant sous vide secondaire et permettant un dépôt d'épaisseur homogène contrôlée (fixée ici à 2nm) sur toute la surface des échantillons.

Le signal recueilli contient peu d'électrons secondaires provenant de l'épaisseur du matériau en raison de leur faible pénétration aux tensions utilisées d'où une information de surface d'autant plus nette et précise. Son grandissement maximal est de 800 000 et sa tension maximale de 30 kV (résolution de 1nm). Aux tensions utilisées, il est difficile à cause d'effets de charge, de dépasser un grandissement de 100 000 sans perdre la qualité de l'image et ce même avec une métallisation préalable. Ce microscope possède une sonde permettant une étude chimique semi-quantitative par l'analyse des rayons X émis (EDS).

### 2.2.1. Observations

Différents types d'observations ont été faits comme l'étude de la porosité, de la taille des grains ou celle des faciès de rupture, chacun nécessitant une préparation différente des échantillons.

L'étude de la porosité comme l'étude de l'alignement des phases dans les matériaux biphasés, nécessite de polir plan une section diamétrale du filament sur une longueur choisie, souvent limitée à 10mm (longueur maximale admise sur les plots de polissage). En effet, les échantillons ne sont pas enrobés dans de la résine car on ne pourrait pas contrôler facilement la hauteur enlevée par polissage. Pour ce faire, on utilise des plots spéciaux micro-gradués qui, connaissant le diamètre initial du filament, permettent de polir l'épaisseur désirée sur toute la longueur du filament à partir du moment où on a réussi à mettre une épaisseur de colle constante entre le support et le filament. Une fois fixé, l'échantillon est poli avec des papiers de grade 400 à 1200 puis à la pâte diamantée  $7\mu\text{m}$  jusqu'à  $1\mu\text{m}$ . Les échantillons ainsi préparés permettent d'observer au MEB la microstructure après métallisation de la surface (2nm).

L'étude de la taille des grains nécessite au préalable de révéler ces derniers. Pour ce faire, on utilise une attaque chimique à base d'acide phosphorique ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ) concentré chauffé à  $250^\circ\text{C}$ . Les temps d'attaque ont été optimisés pour les matériaux biphasés, l'attaque des différentes phases ne nécessitant pas le même temps de trempé (de 5 à 10min). L'observation des contours des grains se fait après métallisation de la surface attaquée.

Après rupture, on dispose chacune des deux extrémités verticalement, en faisant effleurer l'extrémité du filament sur un adhésif carbone conducteur double face. L'ensemble scotch carbone et bord de l'échantillon sont recouverts de laque d'argent (tout en évitant soigneusement les abords du faciès) afin d'assurer une évacuation maximale des charges. Ce scotch est ensuite coincé par deux vis dans un support adapté au MEB qui maintient le système vertical. Ainsi préparés, les filaments sont métallisés pour être observés au MEB et limiter les effets de bords et d'arêtes des faciès.

Pour l'analyse des rayons X sur les surfaces polies ou les faciès, on doit utiliser une tension minimale de 10 kV : les échantillons à analyser sont donc obligatoirement métallisés préalablement.

### 2.2.2. L'EBSD

- Présentation

L'EBSD (Electron Back-Scatter Diffraction) ou diffraction des électrons rétro-diffusés est une technique d'analyse de l'orientation cristallographique locale. C'est une technique de surface intermédiaire entre la diffraction des rayons X et la diffraction des électrons en microscopie électronique en transmission. En effet, les textures déterminées par diffraction des rayons X ont une excellente base statistique (très grand nombre de grains) mais n'apportent aucune information locale ou de voisinage. Pour la diffraction des électrons en MET, c'est l'inverse, l'information locale ou de voisinage est très bonne mais la statistique trop faible. L'EBSD va nous permettre à l'échelle du MEB une identification des grains et une étude des interfaces (trace du plan de joint, désorientation entre

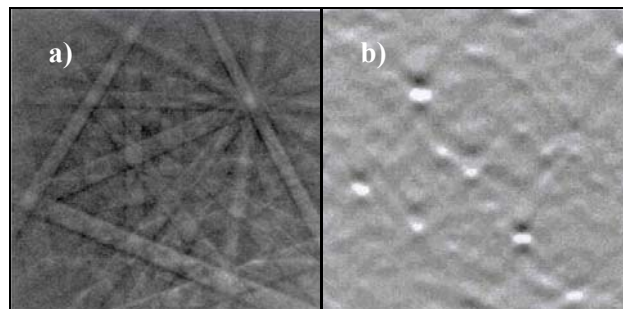


grains adjacents, relations d'orientation entre phases) pour les filaments biphasés afin d'avoir une meilleure statistique sur des observations faites en MET.

Cette technique nous a permis par l'analyse des figures de Kikuchi, de déterminer l'orientation locale d'un volume de matière de  $200 \times 200 \text{ nm}^2$  sur 20 à 30nm de profondeur d'un échantillon massif. Le développement de systèmes d'indexation automatique des figures de diffraction permet d'obtenir des cartographies décrivant les orientations cristallographiques sur de larges zones.

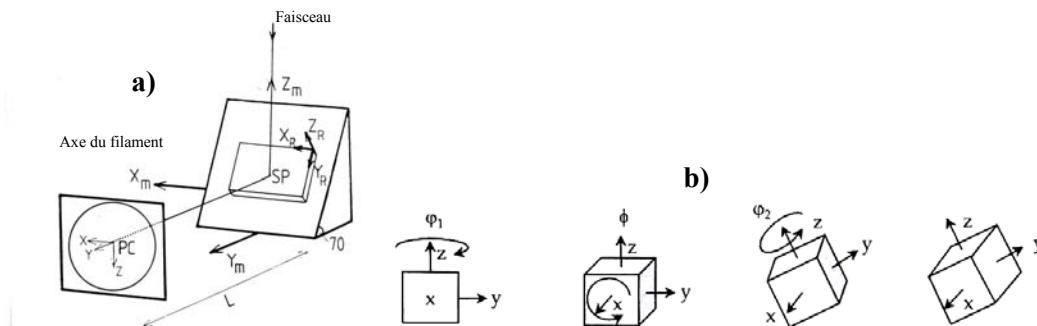
- Conditions expérimentales

Pour réaliser de tels clichés, on utilise une tension de 20kV avec un courant d'échantillon de  $10^{-10} \text{ A}$ . La distance de travail est de 19mm et l'échantillon est tilté à  $70^\circ$  autour d'un axe horizontal.



**Figure B-I-7 a) Cliché de Kikuchi et b) reconnaissance des bandes dans l'espace de Hough [LAM, 00].**

L'obtention de cartographies de manière automatique à l'aide d'un pilotage de la platine du microscope ou du faisceau, n'a pas été possible à cause de la trop grande différence de contraste des clichés obtenus lorsque l'on passait d'une phase à l'autre. Les cartographies ont été reconstituées aux interfaces après analyse des clichés obtenus pour chaque grain de chaque phase en contact, analyse faite de la même manière que pour une cartographie. Pour chaque pointé effectué, les clichés de diffraction de Kikuchi sont analysés par le logiciel OIM 2.6 de la société TSL. La procédure de reconnaissance d'image se fait dans l'espace de Hough (distance  $\rho$  à l'origine, angle  $\theta$  avec l'horizontale) pour faciliter la détection des bandes de Kikuchi (Figure B-I-7, [LAM, 00]).



**Figure B-I-8 a) Définition du repère de l'échantillon dans le microscope [GOU, 00] et b) des angles d'Euler ( $\phi_1$ ,  $\Phi$ ,  $\phi_2$ ).**

Les orientations cristallographiques locales sont décrites par les trois angles d'Euler ( $\phi_1$ ,  $\phi$ ,  $\phi_2$ ) par rapport au repère de l'échantillon positionné toujours de la même manière, c'est à dire tel que le plan constitué par le faisceau incident et le réfléchi soit normal à l'axe du filament (ie. à la direction d'extrusion, Figure B-I-8, [GOU, 00]).

- Préparation des échantillons

De la même façon que pour l'observation de la porosité, on polit plan un demi-filament. Les grains sont révélés par traitement thermique à 1400°C pendant 6h. Ce traitement a été optimisé pour obtenir des clichés de diffraction de bonne qualité (bien contrastés) afin que l'indexation soit possible (les tailles de grains obtenues sont comparables à celles révélées par attaque chimique, cf. 2.2.1). En effet, une simple attaque chimique à l'acide phosphorique chaud, révèle les grains mais ne permet pas d'obtenir des clichés analysables. Les contraintes résiduelles dues au polissage mécanique préalablement effectué sont responsables des figures de Kikuchi floues. La métallisation de l'échantillon par 2nm d'or-palladium augmente considérablement la stabilité de l'image et donc la qualité des clichés.

- Informations obtenues

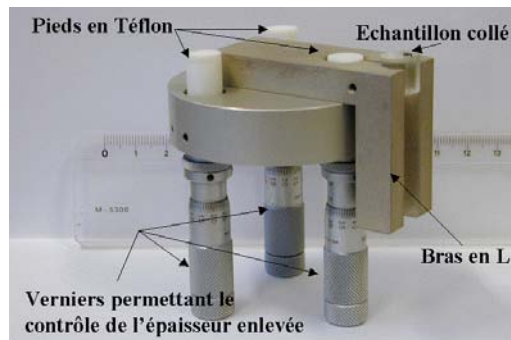
Une fois les valeurs des angles d'Euler déterminées pour chaque grain, les paires de grains adjacents sont placés dans un fichier Excel, les trois premières colonnes correspondant aux angles d'Euler de la phase alumine, les trois suivantes à ceux de la phase zircon. Chaque ligne correspond à un grain d'alumine et un grain de zircon en contact. Un programme a été écrit sous Mathcad en collaboration avec Anne-Françoise Gourgues (CdM, ENSMP) afin de déterminer à partir de la connaissance des angles d'Euler, les rotations d'angle minimal entre les deux cristaux, faisant passer du trièdre de référence du grain d'alumine à celui du grain de zircon adjacent.

### 2.3. Microscopie électronique en transmission

Le microscope à transmission utilisé lors de cette étude est un microscope PHILIPS EM 430 TEM-STEM avec une tension d'accélération de 300 kV et une résolution ponctuelle de 0.23 nm. Il est utilisé en imagerie conventionnelle (fond clair, fond noir), en mode diffraction, en haute résolution et en mode STEM pour l'analyse semi-quantitative des éléments chimiques.

L'amincissement préférentiel de la phase zircon par rapport à la phase alumine est un problème lors de l'étude des interfaces. La préparation classique de lames minces à partir d'échantillon massif, par polissage concave d'une lame à faces parallèles de quelques centaines de microns d'épaisseur et par amincissement ionique (20-30 heures), n'est pas utilisable car elle limite trop les zones d'observations. On a donc préféré utiliser la technique de polissage à l'aide d'une tripod (Figure B-I-9) qui permet d'obtenir des surfaces polies parfaitement parallèles sur une faible épaisseur et de haute qualité (sans fissures). Le plus gros avantage de cette technique pour nous, est qu'elle permet de réduire le temps d'amincissement ionique (<<10 heures) donc de limiter la disparition de la phase amincie préférentiellement tout en diminuant l'endommagement lié à la radiation et à l'échauffement.

Théoriquement, avec cette technique et dans des conditions particulières (polissage en biseau), l'aminçissement ionique n'est pas nécessaire. Toutefois, dans ces conditions, pour nos matériaux biphasés fragiles, il y a rupture des interfaces et destruction du bord du biseau lors du décollage de la lame. On a donc utilisé la tripode de manière classique : polissage d'une lame à faces parallèles avec contrôle précis de l'épaisseur ôtée jusqu'à atteindre 5 à 10 $\mu$ m. Une Tripode (SPI) et une polisseuse Ecomet 3 (Buehler) tournant à vitesse constante et faible (5 trs/min) ont été utilisées. Le polissage à l'aide d'une tripode nécessite de l'eau et l'utilisation de disques plastifiés diamantés (de 15 $\mu$ m à 0.5 $\mu$ m) qui adhèrent à la surface de la polisseuse par les forces de tension de surface.



**Figure B-I-9 Photographie de la tripode utilisée pour fabriquer les lames minces.**

Avant de polir à l'aide de ce système, l'échantillon doit être réduit à 100 $\mu$ m d'épaisseur maximum et avoir ses faces rigoureusement parallèles. On utilise les plots précédemment décrits pour être sûr à la fois du parallélisme des faces mais aussi que la lame corresponde au « cœur » du filament (largueur = diamètre). Puis, cette lame est collée sur la partie en verre du bras en L de la tripode. Le polissage de la première face est surtout destiné à ôter les porosités dues aux phénomènes d'arrachement ayant eu lieu pendant le polissage mécanique de préparation de la lame à face parallèle pour lequel on arrête à un drap de 1200. Il a aussi pour but de gommer les imperfections de planéité de la lame et de prendre les repères nécessaires sur les vis micrométriques pour le polissage de la seconde face de la lame (jusqu'à 5 à 10  $\mu$ m d'épaisseur). Une fois l'épaisseur désirée atteinte, la lame est décollée de la tripode, collée sur une rondelle de molybdène puis aminçie par bombardement de deux faisceaux d'argon ionisé sous 5 kV et formant avec l'échantillon, des angles compris entre 10° et 15°. Cette étape est réalisée sous vide d'environ 10<sup>-5</sup> torr.

Toutes les lames sont métallisées avec une fine couche de carbone avant leur observation au MET.

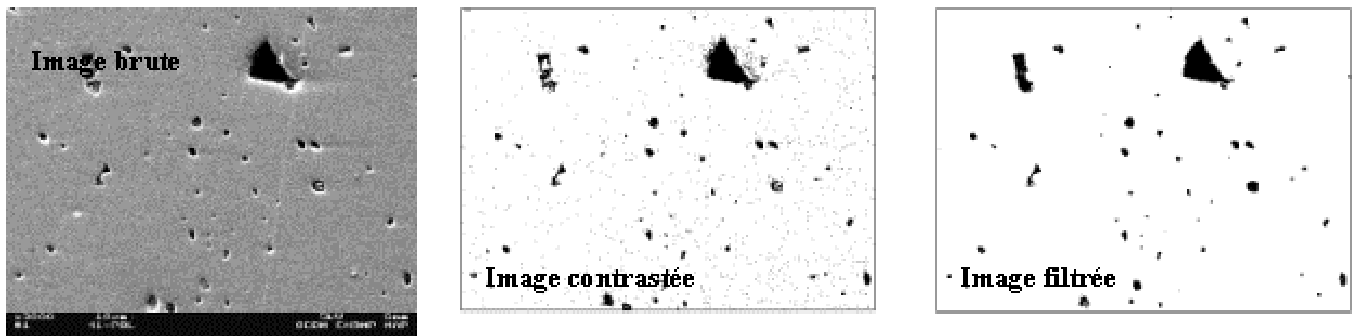
#### 2.4. Analyse d'image

##### • Traitement des photographies pour la porosité

Ce traitement d'image s'applique aux photographies du MEB prises à des grossissements différents : x5000, x2000 ou x1000 mais aussi à celui des photographies prises au microscope optique. On cherche à estimer la distribution des tailles de porosités (en  $\mu$ m<sup>2</sup>) sur l'ensemble de l'échantillon. C'est

pourquoi, afin de pouvoir cumuler les informations tirées de chaque cliché, chaque histogramme obtenu est ramené à la surface de la photographie correspondante d'où l'échelle utilisée en ordonnée sur les histogrammes: N/mm<sup>2</sup>. Ensuite, toutes les données sont cumulées.

En réglant manuellement les contrastes des photographies originales, on obtient des images en noir et blanc ne contenant que les zones les plus sombres de la photographie ie. les porosités. Après élimination du bruit (gommage des tâches ne correspondant pas à des porosités et filtrage de l'image pour éliminer les pixels solitaires), on peut estimer à l'aide du logiciel NIH image: le taux de pixels noirs par rapport au nombre de pixels blancs donnant le pourcentage de porosités du matériau sur l'image et la surface des porosités. Un exemple de cette suite d'opération est donné Figure B-I-10. Un calibrage a bien sûr été préalablement effectué (grâce à l'échelle de la photographie) afin d'obtenir automatiquement les pixels carrés en μm<sup>2</sup>.



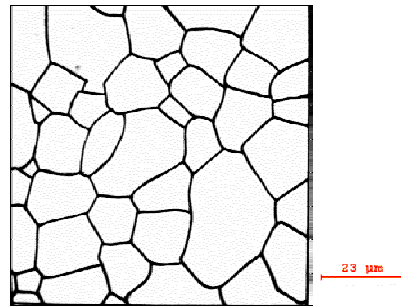
**Figure B-I-10 Exemple de traitement d'image pour la quantification de la porosité.**

• Traitement des photographies pour la taille des grains

Cette quantification de la taille des grains est réalisée sur des photographies numériques issues du MEB. L'attaque chimique se produisant préférentiellement au niveau des joints de grains, les grains sont alors bombés ce qui crée de nombreux niveaux de gris au niveau du joint rendant la distinction du contour des grains impossible à traiter directement à partir de l'image numérique. On réalise donc un calque de l'image puis une image numérique à partir du calque (échelle comprise) à l'aide d'une camera numérique HAMAMATSU. On obtient des résultats plus fiables qu'avec une analyse directe car le contour du grain est plus précis malgré l'interprétation du "dessinateur" (Figure B-I-11).

La quantification de la taille et de l'orientation des grains est réalisée sur un système TRACOR. Pour éviter de fausser les distributions de taille de grains, les particules coupées par les bords des photographies ne sont pas prises en compte. Cependant, on a plus de chance de tronquer un gros grain qu'un petit. C'est pourquoi les résultats numériques obtenus pour chaque particule sont multipliés par le facteur correctif :  $f = (L_1 \times L_2) / [(L_1 - F_x) \times (L_2 - F_y)]$  avec :  $L_1$  la dimension de la photographie selon

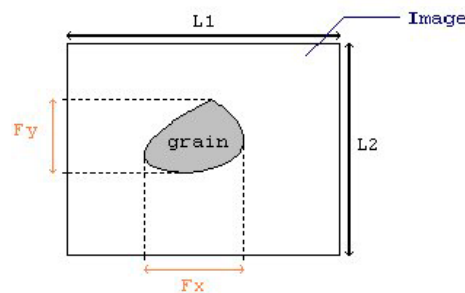
Ox,  $L_2$  la dimension de la photographie selon Oy,  $F_x$  la projection du grain sur Ox,  $F_y$  la projection du grain sur Oy (Figure B-I-12). Ainsi les courbes de distribution obtenues sont « rééquilibrées » en redistribuant le poids des particules et donc en donnant un poids plus important aux gros grains qui ont le moins de chance d'apparaître entiers sur les photographies.



**Figure B-I-11 Exemple de calque utilisé pour estimer la taille des grains d'alumine par analyse d'image.**

L'orientation des grains est déterminée par estimation de l'angle fait par la plus grande dimension du grain avec l'horizontale qui correspond à l'axe du filament.

Le même logiciel peut-être utilisé pour déterminer l'orientation des porosités sur les photographies numériques précédentes.



**Figure B-I-12 Grandeurs intervenant dans le calcul d'un facteur correctif.**

## **II. Les fibres.**

Les techniques expérimentales propres aux fibres, sont délicates à mettre en œuvre. En effet, la difficulté à manipuler les mèches (800 fibres) et à fortiori les mono-filaments (1 fibre) à cause de leur fragilité ainsi que le fait qu'une fibre soit à peine visible à l'œil nu, rendent la préparation des échantillons très difficile. Malgré le grand soin que l'on peut porter à ces préparations, les pertes en matériau sont importantes.

### **1. Les essais mécaniques.**

Deux types d'essais ont été réalisés : traction et fluage. Les essais de traction ont été réalisés sur fibres unitaires à température ambiante et à haute température. En fluage, des mèches et des fibres unitaires ont été testées.

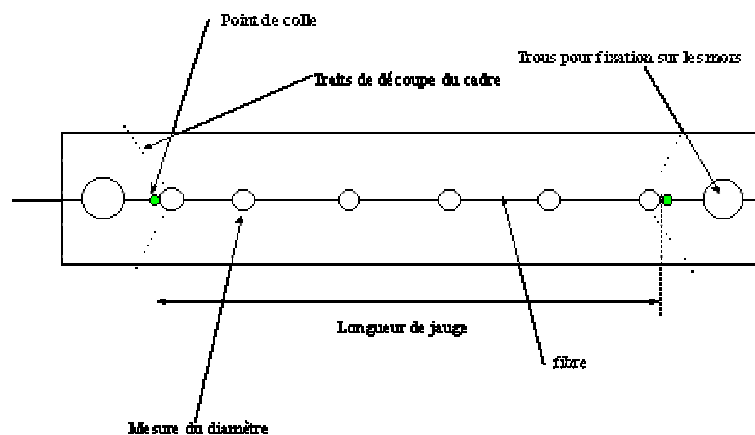
Les fibres unitaires sont extraites de mèches, elles-mêmes directement prélevées dans les bobines fournies par 3M. L'ensimage organique présent sur les fibres de façon à protéger les fibres et à faciliter la manipulation des mèches, est ôté par traitement thermique sous air à 550°C pendant 1 heure.

### 1.1. Les essais de traction uni-axiale et le fluage sur mono-filaments

Avec ce type d'essais, l'interprétation physique et mécanique des résultats obtenus est plus simple et précise que pour les essais sur mèches pour lesquels, la répartition exacte de la charge sur chaque fibre n'est pas connue.

#### 1.1.1. Préparation des mono-filaments

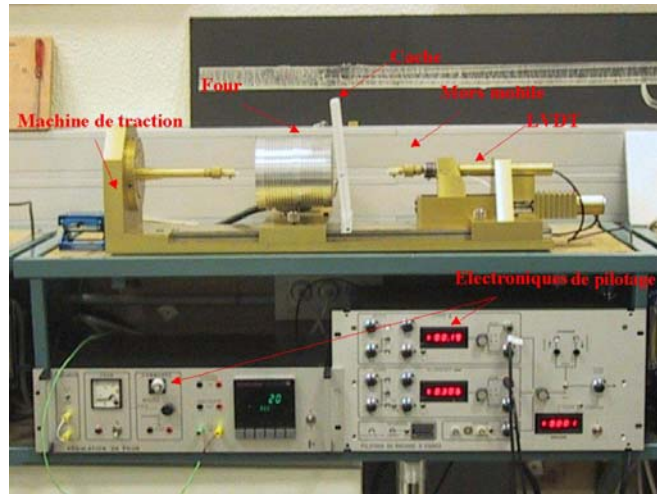
On utilise un support en carton percé de trous alignés les uns aux autres et de différents diamètres [DEL, 00], permettant à la fois l'amarrage à la machine de traction mais aussi la mesure du diamètre de la fibre fixée (Figure B-II-1) qui sera détaillée au paragraphe II-2.1. Le cadre est monté entre les mors de la machine et le carton est découpé aux ciseaux au niveau des trous déterminant la longueur de jauge.



**Figure B-II-1 Schéma du cadre en carton utilisé pour positionner les fibres sur la machine de traction.**

Le défaut d'alignement est un inconvénient majeur lors d'un essai de traction uniaxiale, surtout lorsque la longueur de jauge des fibres testées est petite (10 et 25mm). Un grand soin a été pris lors de la conception de la machine pour obtenir un bon alignement de ceux-ci. De plus, l'utilisation de cartons quadrillés permet d'obtenir un alignement optimal. La fibre est maintenue par un adhésif le long d'une ligne tracée sur le carton quadrillé avant d'être collée avec de la colle époxyde (Araldite, polymérisation en 3 heures à 50°C). Il a été vérifié que l'adhésion fibre/colle est satisfaisante : lors des essais de traction, la fibre ne glisse pas dans la colle ni ne se déchausse (phénomènes observables sur le début des courbes de traction). La colle, en polymérisant, génère des contraintes locales de compression sur la fibre, suffisamment faibles pour ne pas l'endommager. De plus, les rares essais pour lesquels la rupture a lieu dans les mors, ne sont pas pris en compte dans les résultats.

1.1.2. Présentation de la machine de traction uniaxiale



**Figure B-II-2 Photographie de la machine de traction sur fibre unitaire.**

Les essais sur fibre unitaire nécessitent l'utilisation de capteurs d'une grande précision (allongements de quelques microns, charges appliquées variant de 1 à quelques dizaines de grammes) et des systèmes d'amarrages spécifiques compte tenu des dimensions particulières des fibres et de leurs faibles charges à la rupture (cf.1.1.1). C'est pourquoi, il n'est pas possible de réaliser des essais mécaniques sur des machines de traction conventionnelles. Les essais de cette étude sont conduits sur une machine similaire à celle développée originellement par Bunsell et al. [BUN, 71]. C'est une machine de traction horizontale à vitesses de traction réglable, équipée d'un four thermique (II-1.1.4). Le pilotage électronique autorise un asservissement en charge à 0.1g près ou en déplacement à 5µm près. La machine se trouve dans une pièce dont la température et l'humidité sont maintenues constantes à 20°C et 50% d'humidité.

Le faible diamètre des fibres et leur fragilité n'autorisent pas une mesure directe de l'allongement sur la fibre. Celui-ci est obtenu par l'intermédiaire de la mesure du déplacement du mors mobile par un capteur LVDT (capteur de déplacement à transformateur différentiel). Les capteurs de charge et de déplacement sont étalonnés avant chaque série d'essais.

	Charge		Déplacement (capteur LVDT)	
	Echelle	Précision	Echelle	Précision
<b>Fibre unitaire</b>	+/- 100 g	0.2 %	+/- 5 mm	0.12 %

**Tableau B-II-1 Caractéristiques des capteurs utilisés pour la machine de traction sur fibres unitaires.**

Le déplacement mesuré prend en compte la déformation de la machine, du capteur mais aussi celle qui se produit au niveau des mors (déformation de la colle, le module de la colle étant largement inférieur à celui des fibres testées). On utilise la méthode de correction basée sur l'estimation de la complaisance (allongement par unité de force) du système [HUG, 88].

Soient  $C_{\text{fibre}}$ ,  $C_{\text{système}}$  et  $C_{\text{totale}}$  les complaisances respectives de la fibre, du système expérimental et de l'ensemble fibre + système, on a :  $C_{\text{totale}} = C_{\text{fibre}} + C_{\text{système}}$ . Soient  $\Delta L_{\text{total}}$  l'allongement total mesuré par le capteur et  $F$  la force imposée, alors :  $C_{\text{totale}} = \Delta L_{\text{totale}} / F = \Delta l_{\text{fibre}} / F + \Delta l_{\text{système}} / F$ .

Or pour une fibre donnée de diamètre  $D$  et de longueur de jauge  $L_0$ , on a  $\Delta l_{\text{fibre}} / L_0 = \varepsilon_f = \sigma / E_{\text{fibre}}$ . La complaisance totale s'exprime alors comme :

$$\Delta L_{\text{totale}} / F = \frac{L_0}{D^2} \frac{4}{\pi E} + \frac{\Delta L_{\text{système}}}{F}$$

Pour chaque fibre testée, on peut calculer  $C_{\text{totale}}$  à partir de  $\Delta L_{\text{totale}}$  et de  $F$  puis reporter la complaisance  $C_{\text{totale}}$  en fonction de  $L_0/D^2$ . Une extrapolation à  $L_0=0$  donne directement la complaisance du système expérimental  $C_{\text{système}}$ . L'allongement réel de chaque fibre soumise à une force  $F$  est alors calculé en soustrayant l'allongement du système ( $F.C_{\text{système}}$ ) à l'allongement mesuré.

Lors des essais à haute température, l'augmentation de la température du bâti et des mors est faible. Au maximum, elle atteint 30°C. Les phénomènes de dilatation de l'ensemble du système expérimental ainsi que le fluage de la colle peuvent alors être négligés. On intégrera la valeur de complaisance déterminée à température ambiante aux calculs de la déformation à toutes les températures d'essai.

### 1.1.3. Asservissement et acquisition

Le déplacement du mors mobile est assuré par un moteur électrique asservi à une dynamo tachymétrique sur laquelle est couplée une vis à rattrapage de jeu. La vitesse de déplacement est réglable à l'aide d'un potentiomètre.

Le système d'asservissement en déplacement est utilisé pour les essais de traction, la vitesse de déplacement du mors mobile étant fixée à la même valeur pour tous les essais de traction quelle qu'en soit la température.

Le système d'asservissement en charge est utilisé pour les essais de fluage en traction uniaxiale. La charge est imposée à la fibre par le déplacement du mors mobile à l'aide du moteur électrique. Celui-ci est asservi à la charge de consigne fixée par l'utilisateur ( $\pm 0.1g$ ).

La machine de traction est couplée, par l'intermédiaire de trois voies (charge, déplacement, pilotage) à un PC muni du logiciel de pilotage et d'acquisition ATS. Celui-ci permet de faire varier au cours d'un même essai les fréquences d'acquisition. Pour les essais de fluage par exemple, deux fréquences d'acquisition sont utilisées : une première fréquence de 1 point toutes les 0.1s pendant la mise en charge et les premières minutes de fluage (jusqu'à 30min) puis de 1 point toutes les 120s pour les essais les plus longs.

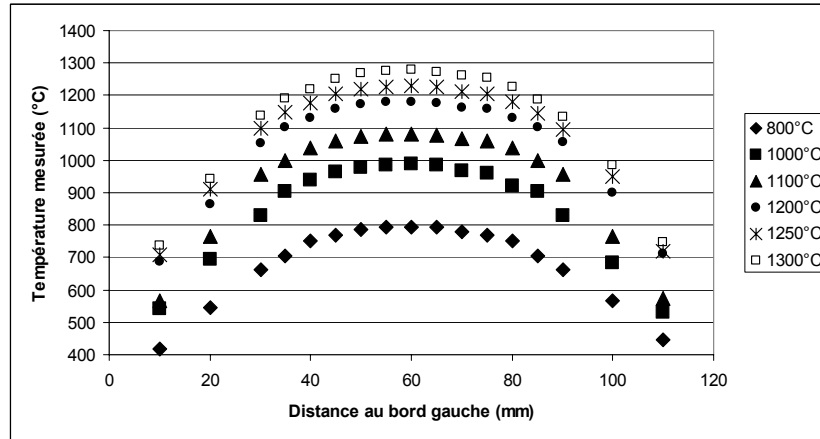
### 1.1.4. Le four

Le chauffage par induction est peu compatible avec des mesures de charge et de déplacement s'effectuant à l'échelle du millivolt car les hautes fréquences employées et le système de refroidissement peuvent perturber l'électronique des capteurs de l'extensomètre. Le système choisi est le chauffage par effet Joule. L'élément chauffant du four utilisé est un enroulement de  $\text{MoSi}_2$ , gainé



par un tube d'alumine. Le four utilisé présente des gradients thermiques dont les profils en température (quasi symétriques, cf. Figure B-II-3), ont été mesurés à l'aide d'un thermocouple filiforme Pt/Pt-Rh (type S) fixé à la place de la fibre.

Seuls 25mm de four sont compris entre la température  $T_{max}$  et  $T_{max-50^\circ}$ .

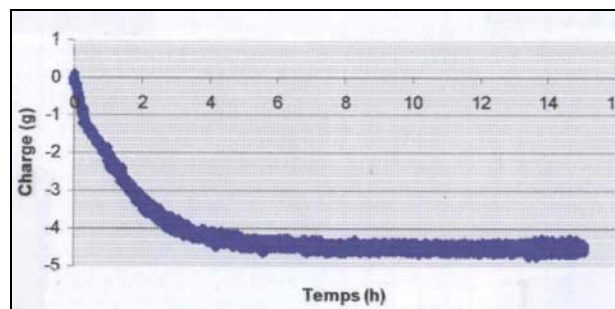


**Figure B-II-3 Profil du four utilisé pour tester les fibres unitaires.**

Compte tenu de la difficulté à trouver une colle résistante à haute température (fluage et réaction physico-chimique avec la fibre), on utilise la technique dite des mors froids. Les mors sont placés à l'extérieur du four, 120mm de fibre sont situés à l'intérieur du four et seulement 40 à 60 mm sont contenus dans un intervalle de température de 100°C en dessous de la température de consigne. Les valeurs d'allongement mesurées en traction comme en fluage, seront corrigées du gradient thermique du four.

Bien que le four ne mesure que 120 mm, nous utiliserons pour tous les types d'essais une longueur de jauge de 250 mm, principalement à cause du capteur de charge, placé sur le mors mobile, qui très sensible à de très faibles variations de température, doit être le plus éloigné possible du four. De plus, ce type de four n'ayant pas de fente pour introduire la fibre à chaud, elle doit être positionnée à froid. Le four est placé sur le banc de traction de manière à ce que son axe central (zone la plus chaude) soit confondu avec l'axe de la fibre lorsqu'elle est montée sur les mors. Une fois la fibre mise en place, le four est mis en chauffe. La durée de montée en température n'excède pas 40min sur la gamme de température choisie (800-1300°C). Les essais de traction débutent une fois la température de consigne atteinte après deux à trois minutes d'attente destinée à permettre une stabilisation de la régulation de température. Une remise à zéro du capteur de charge est effectuée avant le démarrage de l'essai même si aucune précaution n'est prise pendant la durée des essais de traction pour protéger le capteur de charge du rayonnement thermique du four, la dérive du capteur étant considérée comme négligeable pour de si courtes durées d'essais (<1min). Pour les essais de fluage, la dérive du capteur liée à sa stabilisation en température, oblige à le protéger le plus possible du rayonnement thermique direct du

four sans endommager ni toucher la fibre (on place entre le four et le capteur un écran en alumine permettant d'isoler le capteur). C'est pourquoi, avant chaque essai de fluage sur monofilament, on attend 5 heures, durée de la stabilisation complète du capteur de charge avant de faire la mise à zéro du capteur. Dans ces conditions, le mors est à une température de l'ordre de 30°C et le capteur dérive de 1 à 5 g en 5 heures, selon la température du four, puis se stabilise (Figure B-II-4). Au cours d'un essai de fluage, le four est maintenu à une température de consigne constante et la fibre est soumise à une charge fixe dite de consigne (la vitesse de montée en charge pour atteindre cette valeur est la même que celle utilisée pour les essais de traction), valeur qui varie entre 5 et 30 % de la charge à rupture moyenne pour une température d'essai donnée. On mesure alors les déformations subies par la fibre. Les essais ont été réalisés à des températures comprises entre 1000 et 1300°C.



**Figure B-II-4 Dérive du capteur de charge en fonction du temps (en heures) pour une température de consigne de 1200°C pour la machine de traction sur fibre unitaire.**

## 1.2. Les essais de fluage sur mèches

### 1.2.1. Préparation des mèches

Pour les mèches (800 fibres), l'utilisation de support en carton n'est plus nécessaire. On colle la mèche non désensimée entre deux feuilles d'aluminium avec la même colle utilisée précédemment pour fixer les fibres unitaires sur le carton. Une longueur de jauge de 250mm±2mm est utilisée pour ces essais de fluage. L'alignement de la mèche avec l'axe de traction de la machine de traction se fait grâce à des repères sur les mors de celle-ci.

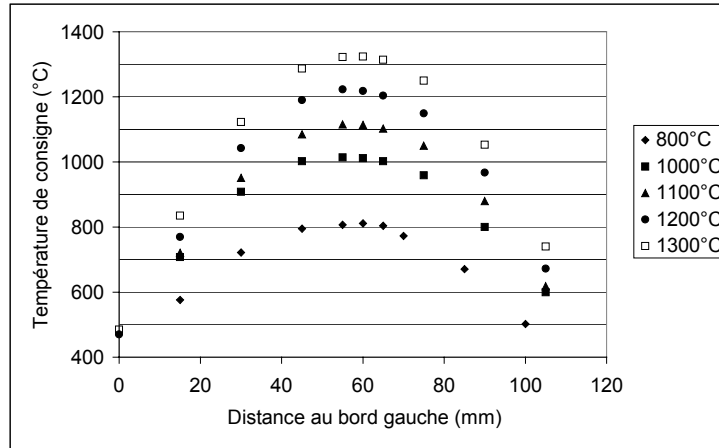
	Charge		Déplacement (capteur LVDT)	
	Echelle	Précision	Echelle	Précision
Mèche	+/- 5 kg	0.15 %	+/- 5 mm	0.12 %

**Tableau B-II-2 Caractéristiques des capteurs utilisés pour la machine de traction sur mèches.**

Même si cette machine est comparable à celle utilisée pour les fibres unitaires (horizontale, mors froids...), les caractéristiques du capteur de charge diffèrent (Tableau B-II-2) car les charges à appliquer sont 800 fois plus grandes que précédemment. L'avantage à haute température, est que ce type de capteur est beaucoup moins sensible. La dérive du capteur de charge est négligeable par rapport aux charges imposées. Toutefois, on prendra la précaution d'utiliser un cache en alumine et de démarrer les essais de fluage une heure après avoir atteint la température de consigne.

1.2.2. Le four

L'élément chauffant du four utilisé est un filament de chromite de lanthane fonctionnant par effet Joule et gainé par un tube d'alumine. Le four est centré par rapport à l'axe de la machine de traction qui correspond à la position de la mèche pendant l'essai. Les profils du four sont obtenus par la même méthode qu'au paragraphe 1.1.4 (Figure B-II-5).



**Figure B-II-5 Profil du four utilisé pour tester les mèches.**

**2. Techniques d'observations des fibres, de leur structure et de leur microstructure.**

Le matériel utilisé pour la caractérisation micro-structurale des fibres est le même que précédemment (microscopes, micro-sonde, RX...), seules les préparations des échantillons diffèrent.

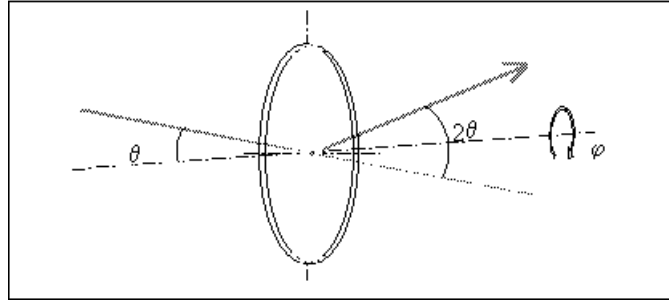
2.1. Mesure du diamètre des fibres : la nappe laser

Le diamètre des fibres a été estimé avec une précision de 0.1µm à l'aide d'une nappe laser LSM-6000 (A&T). Le principe de mesure est basé sur l'estimation de l'ombre créée par la fibre lorsqu'elle rencontre la nappe laser (faisceau lumineux fin et cylindrique non divergeant). Plus précisément, on estime la durée pendant laquelle la fibre fait obstacle lors du balayage par le faisceau laser. La tension de sortie varie en fonction de la durée pendant laquelle le faisceau est coupé. Les impulsions de comptage produites pendant ce temps sont utilisées pour déterminer la cote de la partie qui fait obstacle. Les données obtenues sont traitées puis affichées sous forme numérique permettant une lecture directe pour l'utilisateur. On place la fibre fixée sur son carton préalablement percé d'ouvertures (cf.1.1.1) de manière à ce qu'elle soit positionnée perpendiculairement à la nappe laser et horizontalement. Deux vis micrométriques permettent d'ajuster ce réglage.

Les valeurs mesurées pour 5 fibres ont été confirmées par des mesures étalonnées au MEB. Toutefois, cette mesure donne des valeurs locales du diamètre alors qu'il peut exister des variations le long d'une même fibre et d'une fibre à l'autre dans un même lot désensimé. Il est donc nécessaire de mesurer le diamètre en plusieurs points de la même fibre (pour chaque fibre testée, 3 mesures au minimum).

2.2. Composition et structure

La composition des fibres est analysée à l'aide d'une microsonde de Castaing permettant l'identification des éléments présents et dans une certaine mesure, leur quantification. Les fibres doivent préalablement être recouvertes d'une fine couche de carbone afin de rendre leur surface conductrice.



**Figure B-II-6 Schéma de principe pour l'acquisition des spectres RX en transmission.**

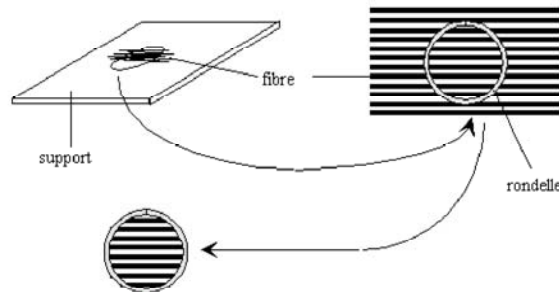
L'étude de la structure des phases cristallines présentes se fait par diffraction des rayons X mais avec un montage en transmission et non en réflexion comme celui utilisé pour les matériaux massifs (I-2.1). Sur une même mèche de fibres, deux spectres de diffraction des rayons X en transmission, sont réalisés. Seule la position des fibres dans le plan perpendiculaire au faisceau est changée (horizontale  $\varphi = 0^\circ$  ou verticale  $\varphi = 90^\circ$ , Figure B-II-6). Les autres conditions expérimentales sont les mêmes que pour les matériaux massifs (cf.I-2.1).

2.3. Observation des faciès de rupture

A température ambiante, lors de la rupture à charge « importante » (>15g), la fibre explose en raison de l'onde de choc provoquée par la rupture. Récupérer les deux faciès de première rupture, nécessite de dissiper cette énergie. La fibre est alors enduite de graisse avant l'essai, celle-ci agissant comme absorbeur d'énergie. On obtient ainsi une rupture unique de la fibre. Pour tous les faciès observés, quelle que soit la température de l'essai et le type (rupture en traction ou en fluage), chacune des deux extrémités de la fibre est récupérée puis disposée verticalement, en faisant affleurer l'extrémité de la fibre, sur un carton recouvert d'adhésif carbone conducteur double face. L'ensemble est recouvert d'un fin film d'aluminium puis de laque d'argent afin d'assurer une évacuation maximale des charges. Ce carton destiné à la rigidité du système, est ensuite coincé par deux vis dans un support adapté au MEB qui le maintient verticalement. Ainsi préparées, les fibres n'ont pas besoin d'être métallisées pour être observées au MEB à des tensions jusqu'à 3 kV environ. L'analyse des rayons X nécessite une métallisation (2nm d'or-palladium).

2.4. Techniques d'élaboration des lames minces

La Figure B-II-7 schématise la technique d'élaboration des lames minces pour des fibres de fin diamètre [BER, 93]. Quelques fibres sont fixées avec un adhésif sur une plaque munie d'un trou. On dépose par-dessus une rondelle de molybdène de 3 mm de diamètre préalablement enduite de vernis à ongle. On amincit ensuite les fibres au centre de la rondelle par amincissement ionique (durée variable de 3 et 20 heures suivant la quantité de fibres).



**Figure B-II-7 Méthode de fabrication des lames minces.**

2.5. Analyse d'image

La quantification de la porosité et de la taille des grains ainsi que la détermination de leur orientation sont réalisées en utilisant les mêmes logiciels que pour les matériaux extrudés (Cf. I 2.4) mais sur des clichés de microscopie électronique en transmission.

**B**

BUNSELL A.R., HEARLE D., HUNTER R.D., *An apparatus for fatigue testing of fibres*, Journal of physics E, 4 (1971) 868-872

BERGER M.H., BUNSELL A.R., *Thin foil preparation of small diameter ceramic or glass fibers for observation by TEM*, Journal of materials science letters, 12 (1993) 825-828

**F**

FAHAD M.K., *Stresses and failure in diametral compression test*, Journal of materials science, 31 (1996) 3723-3729

**G**

GOURGUES A.F., FLOWER H.M., LINDLEY T.C., *EBSO study of acicular ferrite, bainite and martensite steel microstructures*, Materials science and technology, 16 [1] (2000) 26-40

GOURGUES A.F., *Introduction à l'EBSO et ses applications, diffraction des électrons retro-diffusés*, Cours CACEMI, Mars 2000

**H**

HUGHES J.D.H., *A review of technics for evaluating stiff fibers*, British ceramic transactions, 87 (1988) 181-88

**L**

LAMBERT-PERLADE A., *Rupture par clivage de micro-structures d'aciers bainitiques obtenues en condition de soudage*, Thèse Ecole des Mines de Paris, Mai 2001

**M**

MARION R.H., JOHNSTONE J., *A parametric study of the diametral compression test for ceramics*, American ceramic society bulletin, 56 [11] (1977) 998-1002

**O**

OVRI J.E.O., DAVIES T.J., *Diametral compression of silicon nitride*, Materials science and engineering, 96 (1987) 109-116

**R**

RUDNICK, HUNTER, HOLDEN, *An analysis of the diametral compression test*, Materials research and standards, 3 (1963) 283-289

# **CHAPITRE C**

<b><i>I. Microstructures et Propriétés mécaniques à haute température de quelques fibres d'alumine.</i></b>	<b>4</b>
1. Présentation des fibres sélectionnées.	4
2. Propriétés à haute température.	6
2.1. Evolution de la contrainte à la rupture	6
2.2. Propriétés en fluage	7
<b><i>II. Présentation de la fibre Nextel 650</i></b>	<b>9</b>
1. Estimation du diamètre des fibres.	10
2. Analyse chimique.	11
3. Microstructure.	12
3.1. La fibre brute	12
3.2. La fibre après traitement thermique sans charge	13
3.3. La fibre après traitement thermique sous faible charge	14
4. Etude RX.	14
5. Discussion.	16
5.1. Microstructure de la fibre brute.	16
5.2. Evolution de la microstructure lors d'un traitement thermique.	17
<b><i>III. Propriétés mécaniques de la fibre Nextel 650 à température ambiante</i></b>	<b>18</b>
1. Contrainte à la rupture.	18
2. Estimation de la complaisance de la machine.	19
3. Déformation à la rupture.	20
4. Module d'Young.	20
5. Discussion.	20
5.1. Estimation de la quantité de porosités	20
5.2. Ténacité et taille de défaut critique	21
5.3. Le module de Weibull	21
5.4. Le paramètre $\beta$	23
<b><i>IV. Propriétés mécaniques de la fibre Nextel 650 à haute température</i></b>	<b>25</b>
1. Contrainte à la rupture.	25
2. Déformation et module d'Young à la rupture.	26
3. Influence de la vitesse de traction.	27
4. Faciès de rupture.	27
4.1. De 800°C à 1100°C.	28
4.2. A 1200°C.	28
4.3. De 1250°C à 1300°C.	28
5. Discussion.	29
5.1. Mécanisme de rupture.	29
5.2. Influence de la présence d'impuretés en surface.	29
<b><i>V. Propriétés en Fluage</i></b>	<b>32</b>
1. Comportement en fluage des mono-filaments.	32
1.1. Vitesses de fluage.	33
1.2. Estimation de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation.	33
1.3. Les mono-filaments après fluage.	34
2. Comportement en fluage des mèches.	35
2.1. Vitesses de fluage.	35



2.2.	Estimation de l'énergie d'activation.	36
2.3.	Estimation de l'exposant de contrainte.	36
2.4.	Les mèches après fluage.	37
3.	Discussion.	39
3.1.	Avantages et inconvénients du fluage sur mèches.	39
3.2.	Pourquoi la comparaison des résultats de fluage sur mèche et sur fibre unitaire est-elle valable ?	40
3.3.	La comparaison fibre unitaire-mèche	43
3.4.	Cumul des résultats.	45
3.5.	Comparaison avec les autres fibres du marché.	46
3.6.	Mécanismes de fluage.	48
3.6.1.	Evolution micro-structurale	48
3.6.2.	Mécanismes de fluage	49
<b>VI.</b>	<b>Conclusion</b>	<b>50</b>

Les fibres céramiques à haute performance ont été développées initialement pour les applications réfractaires (isolation thermique) puis pour renforcer dans les applications structurales à haute température, les composites à matrice métallique ou céramique. Les fibres oxydes sont potentiellement intéressantes pour ces applications grâce à leur résistance chimique à l'oxydation. Comparées aux fibres SiC, elles possèdent à haute température des contraintes à rupture et des résistances au fluage insuffisantes mais elles ne sont pas dégradées par des réactions d'oxydation à ces températures.

La majorité des fibres à base d'alumine développées ont un grand intérêt commercial et technique (applications réfractaires), même si à l'échelle de la production mondiale le tonnage produit reste faible (1000 tonnes/an). Ces dernières années, les chercheurs se sont surtout concentrés sur l'amélioration des propriétés en fluage des fibres continues mais c'est leur rigidité, leur dureté et leur bonne résistance aux métaux en fusion et aux atmosphères oxydantes qui en font leur succès.

A la fin des années 70, Du Pont a développé une fibre continue d'alumine- $\alpha$  pure baptisée « Fiber FP », possédant un haut module d'Young (400GPa). Hormis les problèmes « classiques » liés à l'alumine à grains fins à haute température sur lesquels nous reviendrons rapidement dans la section I, cette fibre de diamètre 20 $\mu\text{m}$  s'est avérée peu flexible. C'est pourquoi, Du Pont a ajouté une seconde phase de zircon (PRD-166), afin de faciliter la manipulation de cette fibre (diminution du module d'Young et augmentation de la contrainte à la rupture à température ambiante). Cependant, le diamètre (~20 $\mu\text{m}$ ) est resté un problème pour la flexibilité et la fragilité de ces fibres n'a pu être améliorée.

Des fibres plus facilement manipulables sont alors apparues sur le marché. C'est le cas de l'Altex (Sumitomo Chemicals) qui contient de la silice en quantité suffisamment importante pour stabiliser l'alumine dans une phase de transition ( $\gamma$ ) jusqu'à 1150°C et augmenter la flexibilité (baisse de la rigidité par ajout de silice et augmentation de la contrainte à la rupture par diminution de la taille des grains) tout en conservant un diamètre important (17 $\mu\text{m}$ ). D'autres comme Mitsui Mining, ont diminué le diamètre jusqu'à 10 $\mu\text{m}$  tout en conservant la phase  $\alpha$  de l'alumine (Almax). C'est aussi le cas des fibres Nextel basées sur une technologie de sols comme la Nextel 610 (alumine- $\alpha$ ), la Nextel 720 (alumine- $\alpha$  + mullite) et la Nextel 650 (alumine- $\alpha$  + zircon) de notre étude. Ces fibres ont des diamètres proches de 11 $\mu\text{m}$  et ont été développées par 3M pour des applications à haute température.

Avant de détailler les propriétés obtenues dans cette étude pour la fibre Nextel 650, faisons un point sur les microstructures, les comportements aux hautes températures et plus particulièrement les mécanismes de fluage des fibres alumine et alumine-zircon de Du Pont (FP et PRD-166) ainsi que des fibres alumine et alumine-mullite de 3M (Nextel 610 et 720).

## I. Microstructures et Propriétés mécaniques à haute température de quelques fibres d'alumine.

Dans cette partie, seules sont présentées les microstructures et les propriétés des fibres d'alumine- $\alpha$  FP (DuPont, technologie de « slurry » i.e. poudres+précurseurs) et Nextel 610 (3M, technologie de sols) ainsi que celles de la fibre alumine-zircone la PRD-166 (DuPont, technologie de « slurry ») et de la fibre alumine-mullite (3M, technologie de sols).

### 1. Présentation des fibres sélectionnées.

Le Tableau C-I-1 résume les compositions et les tailles de grains pour les différentes fibres sélectionnées ainsi que les dopants employés et les impuretés présentes. Les principales limitations à leur utilisation à haute température sont aussi spécifiées.

	Composition	Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	Taille des grains	Dopants	Impuretés	Particularités	Limitations
FP [LAV, 95]	> 99% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	20	d $\text{Al}_2\text{O}_3=0.5\mu\text{m}$	0.5% Mg	(0.01-0.1%) Si, Ca, Fe		Flexibilité Superplasticité
Nextel 610 [WIL, 00]	> 99% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	10	d $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3=0.1\mu\text{m}$	0.35% $\text{SiO}_2$ 0.5% Fe	(0.01-0.1%) Mn,Cu,...Na, Ca?	<u>Agent nucléant</u> : Fe	Superplasticité
PRD-166 [LAV, 95]	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ + 20% en poids $\text{ZrO}_2$	20	d $\text{Al}_2\text{O}_3=0.3\mu\text{m}$ d $\text{ZrO}_2=0.15\mu\text{m}$	0.5-5% Y	(0.01-0.1%) Si, Ca, Mg,Ti,Fe	Zircone intra et inter-granulaire	Flexibilité
Nextel 720 [DEL, 00]	60% Mullite + 40% $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ie. 85% $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 15% $\text{SiO}_2$ en poids	12	d Mullite=0.01 $\mu\text{m}$ d $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3=0.05$ à $0.1\mu\text{m}$	0.3% Fe	(0.01-0.1%) Na, K, Cl...Ca, Mg?	<u>Agent nucléant</u> : Fe Grain en mosaïque d MulliteMosaïque=0.5 $\mu\text{m}$	Instabilité chimique

**Tableau C-I-1 Compositions, diamètres, tailles des grains et limitations des fibres FP et PRD 166 de DuPont et des fibres Nextel 610 et 720 de 3M.**

La fibre FP et la Nextel 610 sont constituées d'une seule population de grains qui n'ont aucun alignement préférentiel avec l'axe de la fibre. La porosité de la fibre FP est composée de petits pores sphériques emprisonnés dans les grains d'alumine. La Nextel 610 est très dense et ne contient que peu de pores en inter-granulaire. Les seuls défauts notables (trous de taille de l'ordre du micron) sont ponctuels et liés au procédé sol-gel (bulles d'air par exemple).

La fibre biphasée PRD-166, bien qu'obtenue à partir des mêmes granulométries de poudres que la fibre FP, a une taille de grains d'alumine inférieure grâce à la présence de grains de zircone (phase tétragonale). L'épinglage du mouvement des joints de grains limite la croissance de grain pendant le frittage du matériau. Les particules inter-granulaires de zircone sont dispersées de manière homogène à l'intérieur du matériau. Celles intra-granulaires sont circulaires ou ovales, souvent maclées et sont regroupées en colonies allongées de manière parallèle aux joints de grains alumine/alumine. Il y a un léger alignement des grains d'alumine- $\alpha$  parallèlement à l'axe de la fibre. La porosité est du même type que pour la fibre FP.

La microstructure de la Nextel 720 est plus complexe car elle est constituée de grains de mullite en mosaïque de 0.5 $\mu\text{m}$  de forme légèrement allongée avec des contours sinueux constitués eux-même de

grains (quelques dizaine de nm) faiblement désorientés les uns par rapport aux autres. De plus, ils entourent des grains d'alumine- $\alpha$  dont certains allongés sont de taille variant entre 50 et 100nm. Le plus grand axe de ces grains est normal à la direction [0 0 0 1] de l'alumine- $\alpha$ . Ces grains montrent une orientation privilégiée par rapport à l'axe de la fibre. La porosité est de l'ordre de 6% dans cette fibre.

Pour ces fibres, la présence d'une seconde phase amorphe, n'a pas été mise en évidence sur les microstructures brutes.

La stabilité de la microstructure après traitement thermique, varie d'une fibre à l'autre. Après 24h à 1300°C, la microstructure et la granulométrie de la fibre FP et celle de la fibre PRD-166 sont stables alors que la Nextel 610 à la même température et pour des durées de traitement thermique plus courtes, montre une croissance des grains avec de nombreuses croissances anormales des grains d'alumine- $\alpha$  ([XU, 93], [GOL, 93]). Pour la Nextel 720, les traitements thermiques à 1300°C provoquent un ré-arrangement de la microstructure. Il y a recristallisation des agrégats de mullite (2 :1) en grains de mullite facettés (3 :2) et croissance des grains d'alumine- $\alpha$  (orientés et allongés) conduisant à une distribution bi-modale de taille de grains ([DEL, 01], [HAY, 99], [PET, 99]).

Ce qui différencie encore plus ces fibres, ce sont leurs propriétés mécaniques à température ambiante (Tableau C-I-2).

	FP	Nextel 610	PRD166	Nextel 720
$L_{\text{jauge}}$	150	25	150	25
$\sigma_R$ (GPa)	1.2	3.3	1.5	1.7
$\epsilon_R$ (GPa)	0.3	0.9	0.4	0.7
$E$ (GPa)	410	370	366	250

**Tableau C-I-2 Propriétés mécaniques à température ambiante des fibres FP et PRD 166 de DuPont et des fibres Nextel 610 et 720 de 3M.**

A température ambiante, toutes ces fibres ont un comportement élastique et linéaire en tension et les ruptures sont de type fragile. La valeur très supérieure de la contrainte à la rupture obtenue pour la Nextel 610 comparée à celle obtenue pour la FP s'explique essentiellement par la diminution du diamètre de la fibre et de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  mais aussi par la plus faible longueur de jauge utilisée pour la Nextel 610. Plus la longueur de jauge diminue et plus la probabilité de rencontrer un défaut diminue d'où une augmentation de la contrainte à la rupture moyenne. Pour la comparaison entre la FP et la PRD-166 qui sont de même diamètre, l'augmentation de la contrainte à la rupture est liée au renforcement de la fibre par transformation de phase de la zirconium uniformément distribuée ainsi qu'à la plus petite taille des grains. Pour la Nextel 610, les sols utilisés ont fortement évolué ces dernières années ce qui contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques entre les premières et les dernières générations. Pour la FP et la PRD-166, les modes de rupture sont mixtes avec une

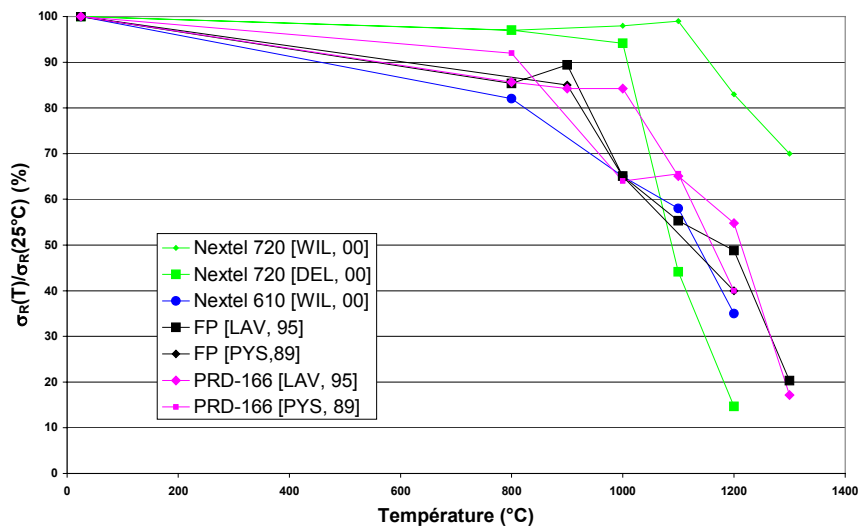
prédominance du mode inter-granulaire. Pour les fibres Nextel, à température ambiante, il est difficile de conclure.

**2. Propriétés à haute température.**

La superplasticité des systèmes alumine à grains fins est un problème pour leur utilisation à partir de 1300°C, la plasticité apparaissant dès 1100°C. C’est pourquoi, par l’ajout d’une seconde phase (zircone ou mullite dans ces exemples), on a cherché à diminuer la diffusion inter-granulaire de Al<sup>3+</sup> tout en épinglant le glissement des grains.

**2.1. Evolution de la contrainte à la rupture**

Jusqu’à 800°C, les fibres FP, PRD-166, Nextel 610 et 720 montrent très peu de changement dans leurs propriétés mécaniques (Figure C-I-1). Après, il y a une chute de celles-ci. L’apparition de plasticité sur les courbes charge-déplacement a lieu dès 1000°C pour la FP ([LAV, 95], [PYS, 89], [TRE, 93]) et la Nextel 610 [WIL, 00] et dès 1100°C pour la PRD-166 ([LAV, 95], [PYS, 89], [TRE, 93]) grâce à la présence des grains de zircone. Pour la Nextel 720, jusqu’à 1200°C aucune plasticité n’a été notée [DEL, 00].



**Figure C-I-1 Evolution du rapport entre la contrainte à la rupture en traction à haute température et celle à température ambiante en fonction de la température pour les fibres unitaires de FP et PRD 166 (DuPont) et de Nextel 610 et 720 (3M).**

Les faciès de rupture sont inchangés jusqu’à 1000°C puis, pour les fibres FP, Nextel 610 et PRD-166, le mode mixte de rupture devient progressivement inter-granulaire avec l’augmentation de la température de test. Pour la Nextel 720, la chute des propriétés obtenue par Deléglise [DEL, 00] comparée au maintien des valeurs de contraintes mesurées par Wilson [WIL, 00], est due à l’apparition de croissances de grains en plaquettes sur les bords des mono-filaments testés ; croissance liée à la présence de zones enrichies en alcalins sur la surface des fibres. Pour les fibres FP et PRD-

166, les évolutions obtenues par Pysher [PYS, 89] sont comparables à celles de Lavaste [LAV, 95] et non reportées sur la Figure C-I-1.

2.2. Propriétés en fluage

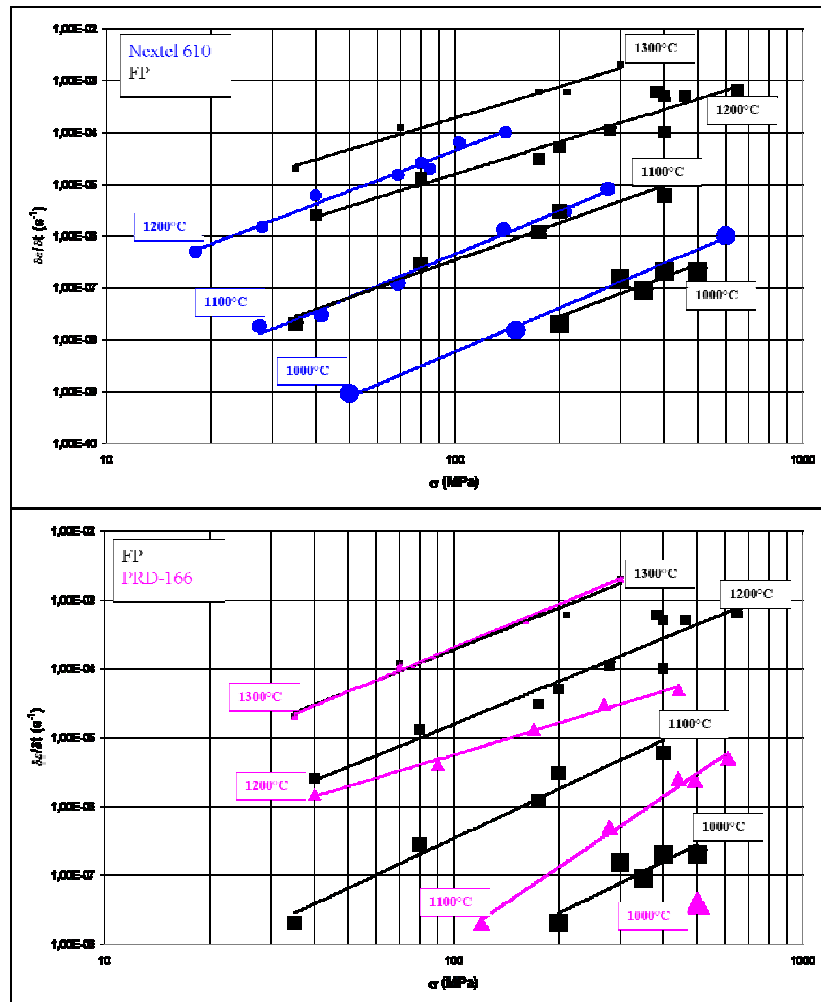


Figure C-I-2 Comparaison des taux de fluage en fonction de la contrainte appliquée des fibres unitaires FP et PRD 166 de DuPont [LAV, 95] et des fibres unitaires FP et Nextel 610 [WIL, 93] de 3M.

Les auteurs s'accordent à dire que la présence de zircone dans la PRD-166 a pour conséquence une augmentation de la résistance au fluage de cette fibre par rapport à la FP ([PYS, 92], [LAV, 95]). La présence des grains de zircone aux points triples semble limiter la diffusion et le mouvement des dislocations inter-granulaires ce qui se traduit par un taux de fluage réduit et de plus hautes énergies d'activation. Toutefois, à partir de 1300°C, l'effet d'épinglage par les particules de zircone n'est plus suffisant pour empêcher ce mouvement thermiquement activé et les taux de fluage sont comparables à ceux obtenus avec la fibre FP. Au cours du fluage, il y a regroupement des grains de zircone au sein du matériau. L'endommagement de ces deux fibres se fait par la formation de micro-fissures apparues à partir de cavités créées par la mauvaise accommodation locale du matériau à la déformation. La PRD-166 supporte des niveaux d'endommagement supérieurs à la FP (zones tertiaires plus longues i.e.

déformations supérieures) grâce à la bifurcation des fissures liée à la présence des grains de zircone. Le fluage est contrôlé pour la FP et la PRD-166 par la diffusion aux joints de grains et est limité par les réactions aux interfaces. Lorsqu'il y a croissance des grains d'alumine dans ces deux fibres, elle se fait de manière isotrope. Pysher qui a testé à la fois des mono-filaments et des mèches de fibres, trouve de plus longues durées de vie pour les mèches pour un même taux de fluage et des énergies d'activation comparables (648 kJ/mol pour les mèches contre 600 kJ/mol pour les mono-filaments, Tableau C-I-3). Aucune sensibilité particulière aux alcalins n'a été remarquée par les différents auteurs. L'apparition du phénomène de fluage a lieu à 1000°C pour la FP et 1100°C pour la PRD-166. Pour la Nextel 610, il débute à partir de 900°C [WIL, 93]. La valeur de l'exposant de contrainte (n=3) est attribuée aux effets combinés de la fine taille des grains (conduisant à un fluage diffusion contrôlé par les interfaces), de la cavitation et du glissement des grains.

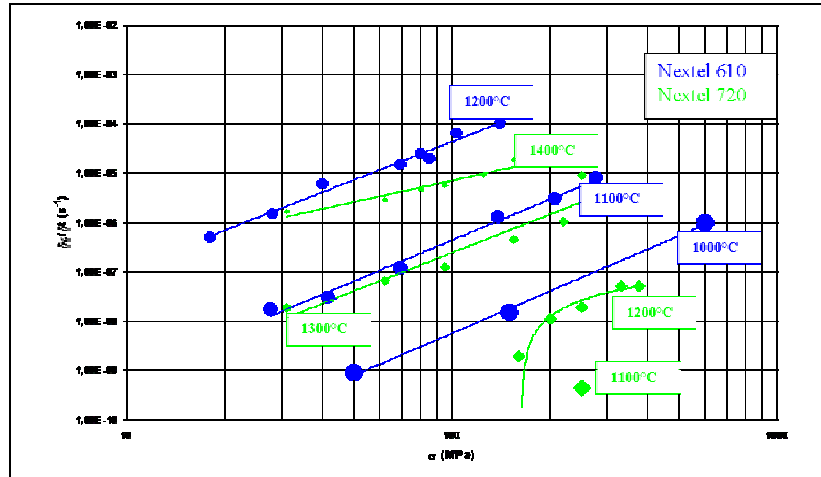
	FP [LAV, 95]	FP [PYS, 92]	Nextel 610 [WIL, 93]	PRD166 [LAV, 95]	PRD166 [PYS, 92]	Nextel 720 [DEL, 00]
<b>n (1000-1200°C)</b>	2	2.75	3	2	1.25-2.15	2
<b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>	564	588	660	600	648	702

**Tableau C-I-3 Valeurs des exposants de contrainte (n) et des énergies d'activation pour les fibres FP et PRD 166 de DuPont et des fibres Nextel 610 et 720 de 3M.**

L'endommagement se fait par formation de cavités puis coalescence de ces petits pores afin de former des fissures menant à la rupture. La croissance de grains pendant le fluage n'a pas été étudiée par les auteurs. Xu [XU, 93] a mis en évidence dès 1100°C (2h) la croissance des grains lors de traitements thermiques laissant supposer qu'elle existe aussi en fluage. La silice est utilisée dans cette fibre comme aide à la densification (transition  $\gamma$ - $\alpha$  moins explosive) ce qui conduit à une faible taille de grains finale. Les taux de fluage obtenus pour la Nextel 610 sont 2 à 6 fois supérieurs à ceux obtenus pour la FP mais il n'atteignent pas les valeurs des taux prévisibles si on se base sur la différence de taille des grains.

La fibre Nextel 720 a des taux de fluage jusqu'à trois ordres de grandeurs inférieurs à ceux des autres fibres à base d'alumine. Malgré une forte sensibilité à la présence d'alcalins qui se traduit par des croissances de grains anormales, cette fibre est incontestablement la meilleure de sa catégorie en fluage. Wilson [WIL, 94] attribue cette augmentation de la résistance au fluage par rapport à celle de la Nextel 610, à différentes raisons. Premièrement, la mullite est plus résistante au fluage que l'alumine et par conséquent un mélange alumine-mullite devait fluer moins vite que de l'alumine pure. Deuxièmement, la présence de grains allongés ainsi que la plus grande taille des grains limite le fluage. Finalement, le glissement des joints de grains est limité par la forme irrégulière des grains (globulaires, allongés) et l'absence de grains facettés. Pour Deléglise [DEL, 00], la déformation est due au glissement des joints de grains (présence d'une phase amorphe) et à la croissance préférentielle des particules d'alumine orientées et allongées présentes dans la fibre brute. L'endommagement se fait par coalescence de micro-fissures inter-granulaires. L'excellent comportement en fluage est attribué à

la mullite et surtout à sa décomposition (évolution progressive de la microstructure de la fibre vers une structure de grains d'alumine orientés et allongés jouant un rôle fondamental pour la diminution des taux de fluage).



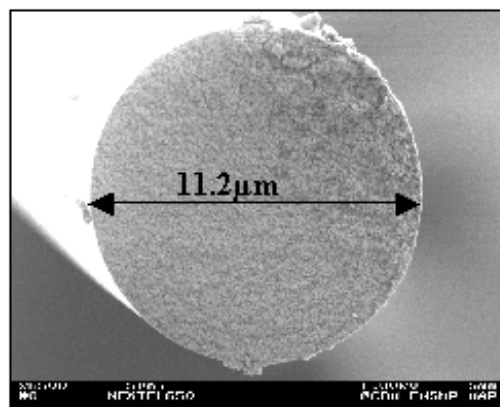
**Figure C-I-3 Taux de fluage en fonction de la contrainte appliquée des fibres unitaires Nextel 610 [WIL, 93] et des mèches de Nextel 720 [DEL,00] de 3M.**

Il est intéressant de regarder maintenant comment se positionne la fibre Nextel 650 (alumine-zircone, 3M) par rapport à ces différentes fibres, particulièrement en fluage. En effet, elle a été élaborée dans le but d'avoir une fibre utilisable dans les composites, non dégradée en présence d'alcalins (excluant la mullite) et ayant de meilleures propriétés en fluage que la Nextel 610 (alumine pure) ainsi qu'une meilleure stabilité chimique que la Nextel 720 (alumine+mullite).

La comparaison de cette fibre alumine-zircone basée sur une technologie sol-gel avec la fibre PRD-166 ainsi que la compréhension des différences de comportement sera une étape importante de ce travail.

## **II. Présentation de la fibre Nextel 650**

La fibre Nextel 650 est une fibre continue de section circulaire (Figure C-II-1).



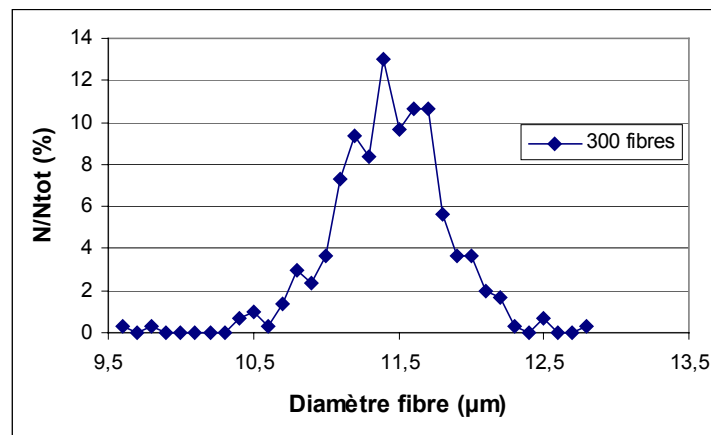
**Figure C-II-1 Photographie MEB de la section d'une fibre de Nextel 650.**



Elle est présentée sous la forme de torons d'environ 800 fibres protégés par un ensimage organique. Afin de pouvoir séparer les mono-filaments, l'ensimage est ôté par traitement thermique sous air à 550°C pendant 1 heure.

### **1. Estimation du diamètre des fibres.**

La société 3M considérant une densité de  $4.1\text{g/cm}^3$  et 3000 deniers, estime le diamètre moyen des fibres à  $11.2\mu\text{m}$  en moyenne. Le diamètre des fibres a été mesuré dans cette étude à l'aide d'une nappe laser selon la méthode décrite au chapitre B-II. Les 300 mesures de diamètres réalisées pour l'ensemble des tests de traction sur des fibres aléatoirement sélectionnées (longueur variant entre 10 et 250mm) dans différentes mèches désensimées, permettent d'estimer le diamètre moyen à  $11.4 \pm 0.4\mu\text{m}$ , les valeurs allant de  $9.6$  à  $12.7\mu\text{m}$ . La Figure C-II-2 présente l'histogramme récapitulant l'ensemble des mesures de diamètres de fibres, le nombre de fibres étant normalisé au nombre total de mesures.



**Figure C-II-2 Histogramme de distribution des diamètres de fibres pour l'ensemble des mesures (300).**

La variation du diamètre le long d'une même fibre a été mesurée pour cinq fibres différentes sur une longueur de 200mm, tous les centimètres. La valeur moyenne obtenue sur les 100 mesures effectuées est de  $11.2 \pm 0.4\mu\text{m}$ . Le long d'une même fibre, on peut considérer que le diamètre est peu dispersé et que ses variations sont faibles car si on fait la moyenne de tous les écarts types calculés pour les cinq fibres contrôlées, on trouve un écart de 3.7%.

La conversion force-contrainte nécessite la connaissance du diamètre de la fibre testée plutôt que l'utilisation d'un diamètre moyen. En effet, le diamètre d'une fibre à l'autre dans une mèche peut varier à cause de diamètres de filières différents. De même, que sur une même fibre, on peut aussi avoir des variations souvent liées à des problèmes de filage du précurseur. C'est pourquoi, on a été amené à mesurer le diamètre des fibres testées en plusieurs points avant essais : dans la partie

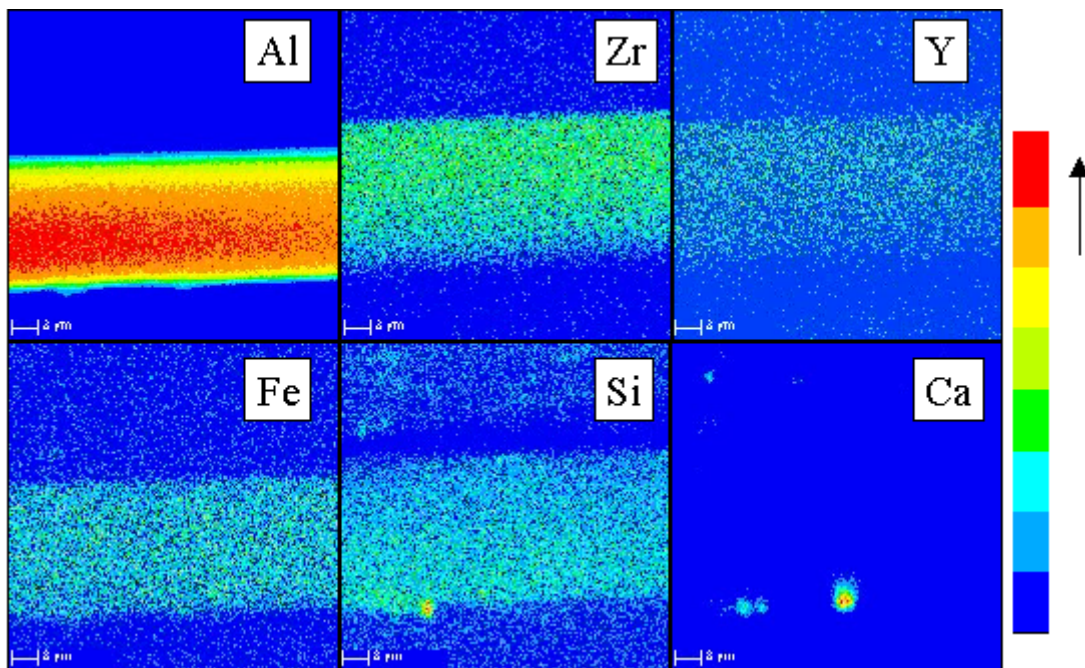
correspondant à la zone chaude pour les tests à haute température et en plusieurs points quelconques (au minimum 3) pour ceux à température ambiante (utilisation d'un diamètre moyen).

**2. Analyse chimique.**

Des analyses chimiques ont été effectuées à la microsonde de Castaing sur les fibres avant et après dé-ensimage. Cinq éléments sont présents en quantités significatives : l'oxygène, l'aluminium, la zircon, le fer et l'yttrium. Le Tableau C-II-1 donne la répartition en masse de ces éléments (arrondie au premier chiffre après la virgule) et la composition en masse correspondante.

Al	O	Zr	Y	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49.1%	43.7%	6%	0.9%	0.4%	90.4	7.9	1.1	0.6

**Tableau C-II-1 Répartition en masse des éléments principaux d'une fibre brute.**



**Figure C-II-3 Hétérogénéité chimique sur la surface d'une fibre après dé-ensimage.**

La composition calculée à partir de l'analyse chimique donne une proportion de zircon plus faible (8% en poids de ZrO<sub>2</sub>) que celle annoncée par 3M (10% en poids de ZrO<sub>2</sub>). Les rapports de concentrations en zirconium et yttrium mesurés correspondent, si tout l'yttrium est incorporé dans la zircon, à une zircon yttrée à 12%. Le diagramme de phase ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chapitre A, Figure A-III-4) pour la gamme de température 550-1600°C, montre la co-existence de deux phases : la zircon cubique et la zircon tétragonale.

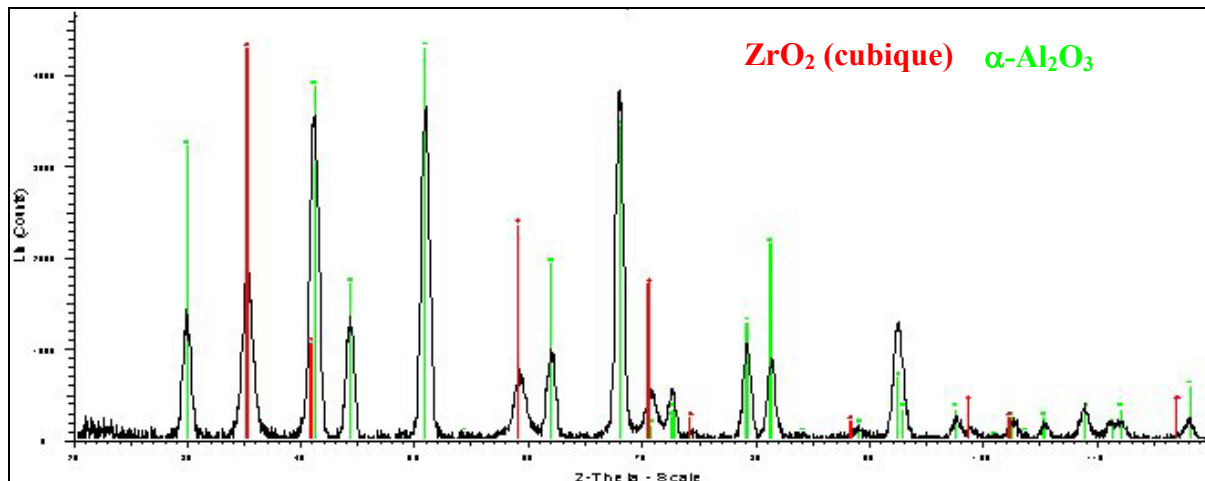
Au cœur des fibres, de nombreuses impuretés ont été détectées comme K, Ca, Mg, Cl, Na (<<0.1%). La seule qui soit présente en quantité significative est la silice (de l'ordre de 0.15% en masse). Aucune hétérogénéité chimique locale liée à ces éléments n'a été notée par WDX, au cœur des fibres lors de

l'analyse de sections longitudinales polies alors que la surface des fibres avant comme après dé-ensimage présente des inclusions riches en impuretés de taille inférieure au micron, réparties de manière aléatoire le long de la fibre. Les hétérogénéités de surface sont en majorité riches en calcium, potassium et silicium (Figure C-II-3). On notera un artefact de mesure sur les images pour les éléments principaux (gradient de concentration d'un bout à l'autre d'un diamètre) lié à la forme circulaire des fibres.

### 3. **Microstructure.**

#### 3.1. La fibre brute

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure C-II-4) d'une mèche de fibres brutes, montre la présence de deux phases : l'alumine- $\alpha$  et la zircone yttrée cubique ou tétragonale.



**Figure C-II-4 Spectre de diffraction RX de la fibre brute.**

Les positions de deux pics parmi les plus intenses, pour chacune des phases présentes, sont comparées à celles données par les fiches ASTM pour l'alumine- $\alpha$  (Fiche ASTM 10-0173) et pour les zircons cubique et quadratique yttrés (Fiche ASTM 83-0432 et 48-0224). Il n'est pas possible de déterminer s'il y a uniquement une des deux phases présentes ou si les deux le sont.

Position des pics	Alumine- $\alpha$ Nextel 650	Alumine- $\alpha$ 10-0173	
0 3 . 0	1.376	1.374	
1 0 . 10	1.239	1.239	
Position des pics Zircone Nextel 650	Zircone 48-0224		Zircone 83-0432
2.968	1 0 1	2.959	2 2 2   2.957
1.818	2 2 0	1.816	4 4 0   1.811

**Tableau C-II-2 Comparaison de la position de quelques pics avec celles extraites des fiches ASTM.**

La microstructure de la fibre brute est présentée annexe C-1. La fibre est constituée de trois populations de grains: alumine- $\alpha$ , zircone inter-granulaire et zircone intra-granulaire. Le diamètre moyen des grains d'alumine- $\alpha$  est de 0.1 $\mu$ m. Si on compare le rapport entre la plus grande et la plus

petite dimension des grains, on constate que 54% des grains ont une différence entre ces deux mesures supérieure à 30% et 25% supérieure à 40%. Les grains ne sont pas tous équiaxes. On ne note pas de direction privilégiée des grains même si certains semblent être alignés avec l'axe de la fibre (annexe C-1).

Aucune porosité inter-granulaire n'est décelable. Aucune porosité intra-granulaire de forme circulaire ou facettée n'a été clairement mise en évidence car elles n'induisent pas une différence de contraste suffisante pour être facilement décelée. De plus, lorsque l'orientation du grain est proche d'une position de Bragg, leur contraste peut alors s'inverser conduisant même à fort grossissement à une confusion possible avec la zirconie intra-granulaire.

La zirconie inter-granulaire ne montre pas d'orientation particulière avec l'axe de la fibre sans pour autant être équiaxe. Ces grains sont principalement localisés aux points triples de l'alumine mais pas sous forme d'amas. Certains sont entourés par deux grains d'alumine (interfaces courbes). Leur structure ne présente pas de défauts apparents. Ils n'apparaissent pas maclés quelle que soit leur orientation par rapport au faisceau. Leur taille moyenne est de l'ordre de 20 à 30nm. Pour la zirconie intra-granulaire, les particules (5 à 10 nm) sont de forme circulaire. De plus, elles sont dispersées de manière aléatoire à l'intérieur des grains d'alumine sans pour autant s'approcher des bords (espace d'une centaine de nanomètres).

Les grains d'alumine- $\alpha$  observés en microscopie en transmission à haute résolution montrent une structure maclée (annexe C-1, Figure C-2). Ces grains ne sont pas facettés mais montrent des interfaces courbes (sinueuses en coupe TEM). Dans les alumines à grains fins obtenues après une pyrolyse rapide, il n'est pas rare de trouver ce type de grains non entièrement stabilisés [BER, 99]. Un traitement thermique à une température inférieure à celle de frittage, permet de diminuer les énergies de surface de ces grains sans en changer la forme et la taille.

### 3.2. La fibre après traitement thermique sans charge

Un traitement thermique à 1200°C, pendant 100 heures est sans effet sur la microstructure [WILL, 00]. A partir de 1300°C, la croissance granulaire de l'alumine en statique s'accélère [XUE,91]. Un traitement thermique à 1300°C, pendant 24h, modifie la microstructure de la fibre. On constate une croissance des grains qui peuvent atteindre jusqu'à 10 fois leur taille initiale dans le cas de grains d'alumine- $\alpha$  (5 fois dans le cas de ceux de zirconie, annexe C-2).

Deux traitements thermiques à 1400°C, sous air et sans charge, ont été réalisés sur des mèches pour des durées de 6 et 24 heures (annexe C-2). Dès 6 heures de traitement thermique, le changement de microstructure est important. On note une forte croissance des grains d'alumine ( $2\pm 0.5\mu\text{m}$ ) et de zirconie inter-granulaire ( $0.5\pm 0.2\mu\text{m}$ ). Le taux de croissance de l'alumine (x20) est plus important que celui de la zirconie (x10) pour laquelle la croissance des grains est plutôt due à la ré-organisation de

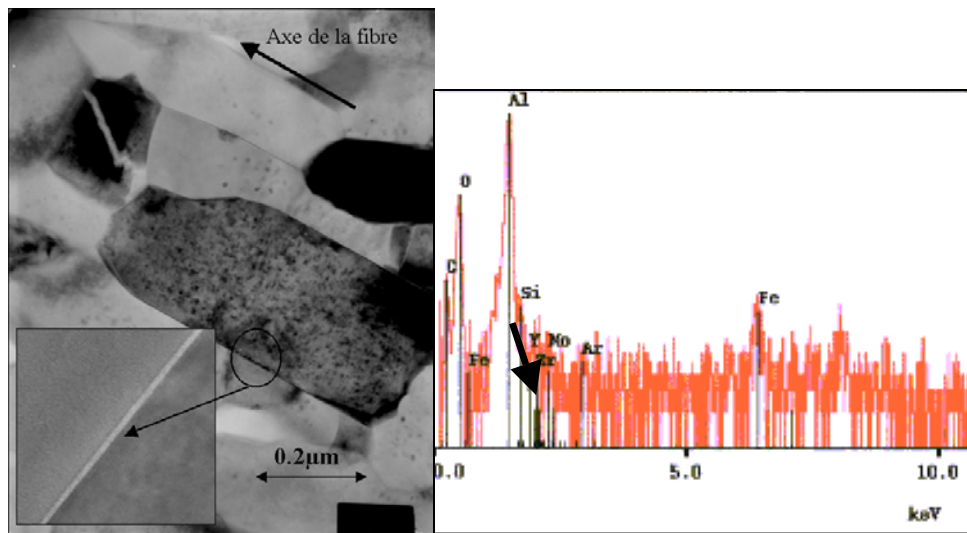
ceux-ci aux joints de grains de l'alumine. En ce qui concerne la zircone intra-granulaire, aucun changement dans la taille des grains ni dans leur répartition n'a été notée. Au bout de 24 heures, les grains d'alumine- $\alpha$  peuvent atteindre jusqu'à plus de 100 fois leur taille initiale.

### 3.3. La fibre après traitement thermique sous faible charge

Du fait de l'instabilité de la fibre lors d'un traitement thermique sans charge et de la très faible valeur de la contrainte à la rupture à cette température (cf. IV.1), aucun traitement thermique sous charge n'a été tenté à 1400°C, la rupture de la fibre, bien avant 24 heures, étant inévitable.

A 1250°C, sous charge (20MPa, ~7% de la contrainte à la rupture), il y a au bout de 34 heures, une croissance de grains significative et sensiblement orientée avec la direction de chargement (annexe C-2). La taille des grains d'alumine passe à  $1.1 \pm 0.6 \mu\text{m}$  et celle des grains de zircone inter-granulaire à  $0.1 \pm 0.05 \mu\text{m}$ .

Si on s'intéresse aux joints de grains plans, alignés avec l'axe de la fibre, on constate deux choses : premièrement, ils correspondent à des plans simples (plan basal) et deuxièmement, il y a présence d'une phase amorphe, témoin de l'existence d'une phase liquide au joint favorable à la croissance des grains lors du traitement thermique. La Figure C-II-5 témoigne à la fois de la présence de cette phase amorphe aux joints dans le cas d'une fibre ayant subi un traitement thermique sous charge et de la présence de silice dans cette phase.



**Figure C-II-5** Présence d'une phase amorphe aux joints des grains d'alumine- $\alpha$  alignés selon l'axe de la fibre après croissance due à un traitement thermique (1250°C, 20MPa, 34h) et spectre EDX d'un joint de grain plan.

## 4. Etude RX.

Après s'être intéressé à l'anisotropie ou non de la forme des grains en fonction des traitements thermiques subis, on s'intéresse à une éventuelle anisotropie cristallographique de la fibre. Sur une

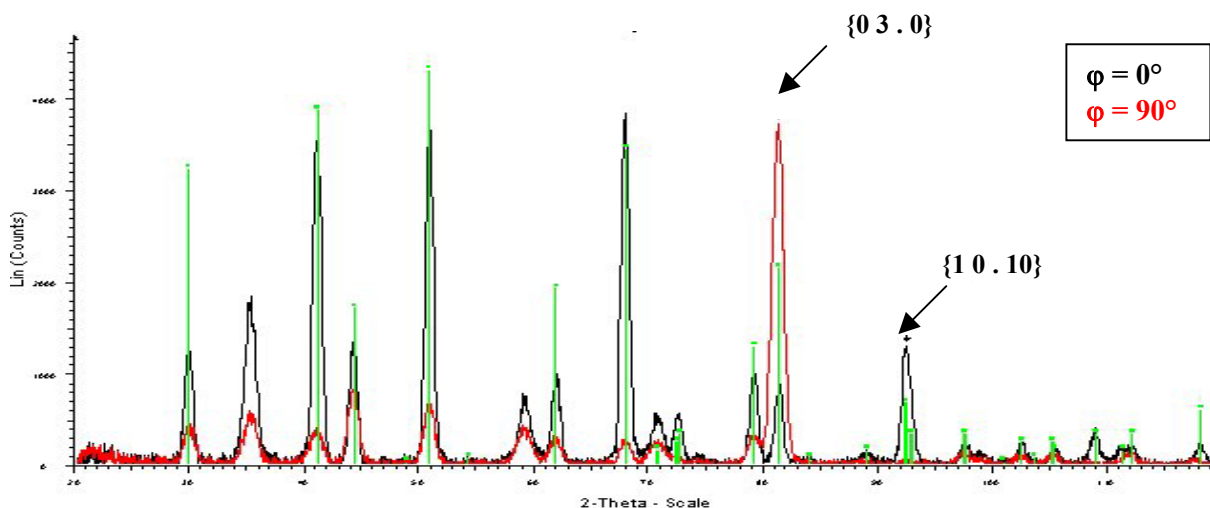
même mèche de fibres, deux spectres de diffraction des rayons X en transmission seront réalisés. Seule la position des fibres dans le plan perpendiculaire au faisceau sera changée (horizontale  $\varphi = 0^\circ$  ou verticale  $\varphi = 90^\circ$ , cf. Chapitre B-II.2.2).

De même, on choisira de regarder l'évolution de deux pics principaux représentatifs de plans perpendiculaires entre eux. En ce qui concerne la phase zircon, les spectres obtenus ne permettent pas de visualiser de tels pics. Pour la phase alumine, l'idéal serait de comparer le pic correspondant au plan basal (0 0 . 6) avec un des pics des plans de type {1 0 . 0}. L'intensité diffractée du pic correspondant au plan basal étant trop faible pour être exploitable sur les spectres RX, on s'intéressera au plan (1 0 . 10) qui est presque perpendiculaire au plan (0 3 . 0), angle de  $98.65^\circ$ .

Comme on ne peut pas comparer quantitativement la hauteur des pics de deux spectres différents, on comparera uniquement le rapport des aires des pics précédemment choisis dans chacun des spectres et son évolution en fonction de l'angle  $\varphi$ .

• La fibre brute

La Figure C-II-6 montre les spectres obtenus pour  $\varphi=0^\circ$  et  $90^\circ$  sur une même mèche de fibres brutes. Le changement d'orientation des fibres de 0 à  $90^\circ$  a pour conséquence la disparition du pic correspondant au plan (1 0 . 10) et l'augmentation notable de l'intensité du pic correspondant au plan (0 3 . 0). Le rapport entre les pics ( $\{1 0 . 10\}/\{0 3 . 0\}$ ) passe d'une valeur proche de 2 (au lieu d'un rapport d'intensité théorique d'environ 0.3 d'après les fiches JCPDS) à  $10^{-4}$ . La fibre brute présente une forte anisotropie cristallographique pour les grains d'alumine- $\alpha$ . Le plan basal a fortement tendance à s'aligner avec l'axe de la fibre.

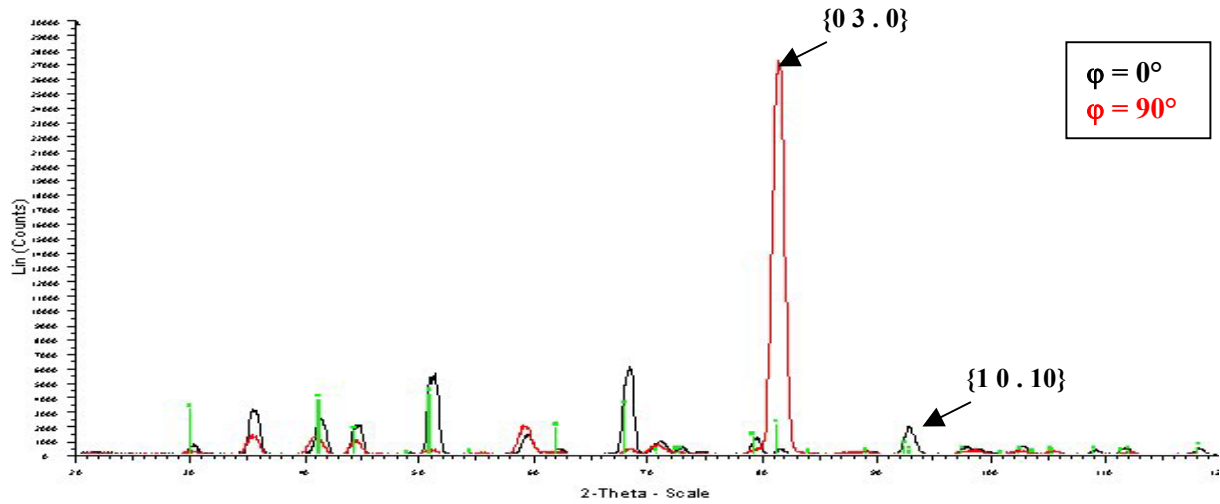


**Figure C-II-6 Spectre RX de la fibre brute pour  $\varphi$  égal à 0 et  $90^\circ$ .**

• La fibre après traitement thermique

Après traitement thermique, l'orientation privilégiée du plan basal par rapport à l'axe de la fibre s'accroît (Figure C-II-7). Quel que soit le traitement appliqué, il y a toujours disparition du pic

correspondant au plan  $\{1\ 0\ .\ 10\}$  lorsque l'on passe de 0 à 90°C. Le rapport des aires de pics  $\{1\ 0\ .\ 10\}/\{0\ 3\ .\ 0\}$  est fortement modifié. Le Tableau C-II-3 récapitule les valeurs de ce rapport pour les différents traitements thermiques subis par les fibres et pour une orientation de  $\varphi=0^\circ$ . Les spectres pour les traitements thermiques à 1400°C pendant 6h et à 1250°C sous charge sont présentés annexe C-3.



**Figure C-II-7 Spectre RX de la fibre traitée thermiquement à 1400°C pendant 24h pour  $\varphi$  égal à 0 et 90°.**

L'évolution des spectres RX pour les fibres ayant subi un traitement thermique avec ou sans charge confirme les observations sur la forme des grains observée en microscopie en transmission et à balayage, à savoir la croissance des grains d'alumine selon le plan basal parallèlement à l'axe de la fibre.

Traitement thermique	0°
Brute	1.9
1400°C, 6h	7.0
1400°C, 24h	7.9
1250°C, 50MPa	4.0

**Tableau C-II-3 Evolution du rapport des aires des pics d'alumine ( $\{1\ 0\ .\ 10\}/\{0\ 3\ .\ 0\}$ ) en fonction des traitements thermiques appliqués.**

## **5. Discussion.**

### **5.1. Microstructure de la fibre brute.**

L'utilisation d'un procédé sol-gel lors de la fabrication de la fibre permet l'obtention d'une microstructure très fine ( $d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}=0.1\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{ZrO}_2\text{inter}}=20\text{-}30\text{nm}$ ,  $d_{\text{ZrO}_2\text{intra}}=5\text{-}10\text{nm}$ ). La taille des grains d'alumine est comparable à celle des grains dans la fibre Nextel 610 (99%  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $d_{\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3}=0.1\mu\text{m}$ ). Le rôle d'inhibiteur de croissance de grain joué par la silice dans la Nextel 610 [WIL, 93], est essentiellement joué par la zircone dans la Nextel 650. Dans les deux cas, le procédé choisi par 3M conduit à une granulométrie 3 à 5 fois plus faible que celle des fibres Dupont (FP et PRD-166).

Toutefois, ce sont les 1.1% d'yttrium présents et responsables de la stabilisation de la zirconite sous sa forme cubique et quadratique, sur lesquels reposent la réelle différence de composition avec la Nextel 610 et l'espoir d'une augmentation des propriétés en fluage. Seuls, les ajouts d'yttrium dans l'alumine conduisent à une accélération de la croissance de grains. On peut donc considérer que les ajouts de zirconite ont bien joué leur rôle d'inhibiteurs. De plus, on peut être sûr que la plus grande partie de l'yttrium introduit est localisé dans les grains de zirconite même si comme pour les impuretés présentes, sa présence dans les joints de grains est inévitable et désirée. En effet, le choix d'un tel taux est à la fois destiné à stabiliser la zirconite mais aussi à faire diffuser  $Y^{3+}$  dans les joints alumine/alumine, afin de considérablement accroître les propriétés en fluage.

L'étude des grains d'alumine- $\alpha$  dans les fibres brutes, a révélé la présence de macles et de joints courbes caractéristiques d'une pyrolyse rapide du gel. Une pyrolyse plus longue aurait permis une recristallisation des grains et une diminution de leur énergie de surface.

On a noté une anisotropie cristallographique liée à une faible anisotropie de la forme des grains. Le plan basal a tendance à s'aligner avec l'axe de la fibre. La seule raison qui peut justifier ce fait, est le procédé d'obtention industrialisé qui veut que la fibre soit du début à la fin de sa fabrication, soumise à des forces parallèles à son axe lors du filage, de l'étirage et de la pyrolyse. De plus, il est probable qu'un alignement des particules de précurseur de l'alumine ait déjà eu lieu lors du filage. Combiné avec la présence de quelques impuretés et d'une seconde phase uniformément dispersée, cela peut avoir favorisé la croissance selon certains plans des grains d'alumine- $\alpha$ .

## 5.2. Evolution de la microstructure lors d'un traitement thermique.

Si on applique un traitement thermique à des températures élevées (1300 ou 1400°C), sans charge pendant plusieurs heures ou avec charge à une température inférieure (1250°C), on note des modifications significatives de la microstructure des fibres (croissance fortement orientée des grains).

Un tel comportement instable vis à vis des traitements thermiques sans charge a aussi été noté pour la Nextel 610 dès 1100°C (2h, [XU, 93]) mais aucune information sur l'orientation préférentielle des grains ou sur une éventuelle anisotropie cristallographique n'a été donnée. Après un traitement thermique de 10 heures à 1400°C, la Nextel 610 présente une taille de grains d'alumine- $\alpha$  inférieure à celle de la Nextel 650 biphasée pour laquelle les grains de zirconite se sont ré-organisés (resp. 0.25 et 0.4 $\mu$ m [WIL, 93]). La présence de  $ZrO_2$  ne permet plus l'épinglage des joints de grains à 1400°C (formation d'amas de grains de zirconite). Des résultats similaires sur les taux de croissance des grains d'alumine ont été trouvés lors de la comparaison du comportement des fibres FP et PRD-166. La taille moyenne des grains d'alumine dans la PRD-166 brute (0.3 $\mu$ m) était plus faible que celle dans la FP brute (0.5 $\mu$ m). A 1300°C sous charge, les taux de croissance étaient de 40% pour la FP et 70% pour la PRD-166, le regroupement en amas des grains de zirconite libérant la croissance des grains d'alumine. L'anisotropie cristallographique des microstructures obtenues avec ou sans charge est confirmée. La croissance des grains favorise l'alignement du plan basal avec l'axe de la fibre.



### **III. Propriétés mécaniques de la fibre Nextel 650 à température ambiante**

Les fibres unitaires sont testées en traction uni-axiale selon le protocole précédemment décrit (20°C, 50% d'humidité). On utilise des vitesses de chargement de l'ordre de 60MPa/s d'où une durée des essais inférieure à une minute. A cause du caractère fragile et catastrophique de la rupture des fibres céramiques, on utilisera différentes longueurs de jauge (10, 25, 100 et 250mm) ainsi qu'un minimum de 30 essais par série de tests afin de décrire la distribution des défauts au sein de la fibre par une approche de Weibull.

A température ambiante, la vitesse de chargement n'a pas d'influence sur les propriétés mécaniques.

#### **1. Contrainte à la rupture.**

A cette température, toutes les fibres ont un comportement linéaire élastique suivi d'une rupture type fragile. La valeur de la contrainte à la rupture (en GPa) est donnée par:

$$\sigma_R = \frac{9.81 \times F(g)}{S(\mu m^2)}$$

avec S la section de la fibre à l'endroit exact où la rupture a eu lieu.

A froid, il est impossible de récupérer pour chaque essai le faciès de rupture car l'énergie libérée à ce moment conduit à une rupture explosive et destructrice de la fibre. La mesure post-essai du diamètre est donc irréalisable. Toutefois, en enduisant la fibre de graisse, il est possible de récupérer les faciès afin de connaître le mode de rupture à cette température. C'est ce qui a été fait pour une longueur de jauge de 250mm (Faciès annexe C-4) révélant ainsi des faciès de rupture plans type rupture fragile initiée par un défaut (pas toujours facilement détectable). Il existe deux types de défauts initiateurs de rupture : les défauts en surface de fibre très souvent liés au filage (contact entre les fibres laissant une marque linéaire en creux tout le long de la fibre) ou sous forme de petits pores et les défauts liés au procédé sol-gel c'est à dire à la qualité des précurseurs (présence d'hétérogénéités locales dans le précurseur responsables après frittage de l'apparition de porosités à l'intérieur de la fibre).

Les calculs de contrainte à la rupture sont réalisés en utilisant le diamètre moyen calculé pour chaque fibre testée. Si on néglige l'erreur induite par la mesure de la charge (~0.5%), on a une erreur sur l'estimation de la contrainte à la rupture d'environ 7% ( $\Delta\sigma=2 \times \Delta D$  avec D le diamètre de la fibre). Les valeurs des différentes contraintes à la rupture en fonction de la longueur de jauge utilisée sont résumées Tableau C-III-1 et présentées Figure C-III-1.

Longueur de jauge (mm)	10	25	100	250
$\sigma_R$ (GPa)	2.55	2.34	2.17	2.33
Ecart-type	0.49	0.49	0.41	0.30

**Tableau C-III-1 Contraintes à la rupture moyennes en fonction de la longueur de jauge.**

La dispersion des résultats augmente lorsque la longueur de jauge diminue et est représentative des distributions de taille de défauts présents. La dispersion de la contrainte à rupture est bien supérieure

aux incertitudes introduites à la fois par la mesure de la charge et par l'estimation du diamètre. La contrainte à la rupture moyenne diminue avec une augmentation de la longueur de jauge statistiquement comparable à une augmentation de la probabilité de présence des défauts de plus grande taille. Les valeurs de contraintes à la rupture obtenues pour des longueurs de jauges de 250mm et 25mm, sont comparables ce qui est contraire aux lois statistiques de Weibull. Une première explication est qu'extraire une fibre de 250mm de long d'une mèche sans la casser est difficile d'où une sélection des fibres les plus résistantes pour les essais à cette longueur de jauge. Une analyse plus détaillée de la dépendance de la contrainte à la rupture avec la longueur de jauge sera donnée au paragraphe 5.4.

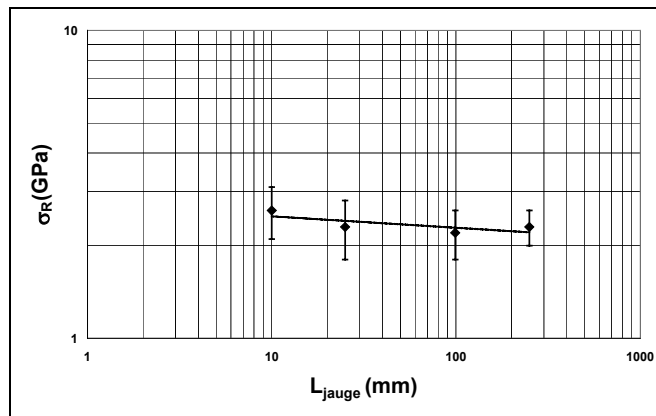


Figure C-III-1 Evolution de la contrainte à la rupture moyenne en fonction de la longueur de jauge.

## 2. Estimation de la complaisance de la machine.

Comme nous l'avons expliqué précédemment (Chapitre B-II), la déformation à rupture mesurée lors des essais prend en compte un terme de déformation du système en plus de la déformation de la fibre. On peut estimer ce terme en calculant la valeur de l'ordonnée à l'origine de la droite (Figure C-III-2): déformation à rupture  $\Delta L$  (en m) divisée par la force à rupture  $F$  (en N) en fonction du rapport entre la longueur de jauge  $L_0$  (en m) et le diamètre au carré  $D$  (en  $m^2$ ) pour chaque fibre testée et chaque longueur de jauge utilisée. On a alors la valeur de la complaisance de système en  $m/N$ . De plus, la pente de cette droite est inversement proportionnelle au module d'Young  $E$  (en Pa).

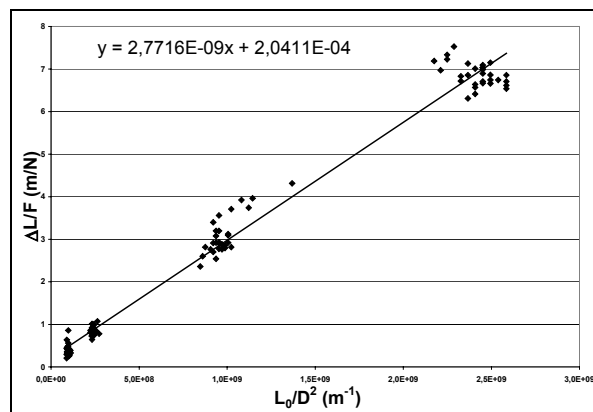


Figure C-III-2 Détermination de la complaisance du système.

La complaisance du système est donc  $C_{\text{système}}=0.0002041\text{m/N}$ . Le module d'Young est estimé à 361GPa par cette méthode.

### **3. Déformation à la rupture.**

Toutes les valeurs de déformation relative à rupture (en %) présentées tiennent compte de la correction précédente. Plus la longueur de jauge augmente et moins la correction a d'influence sur la valeur mesurée. Par exemple, pour une longueur de jauge de 250mm, la correction sur la valeur de la déformation à rupture est de l'ordre de 3% contre 25% pour 25mm.

Longueur de jauge (mm)	10	25	100	250
$\epsilon_R$ (%)	0.49	0.61	0.55	0.62
Ecart-type	0.17	0.12	0.10	0.06

**Tableau C-III-2 Déformation à la rupture en fonction de la longueur de jauge à  $T_{\text{ambiante}}$ .**

On vérifie une augmentation de ces valeurs de déformation à la rupture de paire avec une diminution de celle de la longueur de jauge.

### **4. Module d'Young.**

Le module d'Young est une propriété intrinsèque du matériau, sa valeur est donc indépendante de la longueur de jauge testée. Plus les fibres sont courtes, plus l'erreur sur l'estimation du module est grande car le bon alignement de la fibre est critique. De plus, pour les grandes longueurs de jauge (100 et 250mm), le rapport allongement de la fibre par rapport à « l'allongement de la machine » augmente d'où une estimation plus précise de la déformation  $\epsilon$  (%). Pour 250mm, le module d'Young mesuré est de  $372\pm 27\text{GPa}$ , valeur comparable à celle estimée précédemment lors de la mesure de la complaisance (361GPa).

### **5. Discussion.**

A partir de ces résultats mécaniques obtenus à température ambiante, nous allons essayer de mieux comprendre la microstructure des fibres brutes du point de vue des défauts. L'étude de la microstructure faite au paragraphe II, nous a permis de voir que le matériau est très dense. Seuls quelques défauts liés au sol ou au procédé de filage (contact entre les fibres) ont été mis en évidence.

#### **5.1. Estimation de la quantité de porosités**

Afin d'estimer la valeur théorique du module d'Young, on utilisera le modèle de Paul correspondant à une distribution uniforme des phases. Le module d'Young du matériau biphasé s'exprime alors :  $E_{\text{composite}}=[E_1^2+(E_1.E_2-E_1^2).x_2^{2/3}]/[E_1+(E_2-E_1).x_2^{2/3}.(1-x_2^{1/3})]$  avec  $E_i$  le module d'Young de la phase  $i$  et  $x_i$  le ratio volumique de phase  $i$  présente. Le module d'Young de la zircone sera pris égal à 210 GPa

et celui de l'alumine- $\alpha$  dense à fins grains, égal à 410GPa (fibre FP). La zircone est présente à hauteur de 10% en poids dans la fibre, ce qui correspond à un ratio de 7.32% en volume. On estime donc la valeur théorique du module à : 395GPa. Nous avons estimé ce module par deux méthodes différentes, à  $372\pm 27$  et 361GPa. D'où en considérant la loi empirique de Macenzie [MAC, 50], on peut calculer un taux de porosité P présent dans le matériau d'après l'expression :  $E_{\text{poreux}} = E_{\text{théorique}} \cdot (1 - 1.9P + 0.9P^2)$ . On trouve respectivement un taux de  $3.7\pm 0.1\%$  et de 4.6% après calculs.

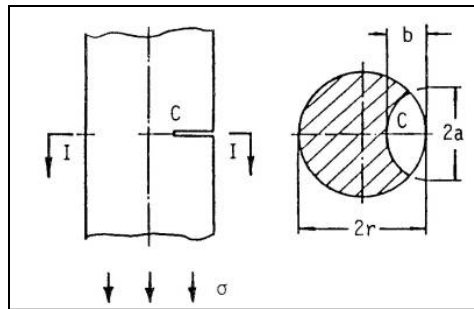
Dans les deux cas, la valeur du taux de porosité est faible ce qui comparé avec nos observations de la microstructure de la fibre brute, montre l'existence d'une porosité finement divisée (non visualisée).

### 5.2. Ténacité et taille de défaut critique

On peut essayer d'estimer la valeur de la ténacité  $K_{Ic}$  des fibres en se basant sur la théorie de Griffith appliquée à un défaut de surface de forme semi-elliptique ( Figure C-III-3, [MUR, 87]) car ces défauts sont majoritairement responsables de la rupture. On utilisera l'expression suivante pour le calcul de la ténacité :  $K_I = F_I \times \sigma \sqrt{\pi b}$  avec  $F_I$  un facteur estimé à partir des valeurs de  $\nu$ , de  $b/a$  et de  $b/r$ .

Dans notre cas, il est de l'ordre de 0.8 ( $r=5.6\mu\text{m}$ ,  $b=0.218\mu\text{m}$ ,  $2a=0.545\mu\text{m}$  et  $\sigma_R=2.6\text{GPa}$ ).

Après calcul, on obtient pour valeur estimée de  $K_{Ic}$  :  $1.7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ .



**Figure C-III-3 Défaut de surface semi-elliptique dans un long tube en tension [MUR, 87].**

Cette valeur nous permet d'estimer une taille de défaut critique de l'ordre de  $0.3\mu\text{m}$  (variant de  $0.2$  à  $0.4\mu\text{m}$  si on prend en compte la dispersion sur les valeurs des contraintes à la rupture obtenues à température ambiante). Ces dimensions sont proches de la valeur de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  mais suffisamment éloignées pour pouvoir supposer que la microstructure ne peut que très rarement être tenue pour responsable de l'initiation de la rupture.

### 5.3. Le module de Weibull

Les défauts critiques entraînant la rupture ayant été identifiés comme des défauts superficiels, on a choisi une distribution de Weibull uni-modale à défauts superficiels afin de modéliser la probabilité Pr

de rupture d'une fibre de diamètre D et de longueur L<sub>0</sub> soumise à la contrainte en tension σ<sub>R</sub>. Pr est donnée par :

$$P_R(\sigma_R, L_0, D) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma_R}{\sigma_0}\right)^m \cdot L_0 \cdot \pi \cdot D\right]$$

où m est le module de Weibull qui caractérise la dispersion de la taille des défauts de la fibre et σ<sub>0</sub> est le facteur d'échelle. Pour une même longueur de jauge, on classera les valeurs de contrainte à la rupture obtenues par ordre croissant. On attribuera la valeur de probabilité à la rupture Pr(i)=i/(N+1) à la i<sup>ème</sup> fibre rompue à la contrainte σ<sub>R,i</sub> telle que σ<sub>R,i-1</sub> ≤ σ<sub>R,i</sub> ≤ σ<sub>R,i+1</sub>. Les paramètres de Weibull m et σ<sub>0</sub> peuvent alors être déterminés par la valeur de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite :

$$\ln(-\ln(1-Pr)) = m \cdot \ln(\sigma_R) + \ln(S) - m \cdot \ln(\sigma_0).$$

Avec cette méthode d'estimation des paramètres de Weibull, on suppose que le diamètre de la fibre est constant or on a vu (II-1) que ce n'était pas le cas. L'utilisation du diamètre moyen dans ces calculs conduit à une erreur significative. Lara-Curzio et al. [LAR, 99] ont montré que pour la fibre Nextel 720 (alumine-α/mullite), si on considère un diamètre moyen de 12μm et une déviation standard de 2μm, la valeur de m est sous-estimée d'un facteur 1.78. Le diamètre de la fibre testée doit être connu pour chaque test avec précision (estimation du diamètre à l'endroit où a lieu la rupture). Expérimentalement cela est irréalisable puisque la rupture à température ambiante est destructrice (fibre rompue en plusieurs morceaux). Comme le type de défaut le plus souvent observé en surface n'est pas local mais continu le long de la fibre et d'épaisseur et de profondeur variable, on a choisi de considérer le diamètre moyen de la fibre testée, la variation de diamètre n'excédant pas 10% le long d'une même fibre. On peut aussi supposer que la rupture aura toujours lieu à l'endroit où le diamètre est le plus faible et prendre en compte la plus petite valeur du diamètre mesuré sur une même fibre pour une longueur de jauge fixée. C'est pourquoi dans nos calculs, on utilisera une contrainte effective σ<sub>E</sub>=σ<sub>R</sub>·(D)<sup>1/m</sup> qui tient compte de la valeur « vraie » du diamètre de la fibre testée qui a rompu pour la contrainte σ<sub>R</sub>. Le classement des valeurs de contraintes se fait selon les valeurs de σ<sub>E</sub> et la probabilité cumulative de rupture s'écrit alors:

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

où la valeur de σ<sub>e</sub> dépend de m.

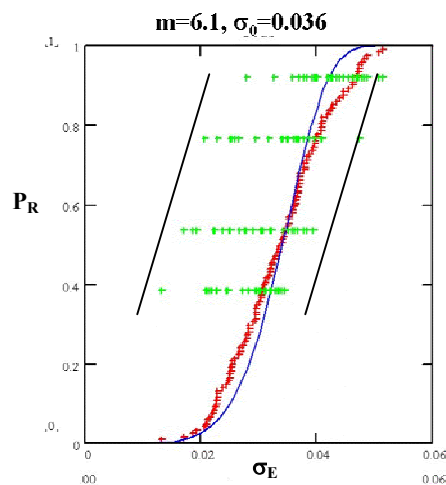
L <sub>0</sub> (mm)	m	σ <sub>0</sub>
10	6.25	0.033
25	5.75	0.025
100	6.0	0.035
250	8.0	0.133

**Tableau C-III-3 Valeurs des paramètres de Weibull (m, σ<sub>0</sub>) estimés sur 30 essais pour chaque longueur de jauge (10, 25, 100 et 250mm).**

Il est évident que la valeur de  $m$  sera déterminée par un calcul itératif. L'annexe C-5 présente les valeurs obtenues pour chaque longueur de jauge considérée (valeurs récapitulées Tableau C-III-3). Cette variation de  $m$  avec la longueur de jauge considérée n'est pas prévue par la statistique de Weibull et peut être attribuée à un nombre insuffisant d'échantillons [BER, 02]. La précision de l'estimation du paramètre  $m$  est directement liée au nombre de fibres prises en compte dans la détermination expérimentale de la fonction cumulative de la probabilité de rupture. Augmenter le nombre de tests augmentera la précision sur la valeur de  $m$ . C'est pourquoi, on a regroupé les résultats obtenus avec différentes longueurs de jauge en une seule série. On utilise bien sûr la contrainte effective qui maintenant prend en compte à la fois la variation de longueur de jauge et de diamètre pour cette unique série.

Pour cette étude, 25 valeurs de  $m$ , de 2 à 8, espacées de 0.25 ont été examinées. Pour chaque valeur de  $m$ ,  $\sigma_0$  a été déterminé pour obtenir la meilleure adéquation (mesurée par le critère de Kolmogorov-Smirnov) avec les distributions expérimentales et théoriques de la distribution des probabilités de rupture. La meilleure adéquation est donnée par le couple  $(6.1 ; 3.6 \cdot 10^{-2} \text{GPa} \cdot \text{m}^{0.5})$ .

Les fonctions de probabilité de rupture théoriques et expérimentales sont tracées à la Figure C-III-4. La bonne adéquation entre les deux courbes semble confirmer que la fibre Nextel 650 contient une population unique de défauts.



**Figure C-III-4 Distribution expérimentale (rouge) et probabilité de rupture calculée par une modélisation de Weibull (bleu) en fonction de la contrainte effective.**

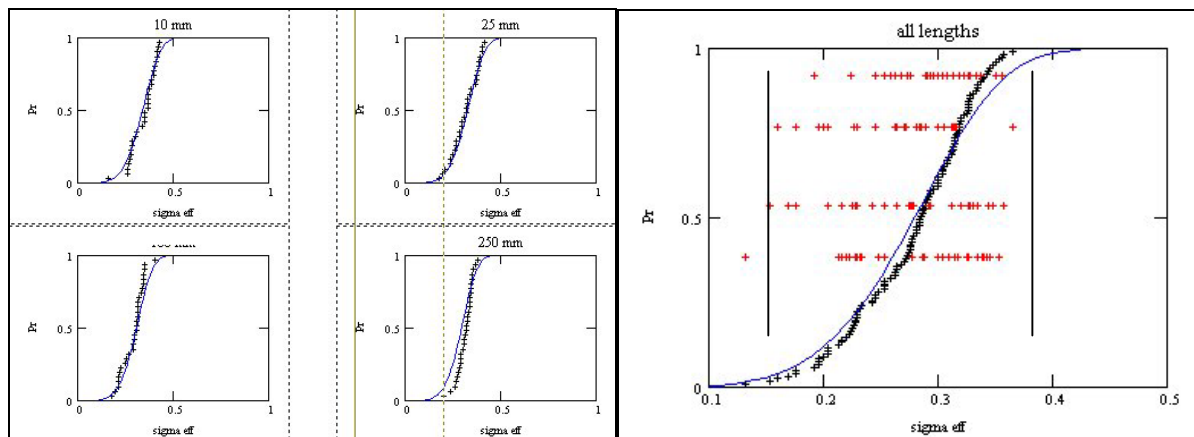
#### 5.4. Le paramètre $\beta$

Les valeurs obtenues sur les plus grandes valeurs de longueurs de jauge, se voient attribuer les plus fortes valeurs de contraintes effectives (points en vert, Figure C-III-4) alors que l'utilisation de la contrainte effective avait pour but de donner le même poids statistique à toutes les longueurs de jauge pour pouvoir traiter tous les essais sur une même courbe. Si on regarde de plus près la courbe calculée et son adéquation avec les résultats expérimentaux, on note un décrochement pour des valeurs de

probabilité de rupture supérieures à 0.75 (saturation de la probabilité expérimentale), points correspondant aux plus fortes longueurs de jauge.

Dans la loi de Weibull précédemment exposée, la distribution des défauts le long d'une fibre est une variable aléatoire et par conséquent, on considère que la probabilité de survie  $P_s$  ( $P_s=1-Pr$ ) est une fonction multiplicative de la longueur de jauge :  $P_s(\sigma, L_1+L_2)= P_s(\sigma, L_1).P_s(\sigma, L_2)$ . Or ici, la probabilité de rupture pour une longueur de jauge de 250mm ne peut pas être prédite à partir des longueurs plus faibles i.e.  $P_s$  n'est plus une fonction multiplicative. Ceci laisse à penser que la densité des défauts le long de la fibre ne peut pas être considérée comme une variable aléatoire. Il y a fluctuation de la densité de défaut le long de la fibre.

C'est pourquoi, on va introduire un nouveau paramètre nommé  $\beta$  dans le modèle de Weibull, ce qui revient à considérer comme expression de la contrainte effective :  $\sigma_E=\sigma_R.(L_0)^{\beta/m} .(\pi.D)^{1/m}$ . Ce paramètre est censé être représentatif de la variation de densité de défauts le long d'une fibre. La Figure C-III-5 présente les résultats obtenus pour toutes les longueurs de jauge et pour l'ensemble des essais. On note que même pour de fortes valeurs de probabilité de rupture, il y a une bonne distribution des différentes longueurs de jauge parmi les valeurs des contraintes effectives. On trouve comme valeurs des paramètres :  $m=5.1$ ,  $\sigma_0=0.3\text{GPa.m}^{0.5}$  et  $\beta=0.22$ .



**Figure C-III-5 Distribution expérimentale (rouge) et probabilité de rupture calculée après introduction du paramètre  $\beta$  par une modélisation de Weibull (bleu) en fonction de la contrainte effective.**

Il est difficile de relier directement la valeur de  $\beta$  à un phénomène physique. Pour une même valeur de  $m$ , plus  $\beta$  est faible ( $<0.5$ ) et plus la contrainte effective est affectée (diminuée). Par conséquent, plus  $\beta$  est faible et plus la variation des défauts le long d'une fibre sera grande et non aléatoire.

Cette remarque est en accord avec nos observations car nous avons vu que les défauts de surface dus au contact entre les fibres lors de la fabrication, ont des largeurs et profondeurs variables. Il est difficile de vérifier si ce type de défaut est réellement continu le long d'une même fibre mais, il est probable que ce ne soit pas le cas. De plus, on a aussi constaté qu'il pouvait sur une même fibre avoir plusieurs défauts de ce type (annexe C-4) ce qui peut encore plus la fragiliser.

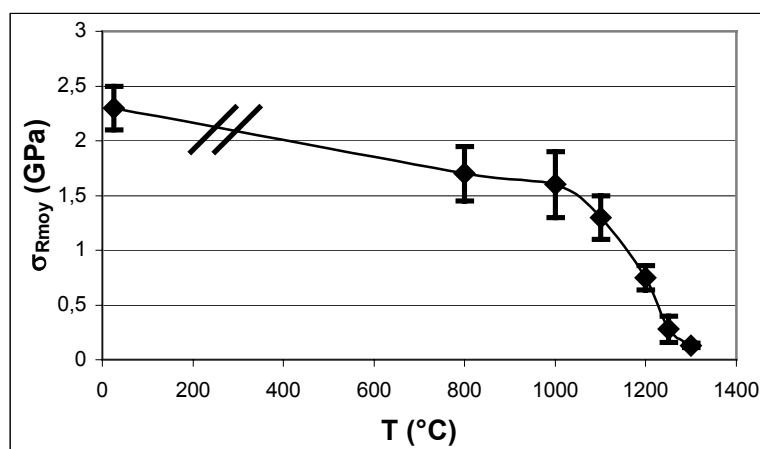
Même si  $\beta$  permet d'optimiser l'estimation de  $m$ , on ne peut pas certifier que tous les types de distribution de défauts de surface soient pris en compte (plusieurs contacts, variation des dimensions du défauts, discontinuité) même s'il semble que considérer les défauts comme des variables non aléatoires soit justifié et représentatif d'un problème de procédé dans la fabrication des fibres. Il n'est cependant pas encore possible de relier directement une valeur critique de  $\beta$  à un seuil de défauts dans les fibres à ne pas atteindre afin de conserver de bonnes propriétés mécaniques.

#### **IV. Propriétés mécaniques de la fibre Nextel 650 à haute température**

Les essais de traction à haute température ont été effectués sur fibre unitaire. Lorsque que le four atteint la température de consigne et après une attente d'une minute (léger dépassement de consigne du four lors la montée en chauffe), on teste les fibres en traction à une vitesse de déformation de 0.04mm/s c'est à dire 0.95%/min pour une longueur de jauge à considérer de 250mm et 9.5%/min pour 25mm ( $T > 1100^\circ\text{C}$ ). Pour ces essais, toutes les ruptures ayant lieu en dehors de la zone chaude (25mm) ne seront pas prises en compte. Plus la température de l'essai augmente, plus la probabilité que la rupture ait lieu dans la zone chaude est proche de 1. Expérimentalement, on constate qu'à partir de  $1000^\circ\text{C}$ , toutes les ruptures ont lieu dans le four ce qui n'était pas vrai à  $800^\circ\text{C}$ . On ne prendra pas en compte le gradient du four pour la détermination des contraintes à rupture car tout ce passe comme si on testait une longueur de fibre de 25mm à la température de consigne.

##### **1. Contrainte à la rupture.**

Jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , trente fibres sont testées pour chaque température puis pour  $1250$  et  $1300^\circ\text{C}$ , seulement dix fibres car la dispersion des résultats est considérablement réduite. Le Tableau C-IV-1 et la Figure C-IV-1 présentent l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température pour une longueur de jauge équivalente de 25mm.



**Figure C-IV-1 Evolution de la contrainte à rupture en fonction de la température.**



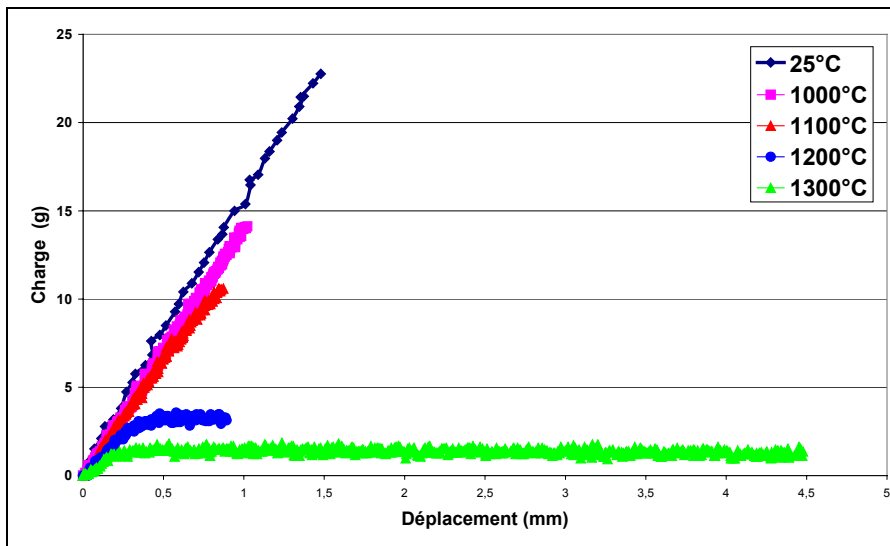
Dès 800°C, la contrainte chute ne conservant que 73% de la contrainte à température ambiante (phénomène observé aussi dans la Nextel 610, 70%). A 1200°C, il ne reste que 30% de la contrainte à la rupture à température ambiante et à 1300°C, seulement 6%.

Température (°C)	25	800	1000	1100	1200	1250	1300
$\sigma_R$ (GPa)	2.3 ± 0.3	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.7 ± 0.4	0.3 ± 0.1	0.13 ± 0.02
$\sigma_R(T)/\sigma_R(25)$ (%)	100	74	60	56	30	13	6

**Tableau C-IV-1 Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température en GPa et en pourcentage par rapport à la valeur à température ambiante.**

**2. Déformation et module d'Young à la rupture.**

Jusqu'à 1100°C, la rupture a lieu dans le domaine élastique (Figure C-IV-2). A partir de 1200°C, il y a apparition de plasticité sur les courbes obtenues en traction, la rupture pouvant avoir lieu dans la partie plastique comme dans la partie élastique. Il en est de même à 1300°C, la majorité des ruptures se faisant dans la partie plastique.



**Figure C-IV-2 Forme des courbes expérimentales charge-déplacement en fonction de la température.**

Le Tableau C-IV-2 résume les valeurs des déformations à rupture atteintes lors des essais de traction à haute température. L'apparition de plasticité conduit à de plus fortes valeurs de déformation ( $\epsilon_{R\text{plastique}}$ ) pouvant à 1300°C, atteindre 10 fois la valeur obtenue à température ambiante.

Température	800°C	1000°C	1100°C	1200°C	1250°C	1300°C
$\epsilon_R$ (%)	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.05	0.4 ± 0.1	1.8 ± 0.6	1.4 ± 1.2	3.9 ± 0.9
$\epsilon_{R\text{plastique}}$ (%)				2.4 ± 0.9	4.1 ± 2.9	6.4 ± 3.2
$\epsilon_{R\text{Moven}}$ (%)				1.9 ± 0.7	2.5 ± 2.4	5.6 ± 0.3

**Tableau C-IV-2 Déformation à rupture pour différentes températures.**

Pour l'estimation du module d'Young, en raison du gradient thermique du four, on considéra que les propriétés intrinsèques de la fibre sont stables sur une plage de température de 100°C ainsi qu'à partir de la température ambiante et jusqu'à 700°C. A partir des essais linéaires, on calcule un  $E_{\text{apparent}}$  obtenu en calculant la pente des droites contrainte-déformation. Ce n'est pas le  $E_{\text{réel}}$  car l'allongement total mesuré est la somme des allongements subis par la fibre en fonction du palier de température considéré dans le four (Détails des calculs dans l'annexe C-6). Le Tableau C-IV-3 donne les valeurs des modules apparents et réels pour les différentes températures.

Température (°C)	800	1000	1100	1200	1250	1300
$E_{\text{apparent}}$ (GPa)	350 ± 15	335 ± 20	338 ± 26	265 ± 32	232 ± 35	151 ± 23
$E_{\text{réel}}$ (GPa)	238 ± 80	270 ± 86	276 ± 82	145 ± 95	72 ± 55	31 ± 11

**Tableau C-IV-3 Modules d'Young apparents et réels pour différentes températures.**

On remarque une chute du module d'Young dès 800°C. A 1100°C, il a diminué de 25%, à 1200°C, de 60% et à 1300°C, de 90%.

### **3. Influence de la vitesse de traction.**

L'effet de la vitesse sur les essais de traction à haute température a été estimée à 1200°C de manière à voir les conséquences sur la valeur de la contrainte à la rupture mais aussi pour vérifier s'il y a toujours un début de plasticité sur les courbes. La vitesse imposée lors des essais a été augmentée jusqu'à 30 fois. Le Tableau C-IV-4 résume les résultats obtenus en fonction de la vitesse de sollicitation des fibres. Le module d'Young reste inchangé.

La gamme de vitesse disponible n'est pas suffisante pour voir une évolution de la contrainte à la rupture mais on constate l'absence d'un début de plasticité sur les courbes lorsque la vitesse de sollicitation est multipliée par 30. Par comparaison, pour la fibre Nextel 720 pour laquelle la rupture se fait par propagation lente de fissure, la contrainte à la rupture est multipliée par 1.8 à 1200°C lorsque la vitesse de sollicitation est multipliée par 30.

Vitesse de traction (mm/s)	0.039	0.178	0.683	1.290
$\sigma_R$ (GPa)	0.7 ± 0.4	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.3	0.7 ± 0.1
$E_{\text{Apparent}}$ (GPa)	265 ± 32	288 ± 30	282 ± 30	292 ± 30
$\epsilon_{R\text{Moven}}$ (%)	1.9 ± 0.7	2.1 ± 0.1	2.6 ± 0.1	2.2 ± 0.1

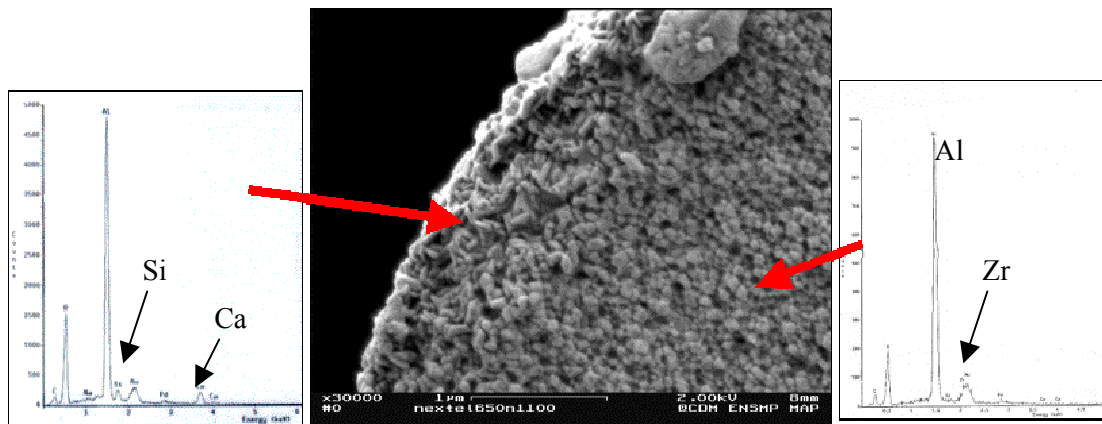
**Tableau C-IV-4 Propriétés mécaniques en fonction des vitesses de sollicitation à 1200°C.**

### **4. Faciès de rupture.**

Les faciès de rupture des fibres cassées à haute température ont été systématiquement observés au microscope à balayage afin de pister le défaut initiateur de la rupture lorsque cela est possible et de déterminer l'évolution des modes de rupture.

4.1. De 800°C à 1100°C.

Pour ces températures, la rupture est de type fragile et les faciès présentent un aspect similaire à celui obtenu à température ambiante. Les surfaces de rupture sont planes et la propagation des fissures se fait en mode majoritairement inter-granulaire (annexe C-7). Aucune croissance de grains générale n'a été notée sur les faciès (forme isotrope des grains). Toutefois, sur certain faciès, il y a apparition de zones pour lesquelles il y a modification de la micro-structure des grains d'alumine- $\alpha$  (grain allongés, Figure C-IV-3). Ces zones sont toujours localisées à la périphérie de la fibre et des pointés EDX nous ont permis de mettre en évidence leur enrichissement en silice et calcium. La présence de l'or et du palladium sur ces spectres est liée aux 2nm de métallisation déposés sur le faciès.



**Figure C-IV-3 Particularités observées sur les faciès à partir de 1100°C.**

4.2. A 1200°C.

A partir de cette température, le mode de rupture est inter-granulaire. Les faciès sont toujours plans mais on observe en périphérie des fibres de plus en plus de phénomènes de croissances anormales de grains d'alumine- $\alpha$ . De même que précédemment, ce phénomène est toujours corrélé avec la présence d'impuretés en surface de la fibre. Il est intéressant de noter que pour des vitesses rapides de sollicitation, ce phénomène de croissance n'est plus observé.

L'annexe C-7 montre les deux types de faciès obtenus ainsi qu'un exemple de croissance anormale des grains d'alumine- $\alpha$  à cette température.

4.3. De 1250°C à 1300°C.

A partir de 1250°C, on note une modification de l'aspect des faciès de rupture. Ils sont constitués de deux zones : une très « rugueuse » correspondant à la propagation lente de la fissure à haute température et une plane correspondant à la propagation rapide. La rupture se fait en inter-granulaire sur les deux zones.

Sur les micrographies permettant l'observation de la surface des fibres proche du faciès, on note une modification nette dès 1250°C. En effet, la surface de la fibre n'a plus son aspect « lisse » et permet la

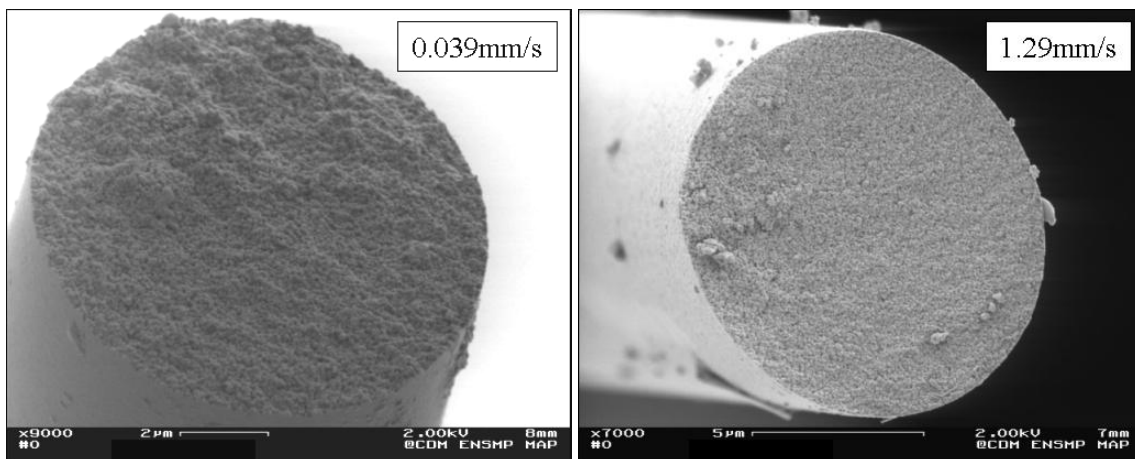
discrétisation des grains. Il semble aussi y avoir eu une croissance des grains en surface ( $0.2\mu\text{m}$  en moyenne). Rappelons que la fibre est restée environ 30 minutes dans le four (temps nécessaire à sa stabilisation en température) et que l'essai a été réalisé immédiatement.

La présence d'impuretés en surface de fibre, se révèle encore plus critique conduisant à des croissance de grains encore plus spectaculaires comme en témoignent les photographies de l'annexe C-7.

## **5. Discussion.**

### **5.1. Mécanisme de rupture.**

Pour des températures inférieures à  $1200^{\circ}\text{C}$ , la rupture est de type fragile et la plupart du temps, initiée par un défaut de surface. Dès  $1200^{\circ}\text{C}$ , on distingue sur les faciès de rupture deux zones : la première non plane et irrégulière, la seconde plane (annexe C-7). Ces observations font penser à un mécanisme de rupture par propagation sous critique de fissures, mécanisme très sensible à la présence aux joints de grains d'une phase visqueuse. A la partie irrégulière du faciès correspond le mécanisme de propagation sous critique de fissure, à la partie lisse correspond la rupture rapide.



**Figure C-IV-4** Faciès de rupture obtenus à différentes vitesses de sollicitation ( $1200^{\circ}\text{C}$ ).

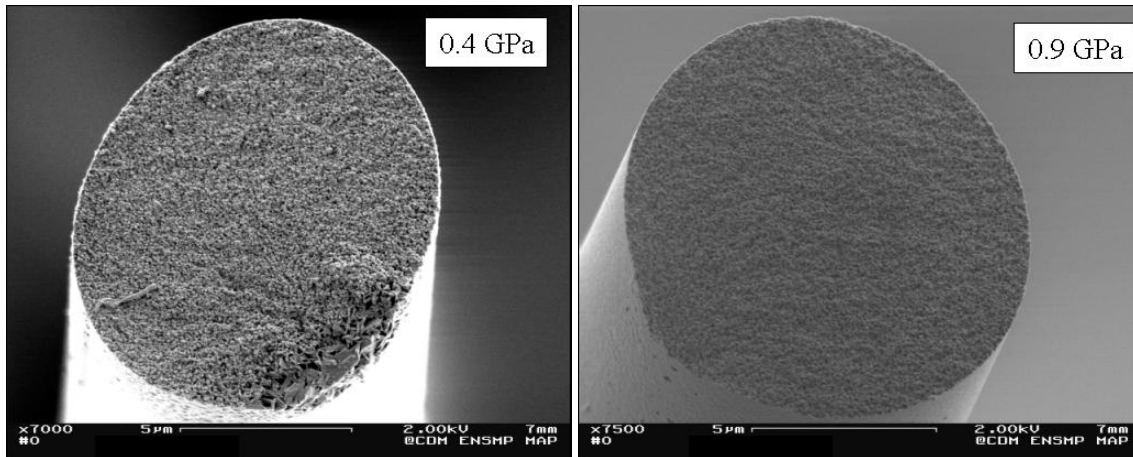
Plus la température de l'essai augmente et plus la taille de la zone correspondant à une propagation sous-critique de fissure est large et peut être associée avec des phénomènes de croissance de grains en surface. De même, on note une augmentation des dimensions de cette zone avec une diminution de la vitesse de sollicitation (Figure C-IV-4).

Lorsqu'il y a croissance sous charge des grains d'alumine- $\alpha$  (plaquettes) la propagation lente de fissure a lieu à partir de cette zone de défauts de surface puis est suivie de la propagation rapide. On note également une croissance de grains en front de fissure dans la zone de propagation lente.

### **5.2. Influence de la présence d'impuretés en surface.**

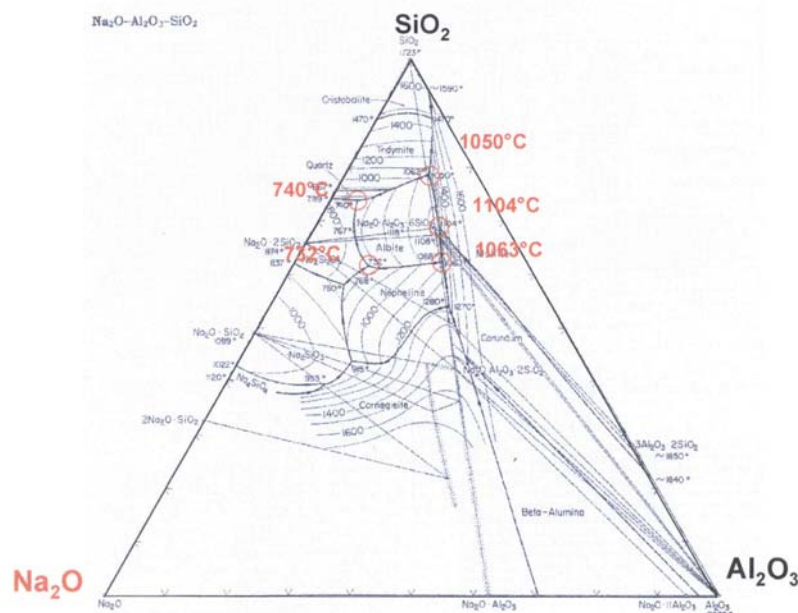
On a noté dès  $1100^{\circ}\text{C}$ , la présence de zones localisées sur les bords des fibres pour lesquelles les grains d'alumine- $\alpha$  ont subi une croissance en plaquette. On a constaté que la présence de ces zones

sur les faciès allait de paire avec une faible valeur de la contrainte à la rupture obtenue lors de l'essai (Figure C-IV-5). Ces zones de défauts peuvent être tenues pour responsables à haute température de la dégradation des propriétés mécaniques de la fibre.



**Figure C-IV-5** Faciès de rupture et valeurs de contrainte à la rupture à 1200°C.

Ces croissances anormales en plaquettes des grains d'alumine- $\alpha$ , ont été largement rapportées dans la littérature pour des matériaux à base d'alumine- $\alpha$  et en présence d'une phase liquide induite par la présence d'impuretés. Les caractéristiques principales de ces plaquettes sont à la fois leur faces planes et la rapidité de leur croissance. Leur croissance anisotrope et les cinétiques de croissance s'expliquent par la présence simultanée de plusieurs types d'impuretés (par exemple Si+Ca ou Si+Na).

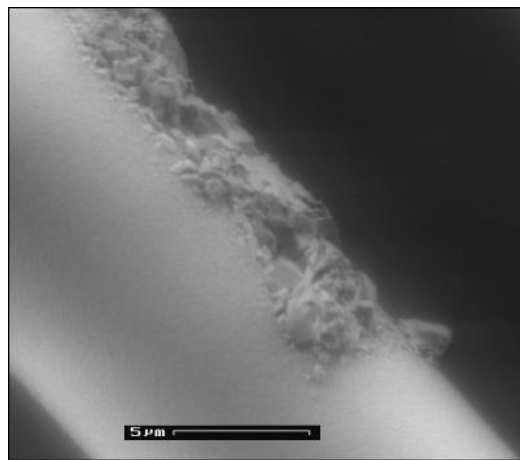


**Figure C-IV-6** Diagramme ternaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$  montrant la présence de phase liquide dès 730°C.

Dans le cas de la Nextel 650, des pointés EDX nous ont permis d'assimiler la présence de ces grains avec la présence de Si et/ou de Ca. Lors de l'étude de la fibre brute, on avait déjà identifié la présence

de ces impuretés en surface de fibre de manière très locale. C'est la combinaison température-charge qui active la croissance de ces grains (à partir des hétérogénéités chimiques locales). Dès 720°C, l'existence de phases liquides est possible d'après le diagramme de phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-NaO}$ .

Lors de nos observations des faciès obtenus après un essai de traction à haute température, ces croissances anormales ont toujours été notées sur les faciès. Cependant, un traitement thermique à 1100°C pendant 7j, permet aussi la croissance de ces grains en surface de fibre (Figure C-IV-7). Sans l'effet de la charge et d'une température plus élevée, cette croissance nécessite plus de temps (plusieurs jours sans charge, quelques secondes sous charge) mais peut tout de même avoir lieu à partir des hétérogénéités chimiques présentes en surface.



**Figure C-IV-7 Croissance anormale des grains d'alumine- $\alpha$  sur la surface d'une fibre (1100°C, 7j).**

Parce que l'introduction des fibres dans le four doit se faire à froid et qu'il est donc nécessaire d'attendre que le four atteigne la température de consigne avant de casser la fibre et que de plus, la fibre est sensible à un effet de la température, on a voulu savoir si supprimer ce temps d'attente pouvait avoir des conséquences sur les propriétés mécaniques. On a donc utilisé un four à fente pour lequel l'introduction de la fibre se fait à chaud [DEL, 00] mais cela nécessite d'imposer une pré-contrainte (1g ie. 15 et 30% de la charge à la rupture à resp. 1100 et 1200°C) indispensable pour maintenir la fibre « tendue » afin qu'elle ne touche pas les éléments du four lors du passage dans la fente (2mm). L'annexe C-8 présente le type de faciès obtenus à 1100 et 1200°C pour lesquels la moyenne des contraintes à la rupture obtenues sont respectivement de: 0.6GPa et 0.3GPa. Il y a toujours présence du phénomène de croissance de grains sur les faciès et la contrainte à la rupture est diminuée respectivement de 55 et 60% par rapport aux valeurs obtenues avec le four nécessitant un temps d'attente. Rappelons que la croissance anormale des grains n'intervient qu'à 90% de la charge à la rupture [DEL, 00]. La fibre étant déchargée avant d'être cassée lorsqu'elle est pré-contrainte, cela illustre une cinétique de croissance fortement accélérée par l'application d'une charge.

Toutefois, le temps d'attente de montée en température du four lors de nos essais, peut être critique pour les températures supérieures à 1200°C, températures pour lesquelles, on ne peut plus considérer que la fibre est insensible et totalement stable chimiquement face à un traitement thermique. Même si ce temps d'attente est très court, il peut être tenu pour responsable d'une accélération de la perte des propriétés mécaniques après 1200°C.

## **V. Propriétés en Fluage**

Les tests de fluage ont été réalisés sur mono-filaments et sur mèches à différentes températures et différentes charges. Pour les mono-filaments, le diamètre moyen utilisé dans les calculs, est le résultat de trois mesures sur les 25mm de fibre correspondant à l'emplacement du four ou plus précisément de sa zone la plus chaude. Pour les mèches, le nombre de fibres présentes est calculé suivant le protocole expérimental décrit annexe C-10.

Les valeurs de contrainte annoncées correspondent à la contrainte appliquée en début d'essai de fluage.

### **1. Comportement en fluage des mono-filaments.**

Les essais de fluage sur mono-filaments ont été réalisés suivant le protocole expérimental décrit au chapitre B-II. Sur les courbes de fluage obtenues pour des températures allant de 1100°C à 1250°C, aucun retrait n'a été noté. Le stade de fluage primaire est dans tous les cas très court et suivi d'un stade de fluage secondaire dont la durée est fortement liée à la température et à la charge appliquée. Dans la majorité des cas, la rupture a lieu pendant le fluage tertiaire.

<b>T (°C)</b>	<b><math>\sigma</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma/\sigma_R</math> (%)</b>	<b><math>\delta\varepsilon/\delta t</math> (s<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\varepsilon_R</math> (%)</b>	<b>Durée (h)</b>
<b>1000</b>	220	16	$4.3.10^{-9}$		63
<b>1100</b>	50	4	$1.2.10^{-8}$		6
	100	8	$2.8.10^{-8}$		>16
	200	16	$2.4.10^{-7}$		>16
<b>1200</b>	30	4	$4.3.10^{-7}$		>26
	50	8	$4.0.10^{-6}$	32	12
	100	14	$4.5.10^{-6}$		3
<b>1250</b>	20	7	$1.1. 10^{-6}$		>8
	50	17	$2.3. 10^{-5}$	28	2
	100	33	$2.5.10^{-5}$	29	>2

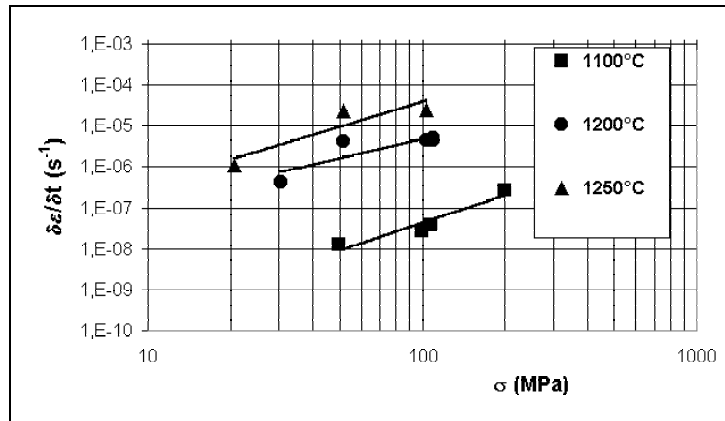
**Tableau C-V-1 Récapitulatif des vitesses de fluage en fonction de la charge appliquée et de la température pour les mono-filaments.**

Le Tableau C-V-1 récapitule tous les résultats obtenus aux différentes températures. Toutes les vitesses de fluage sont calculées à partir de la pente de la partie linéaire des courbes correspondant au fluage secondaire. Les vitesses sont mesurées en divisant l'allongement total de la fibre corrigé de la complaisance de la machine, par la longueur de la fibre située dans la zone chaude du four (25mm). Ce calcul se justifie lorsque l'allongement des parties situées dans des zones de températures inférieures à celle de la zone chaude est négligeable par rapport à son allongement dans cette zone (dans notre cas

rapport >10). Normalement, on devrait substituer les allongements de ces parties (annexe C-6). A 1250°C, négliger cette correction conduit à une différence de 7% sur les valeurs des taux de fluage. Pour toute différence inférieure à 10%, nous ne corrigerons pas les valeurs des taux de fluage.

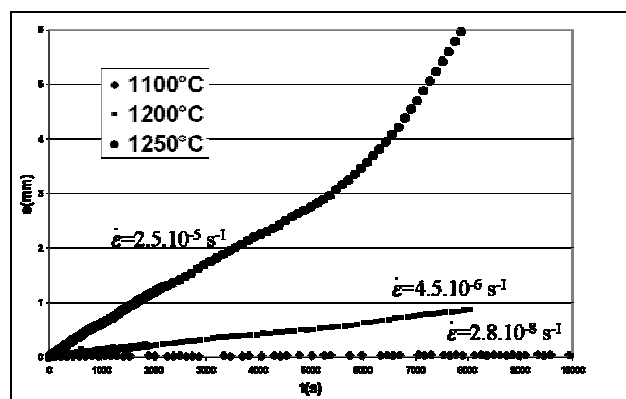
**1.1. Vitesses de fluage.**

A 1100°C, les vitesses de fluage étant très faibles, aucun essai n'a été mené jusqu'à rupture, l'arrêt de l'essai ayant lieu une fois le stade de fluage secondaire bien établi.



**Figure C-V-1 Graphique représentatif des vitesses de fluage en fonction de la charge appliquée et de la température pour les fibres unitaires.**

La Figure C-V-2 présente les courbes temps-déplacement pour une charge appliquée de 1g (~100MPa) à différentes températures. On note à 1250°C, le passage rapide en fluage tertiaire dès 5000s mais pour les températures inférieures et quelle que soit la charge appliquée, s'il y a rupture, elle a lieu pendant le stade de fluage secondaire.



**Figure C-V-2 Aspect des courbes déplacement-temps pour une charge appliquée de 1g (~100MPa) et des températures de 1100, 1200 et 1250°C.**

**1.2. Estimation de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation.**

Les valeurs des exposants de contrainte estimés à partir de la Figure C-V-1, sont comprises entre 1.6 (à 1200°C, valeur calculée à partir des 3 résultats présentés Tableau C-V-1) et 2.2.



Température (°C)	1100	1200	1250
Exposant de contrainte	2.2	1.6	2.0

**Tableau C-V-2 Valeurs des exposants de contrainte en fonction de la température pour les mèches.**

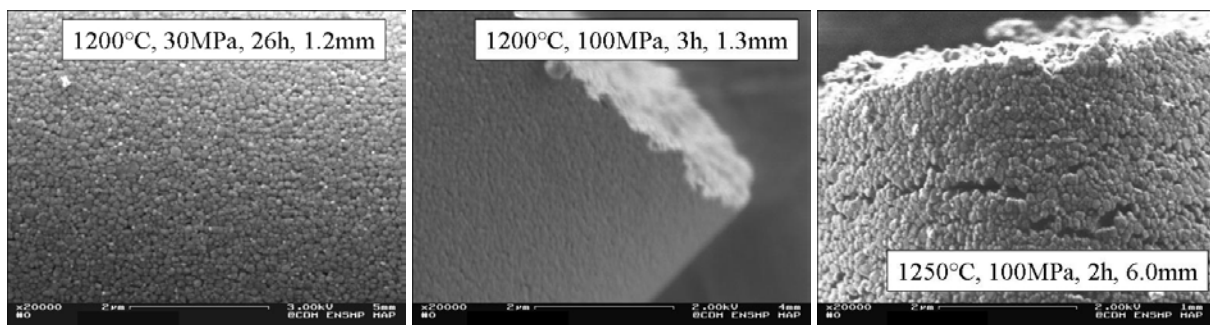
Les valeurs des énergies d'activation ont été elles aussi estimées à partir de trois points pour des contraintes de 50 et 100MPa. Les valeurs estimées à partir des tests sur fibres unitaires varient de 840 à 900kJ/mol.

Contrainte appliquée (MPa)	50	100
Energie d'activation (kJ/mol)	899	836

**Tableau C-V-3 Valeurs des énergies d'activation obtenues pour les contraintes de 50 et 100MPa.**

### 1.3. Les mono-filaments après fluage.

L'annexe C-9 présente pour chaque température de test, l'état de la surface externe ou le type de faciès de rupture obtenu.



**Figure C-V-3 Aspect de la surface des fibres unitaires après fluage secondaire à 1200°C (30 et 100MPa) et 1250°C (100MPa).**

A 1100°C, pour de faibles charges, l'aspect de la surface externe des fibres est inchangé. C'est seulement à partir de 200MPa que l'on commence à pouvoir distinguer les grains constituant la fibre grâce à l'apparition d'un très léger relief.

A 1200°C, des décohésions de grains et des cavités sont détectables en surface de fibre. Lorsqu'il y a rupture, le faciès obtenu est plan et tout à fait comparable à ceux obtenus en traction à cette température (Figure C-V-3).

A 1250°C, l'endommagement est plus important et la surface des fibres testées comporte de petites fissures qui par coalescence peuvent entraîner la rupture de la fibre (Figure C-V-3). On notera le peu de planéité du faciès témoignant de ce phénomène. De plus, à cette température, on note une légère croissance des grains. Aucune fibre unitaire n'a été testée en fluage à 1300°C.

**2. Comportement en fluage des mèches.**

Les résultats de fluage sur fibre unitaire ont montré qu'il est possible d'obtenir des déformations en fluage dès 1000°C. Cependant, rappelons qu'il est obligatoire d'attendre 5 heures avant de démarrer les essais de fluage afin d'avoir une stabilisation « thermique » du système bâti+capteur de charge. En effet, le capteur de charge (0-100g) utilisé est très sensible aux variations de températures et en plus, on est confronté à des problèmes d'asservissement car les phénomènes de convection à l'intérieur du four sont responsables aux faibles charges, de la vibration de la fibre ce qui a pour conséquence de perturber la mesure de la charge et donc sa régulation.

C'est pourquoi, on a voulu tester des mèches de fibres (800 fibres). Cela nous a permis d'utiliser un capteur de charge (0-5000g) beaucoup moins sensible à la température (stabilisation du bâti+capteur en 1 heure) et plus facile à asservir puisque les charges à considérer seront de l'ordre de la centaine de grammes jusqu'au kilogramme. L'annexe C-10 présente la méthode utilisée à température ambiante, pour estimer le nombre de fibres sollicitées lors des essais de fluage.

Pour les mêmes raisons que précédemment (V-1), les vitesses de fluage sont calculées à partir de la pente de la partie linéaire des courbes correspondant au fluage secondaire, divisée par la longueur de fibre située dans la zone la plus chaude (40mm). Le Tableau C-V-4 résume tous les résultats obtenus pour différentes charges et des températures variant de 1100 à 1300°C.

T (°C)	$\sigma$ (MPa)	$\sigma/\sigma_R$ (%)	$\delta\epsilon/\delta t$ (s <sup>-1</sup> )	$\epsilon_f$ (%)	Durée (h)	Nb fibres
<b>1100</b>	38	3	$2.1.10^{-9}$	0.3	148	538
	60	4.5	$1.4.10^{-8}$	0.6	95	700
	130	10	$5.4.10^{-8}$	2	69	740
<b>1200</b>	29	4	$8.8.10^{-8}$	3.9	106	652
	41	6	$2.6.10^{-7}$	11.8	117	554
	59	8.5	$2.7.10^{-6}$	10.1	10	731
	122	17.5	$2.0.10^{-5}$	21.3*	31	665
	140	20	$1.3.10^{-5}$	18.5*	3	644
<b>1250</b>	20	7	$3.0.10^{-5}$	14.1	34	702
	41	14	$1.3.10^{-5}$	21.7	10	689
	59	20	$3.0.10^{-5}$	13.7	1	700
	128	43	$6.4.10^{-5}$	26.7*	1	631
<b>1300</b>	20	15	$1.2.10^{-5}$	26.7	5	697
	30	23	$5.3.10^{-5}$	23.4*	1	676
	41	32	$1.0.10^{-4}$	23.5*	0.5	756
	59	45	$1.6.10^{-4}$	18.8*	0.3	668

**Tableau C-V-4 Récapitulatif des vitesses de fluage en fonction de la charge appliquée et de la température pour les mèches (\*=rupture atteinte).**

2.1. Vitesses de fluage.

Les valeurs estimées des taux de fluage sont comparables à celles obtenues lors du fluage de fibres unitaires. On a aussi pu tester des mèches à 1300°C pour des contraintes appliquées variant de 20 à 60MPa. La Figure C-V-4 montre l'aspect des courbes de fluage obtenues aux différentes températures

pour une contrainte appliquée de 40MPa. A 1300°C, après un stade de fluage secondaire très court (environ 15minutes), la rupture des fibres a lieu en fluage tertiaire pour cet exemple (Figure C-V-4b).

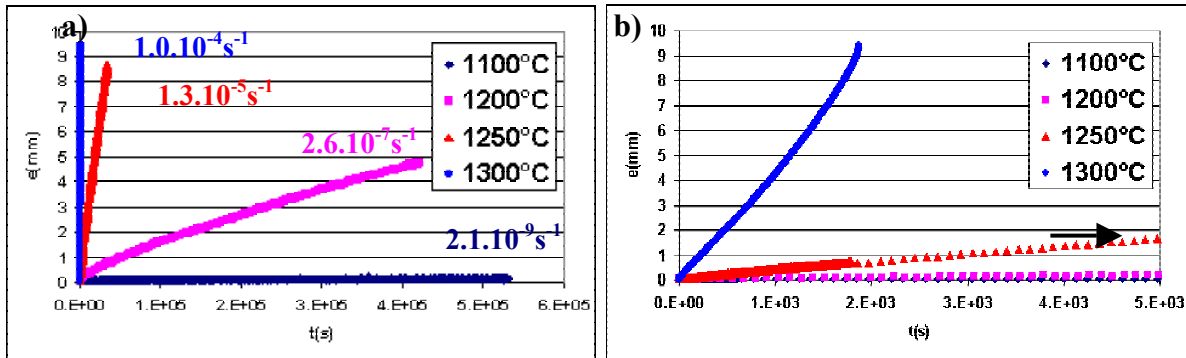


Figure C-V-4 a) Aspect des courbes déplacement-temps lors du fluage des mèches pour des températures variant de 1100 à 1300°C (charge appliquée de 0.5g par fibre ie. 40MPa environ) b) idem avec échelle de temps dilatée.

### 2.2. Estimation de l'énergie d'activation.

La Figure C-V-5 montre l'aspect d'un graphe représentant les taux de déformation en fonction de l'inverse de la température (échelle logarithmique), représentation nécessaire à l'estimation de la valeur de l'énergie d'activation. La valeur obtenue de 850kJ/mol est comparable à celles estimées sur les fibres unitaires.

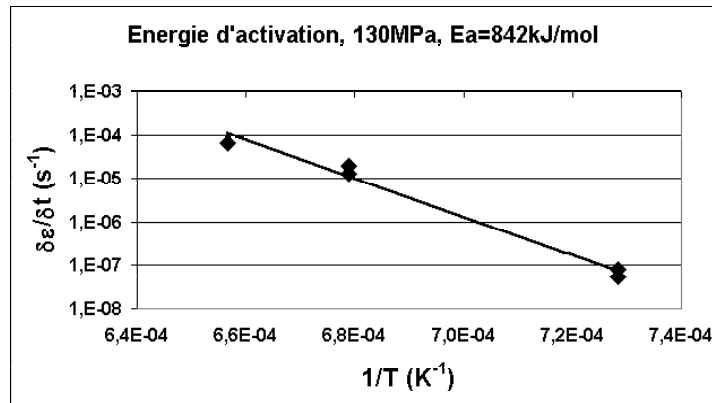


Figure C-V-5 Graphe taux de déformation en fonction de l'inverse de la température (130MPa).

### 2.3. Estimation de l'exposant de contrainte.

En se basant sur la valeur de l'énergie d'activation précédemment obtenue, on va modéliser nos points expérimentaux de manière à estimer la valeur de l'exposant de contrainte  $n$ . La Figure C-V-6 présente les valeurs des taux de fluage ( $\delta\epsilon/\delta t$ ) obtenus en fonction de la charge appliquée  $\sigma$  ainsi que la modélisation (en trait continu) par la loi :

$$\delta\epsilon/\delta t = A \cdot \exp(-Q/RT) \cdot (\sigma - \sigma_s)^n$$

avec T la température d'essai,  $A=10^{-5}\text{s}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-n}$ ,  $R=8.31\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $\sigma_s$  la contrainte seuil. L'exposant de contrainte n est pris égal à 2.5 pour le modèle présenté.

A 1100°C et à 1200°C, la modélisation met en évidence l'existence d'une contrainte seuil, respectivement estimée à 20MPa et à 10MPa. Le peu d'essais à faibles charges ne permet pas d'affiner l'estimation de ces valeurs.

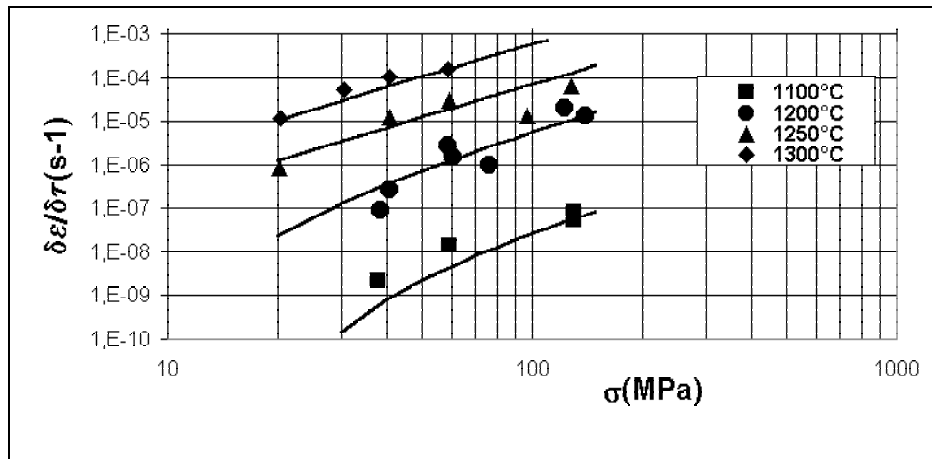


Figure C-V-6 Taux de fluage des mèches en fonction de la contrainte appliquée et de la température (modélisation = traits continus,  $n=2.5$ ,  $Q=850\text{kJ/mol}$ ).

#### 2.4. Les mèches après fluage.

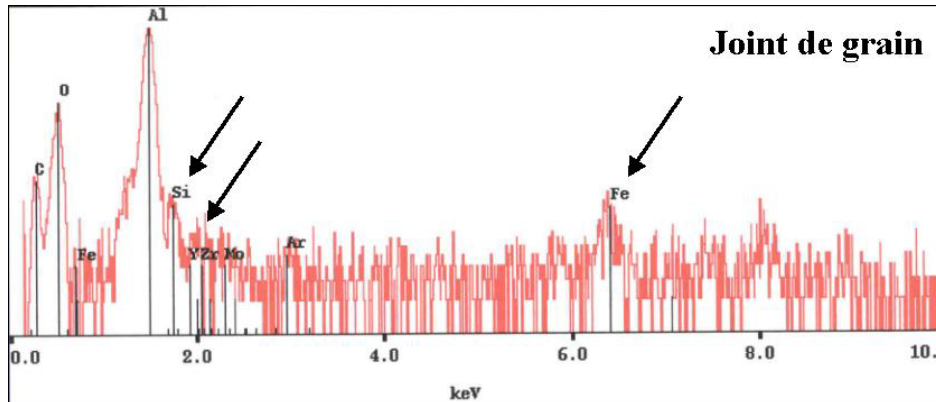
L'annexe C-11 présente l'aspect de la surface externe des fibres ou des faciès obtenus après fluage. Quelles que soient les conditions de fluage, l'endommagement des fibres est généralisé. On note la décohésion des grains ce qui en fonction des conditions de fluage, peut mener à la formation de microfissures puis à la rupture des fibres.

A 1100°C, malgré la durée des essais (de 3 à 6 jours), on ne note pas de croissances de grains. Pour les fortes contraintes, seule une modification de la surface des fibres est notable (dé-cohésion des grains). Quelle que soit la durée de l'essai et la contrainte appliquée, l'apparition de ces petites cavités en intergranulaire aux points triples, est confirmée par les observations de microscopie en transmission (annexe C-12).

A 1200°C, le type d'endommagement est le même que précédemment comme le confirme les observations de la microstructure en transmission. Lorsqu'il y a rupture, les faciès de rupture sont plutôt plans. On observe des microfissures sur la surface de la fibre, perpendiculaires à son axe. La propagation de ces microfissures et leur coalescence mènent à la rupture.

A 1250°C, en fonction de la charge appliquée pour un même taux de déformation, on peut obtenir un endommagement de la fibre complètement différent. En effet, après 34 heures, pour une faible charge appliquée (20MPa), les cavités sont peu nombreuses. La déformation (plus lente) est mieux accommodée par diffusion inter-granulaire ce qui induit également une croissance des grains. L'étude

de la microstructure en transmission, révèle que cette croissance de grain se fait parallèlement à l'axe de la fibre c'est à dire dans le sens de la charge appliquée (annexe C-12). Comme en témoigne la Figure C-V-7, des pointés EDX réalisés aux joints de grains de ces longs grains d'alumine- $\alpha$ , montrent la présence d'un pic significatif de Si mais également de Fe, Zr et parfois de Y, éléments également présents dans les grains d'alumine- $\alpha$ , les pointés EDX englobant les grains de zircone intra-granulaires (annexe C-13).



**Figure C-V-7 Spectre EDX d'un joint de grain linéaire obtenu après croissance du grain en fluage à 1250°C, 20MPa, 34h.**

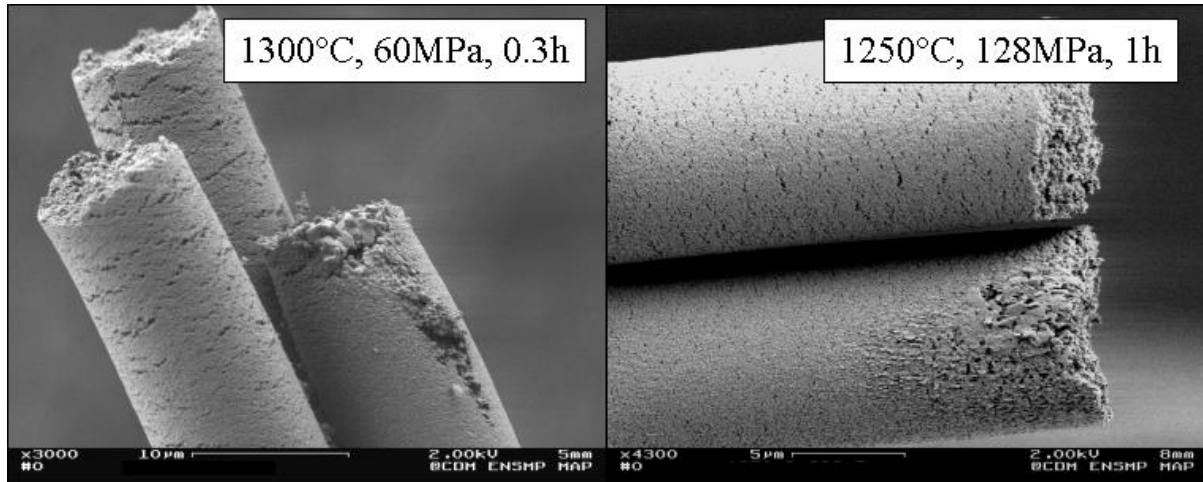
Pour une charge supérieure (60MPa, 7h), l'accommodation est moins bonne, il y a formation de cavités en inter-granulaire comme pour les deux températures précédentes.

A 1300°C, à faible charge (20MPa), même pour une durée d'essai courte (5h), on note une croissance orientée des grains d'alumine- $\alpha$ , croissance confirmée par les observations en transmission (annexe C-12). A plus forte charge, ce phénomène est beaucoup moins marqué (i.e. durée d'essai inférieure à 1h et rupture). De manière générale, l'endommagement se fait par formation de cavités aux points triples, puis par coalescence de ces pores jusqu'à rupture, conduisant à des faciès non plans (annexe C-11 et Figure C-V-8).

On note sur certains faciès des croissances anormales de grains d'alumine- $\alpha$  en surface des fibres, croissances comparables à celles observées sur les faciès de rupture en traction à haute température. Ces croissances anormales ne peuvent pas toutes être tenues pour responsables de la rupture globale de la mèche, l'endommagement par coalescence des fissures étant plus critique comme en témoigne la photographie de droite de la Figure C-V-8.

En ce qui concerne les grains de zircone, lorsque la déformation s'accompagne d'une croissance des grains d'alumine- $\alpha$  (1250 et 1300°C), il y a ré-organisation de ceux-ci au sein de la fibre. Ils se regroupent formant ainsi des grains en inter-granulaire de taille variant de 0.1 à 0.5 $\mu$ m. La distribution de ces grains au sein de la fibre ne peut plus être qualifiée d'homogène. On note toujours la présence des grains de zircone en intra-granulaire dans les grains d'alumine- $\alpha$ , présence confirmée par des

pointés EDX (annexe C-13). Leur distribution au sein des grains d'alumine- $\alpha$  reste homogène, aucun regroupement de ces grains au cœur du grain ou proche des joints n'a été noté.



**Figure C-V-8 Croissances de grains observées sur les faciès de rupture obtenus en fluage à 1300°C (60MPa) et à 1250°C (128MPa).**

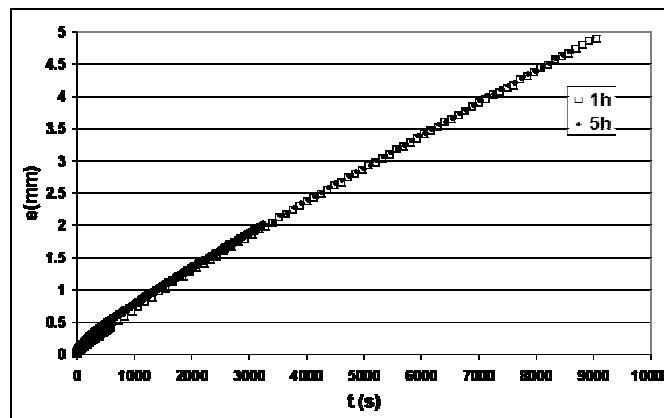
### **3. Discussion.**

#### **3.1. Avantages et inconvénients du fluage sur mèches.**

Réaliser des essais sur fibre unitaire permet de bien contrôler la charge appliquée et donc la contrainte réellement vue par la fibre (à l'approximation de la mesure du diamètre près). Les résultats obtenus sont fiables mais pour les très faibles charges et les hautes températures, on est limité à cause d'un problème de stabilité dans l'asservissement de la charge. En effet, la convection thermique du four fait vibrer la fibre unitaire lorsque la charge appliquée sur celle-ci est inférieure à 1g (100MPa). Pour une charge de 1g, la machine asservit à  $1 \pm 0.1g$  quelle que soit la température mais pour 0.5g, on passe de  $0.5 \pm 0.1g$  à 1100°C, à  $0.5 \pm 0.3g$  à 1250°C. Ces vibrations peuvent causer des ruptures prématurées des fibres pendant l'essai. De plus, dans les CMC, les fibres sont utilisées sous forme de mèches et non de fibres unitaires d'où l'importance de connaître le comportement des mèches en fluage.

Mais avant même de discuter le problème de la charge réellement vue par chacune des fibres d'une mèche, comme le temps d'attente avant essai sur mèche n'est que d'une heure au lieu de cinq pour les tests sur fibre unitaire, on peut se demander si cela ne peut pas influencer voir améliorer les résultats (surtout à haute température  $>1200^\circ\text{C}$ ). C'est pourquoi, on a testé deux mèches dans les mêmes conditions (1250°C, 1g/f), la première subissant un temps d'attente d'une heure (sans charge) et la seconde, un temps d'attente de cinq heures. On a stoppé les essais à un même taux de déformation ( $\sim 12\%$ ). Si on compare les courbes temps-déformation obtenues (Figure C-V-9), on constate qu'après un départ différent (nous reviendrons sur ce point par la suite), les courbes sont superposées et les taux de fluage comparables (resp.  $1.27$  et  $1.31 \cdot 10^{-5} \text{s}^{-1}$  pour 1 et 5h). Si on compare les microstructures, on

note un endommagement similaire par formation de pores et une taille de grain comparable dans le cas d'une attente de cinq heures.



**Figure C-V-9 Aspect des courbes temps-déformation des mèches après fluage à 1250°C (1g par fibre) pour un temps d'attente avant début de l'essai de 1 et de 5 heures.**

La comparaison des microstructures obtenues sur fibres unitaires après fluage avec celles obtenues sur mèches sous les mêmes conditions d'essai, montrent que le type d'endommagement est comparable (cavités). Cependant, on est en droit de se demander si on peut directement assimiler les taux de fluage sur fibres unitaires à ceux que l'on aurait obtenus dans les mêmes conditions sur mèches (température et charge appliquée par fibre identiques) et vis et versa.

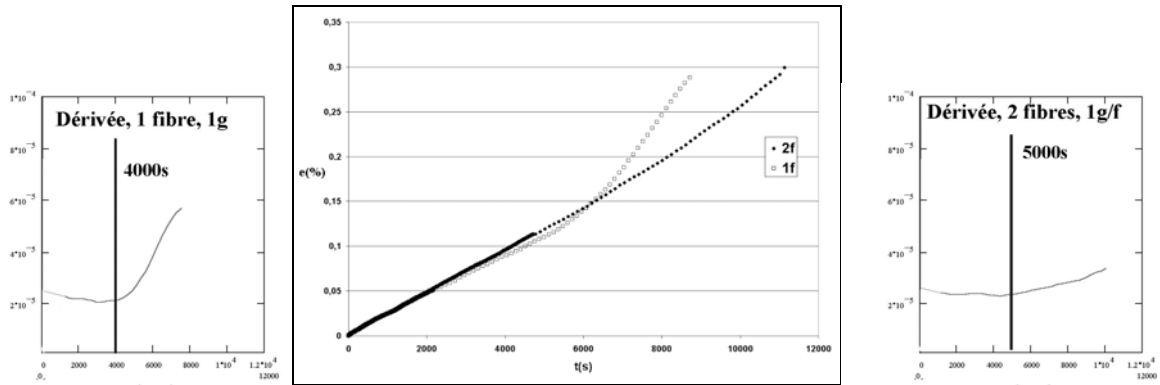
L'avantage des tests de fluage sur mèches est dans un premier temps, la meilleure stabilité du capteur charge liée à l'utilisation de plus fortes charges appliquées et à sa plus faible instabilité vis à vis de la température. De plus, on teste 800 fibres environ par essai, par conséquent, on a une meilleure statistique, c'est à dire que la probabilité d'observer le changement de microstructure lié aux conditions de fluage est augmentée (plus de fibres à observer, problèmes de rupture prématurée diminuée). On est toutefois confronté au problème de l'estimation de la contrainte vue par chaque fibre de la mèche i.e. est-ce que chacune des fibres de la mèche fluant sous une contrainte globale équivalente, a le même comportement qu'une fibre unitaire subissant la même contrainte?

### 3.2. Pourquoi la comparaison des résultats de fluage sur mèche et sur fibre unitaire est-elle valable ?

Il est plus facile de comprendre mathématiquement ce qui se passe pour 2 fibres que pour 800. C'est pourquoi, on a fait fluer des mini-mèches (<10 fibres) sur la machine permettant de tester des fibres unitaires (charges appliquées < à 100g), afin de comparer les résultats obtenus. Comme le montre la Figure C-V-10, lorsque l'on fait fluer 2 fibres sous une charge de 1g par fibre (ie. 100MPa pour un diamètre considéré de 11.2µm), à partir de 4000s, on note déjà une différence significative entre le comportement de la fibre unitaire et de la bi-fibre (taux de fluage inférieur). Si on compare les comportements des dérivées respectives de ces deux courbes, on voit que à partir de 4000s, pour 1

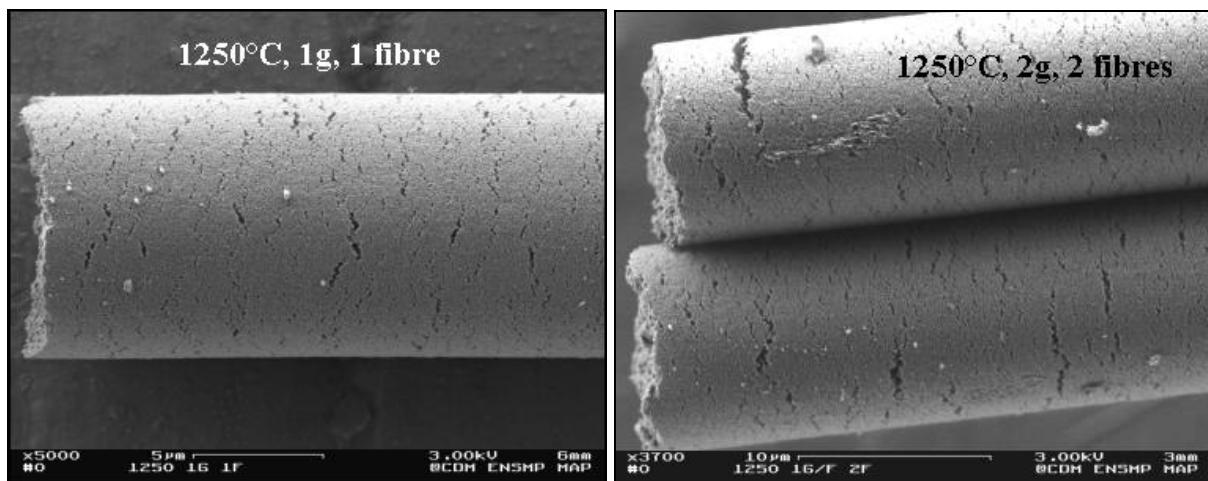
fibre, on est en stade de fluage tertiaire alors que pour deux fibres, on peut considérer qu'on est en fluage secondaire jusqu'à environ 5000s.

Tant que l'on reste en fluage secondaire, les essais peuvent être considérés comme équivalents.



**Figure C-V-10 Comparaison des courbes temps-déformation à 1250°C (1g pour 1fibre, 2g pour 2 fibres).**

La Figure C-V-11 présente l'état de la surface des fibres après fluage dans ces deux cas. On note un type de rupture identique dû à l'endommagement lié au fluage. Sur la figure de droite, on peut en plus noter une croissance extra-ordinaire des grains d'alumine- $\alpha$  en surface et loin du faciès, non responsable de la rupture. Puisque les faciès de rupture sont au même niveau sur la bi-fibre, on peut considérer qu'en réalité, la rupture d'une des deux fibres entraîne la rupture simultanée de la « survivante » qui subitement se voit subir une charge double alors qu'elle est à un stade d'endommagement avancé.

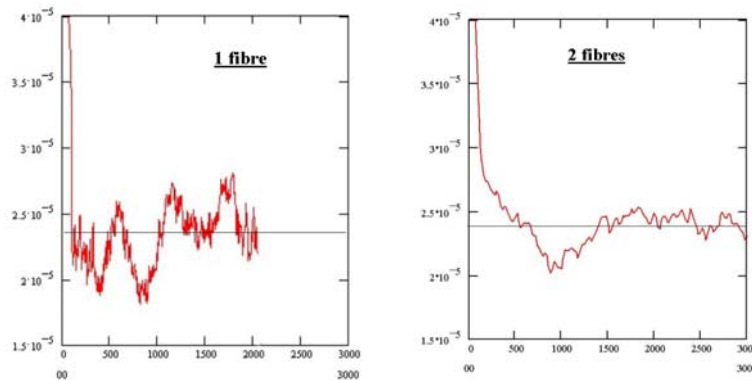


**Figure C-V-11 Surface des fibres après fluage à 1250°C (1g par fibre).**

L'annexe C-15 présente la modélisation du problème de fluage d'une bi-fibre dans le cas où il y a une différence de longueur entre les deux fibres. On constate l'existence d'une étape transitoire pour laquelle, on ne peut pas parler de fluage secondaire. Expérimentalement, c'est le tracé de la dérivée de la déformation totale par rapport au temps, qui va permettre de déterminer la fin de l'étape transitoire

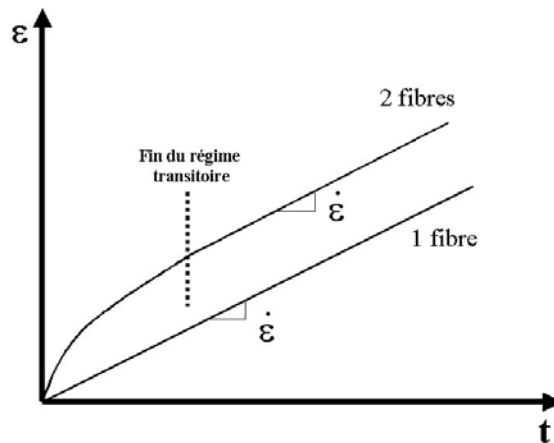


et de début de l'étape de « vrai » fluage secondaire de la même manière qu'elle nous a permis de déterminer le début de l'étape de fluage tertiaire.



**Figure C-V-12 Aspect de la dérivée du début des courbes temps-déformation pour le fluage d'une fibre unitaire et celui d'une bi-fibre (1250°C, 1g par fibre).**

Sur la Figure C-V-12 apparaît clairement l'avantage d'utiliser une charge plus importante afin de limiter la vibration de la fibre unitaire ce qui se traduit sur les courbes par des oscillations même après lissage des courbes (même taux de lissage employé pour les deux graphes). Ces vibrations peuvent être tenues responsables d'un endommagement accéléré et d'un passage rapide en fluage tertiaire lors du fluage des fibres unitaires comme observé Figure C-V-10.



**Figure C-V-13 Schéma récapitulatif des différences sur les courbes temps-déformation obtenues pour 1 fibre ou une mini-mèche.**

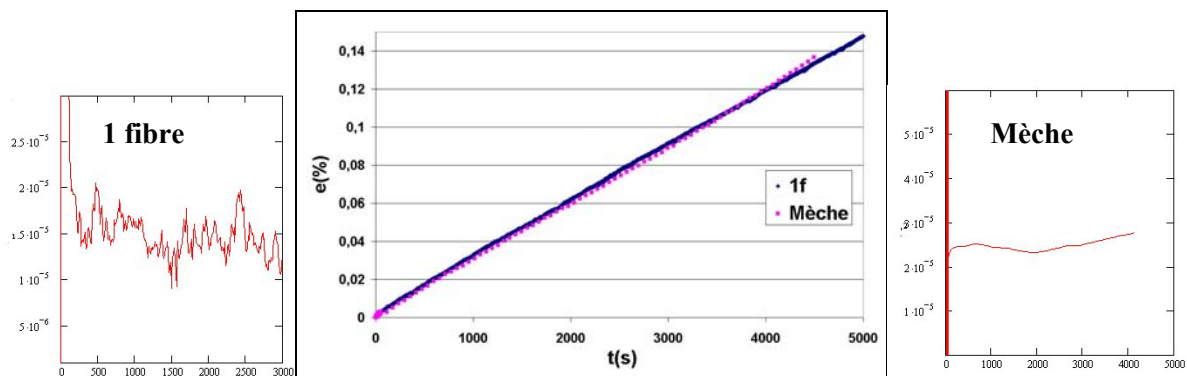
Il faut retenir que le stade de fluage secondaire pour 1 fibre débute quasi-immédiatement après le début de l'essai ( $< 200s$ ), alors que pour deux fibres, dans le cas de l'exemple traité, il faut attendre 1500s c'est à dire la fin du régime transitoire. De plus, on a sélectionné ici, le cas de 2 fibres approximativement de même longueur. Si on prend 2 fibres de longueur différentes, d'après les résultats de l'annexe C-15 (schématisé Figure C-V-13), on retrouve le même taux de fluage lorsque

l'on est en stade de fluage secondaire mais celui-ci démarre plus tard et parfois à un taux de déformation supérieur.

Augmenter le nombre de fibres dans les mini-mèches (1 fibre-8 fibres, exemple de l'annexe C-15) conduit aux mêmes conclusions alors qu'il est encore plus difficile dans ce cas, d'avoir des longueurs de fibres identiques. Plus on augmentera le nombre de fibres et plus on aura des valeurs différentes de longueurs de fibres.

### 3.3. La comparaison fibre unitaire-mèche

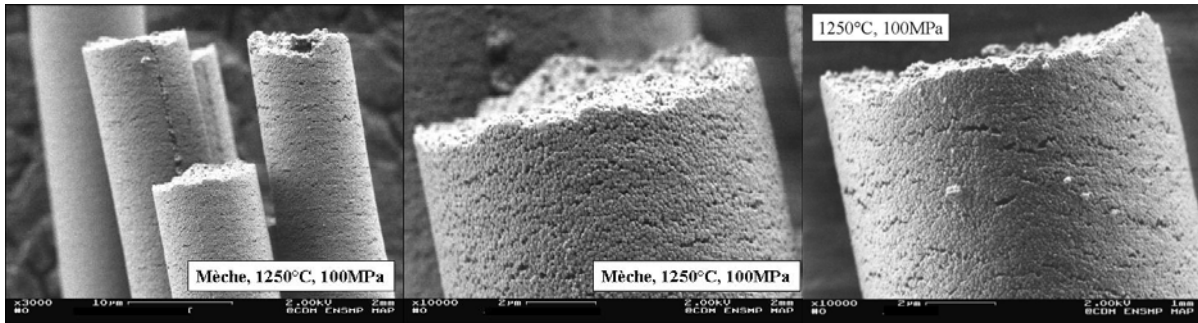
La Figure C-V-14 présente la comparaison entre le fluage d'une fibre et d'une mèche sous les mêmes conditions. A priori, d'après ce qui précède, on est en droit de comparer directement les taux de fluage obtenus sur mèche avec ceux obtenus sur fibre unitaire si on est sûr d'être en régime secondaire. Mais qu'en est-il des microstructures observées ?



**Figure C-V-14 Exemple de comparaison fibre unitaire-mèche (1250°C, 60MPa).**

Les fibres d'une mèche sortant conjointement des filières, la différence entre les longueurs des fibres est inférieure à 1% (i.e. 2.5mm pour 250mm de longueur de jauge). Or, on observe lors des essais de fluage sur mèche, un stade primaire de fluage alors que pour les fibres unitaires, il était quasi-inexistant. On attribue cette différence à la présence dans la mèche de fibres de différentes longueurs conduisant à un chargement progressif des fibres accompagné d'un transfert de charge des fibres les plus tendues vers les autres jusqu'à ce qu'elles subissent toutes la même charge (équilibre ~ fin « fluage primaire »). A cause de cette étape de transition, l'étape de fluage secondaire pour une mèche est atteinte beaucoup plus tard que pour une fibre unitaire pour laquelle le fluage primaire est court. De plus, plus la température est faible et plus l'étape de transition est longue (annexe C-16, resp.  $>2.10^5$ s,  $>1.10^4$ s,  $>1000$ s et  $>100$ s pour 1100, 1200, 1250 et 1300°C).

Une fois que la charge est répartie uniformément commence l'étape de fluage secondaire. Les taux de fluage obtenus pour les fibres unitaires et les mèches, sont alors comparables à contrainte équivalente comme en témoignent nos résultats (Tableau C-V-1 et Tableau C-V-4).



**Figure C-V-15 Comparaison des faciès de rupture obtenus sur fibre unitaire et sur mèche à 1250°C (100MPa par fibre).**

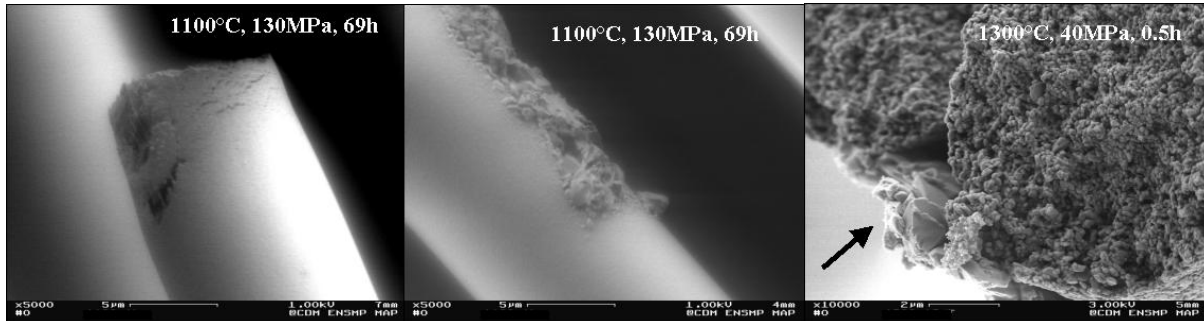
Suit un stade qualifié de « fluage tertiaire » bien plus étendu pour les mèches que pour les fibres unitaires. Si on compare l'état de la surface et les faciès de rupture des fibres de la mèche avec celui obtenu sur une fibre unitaire lorsque l'on va jusqu'à rupture (par exemple : à 1250°C, 100MPa par fibre, Figure C-V-15), on constate qu'ils sont similaires : non plans, micro-fissuration perpendiculairement à l'axe des fibres, coalescence des pores. Les mécanismes d'endommagement sont identiques (micro-fissuration).

Mais en réalité, le stade de « fluage tertiaire » des mèches correspond à la rupture progressive des fibres. A chaque rupture, il y a redistribution de la charge sur les fibres « survivantes » d'où une augmentation de la contrainte subie par chaque fibre. Les fibres qui rompent les dernières ont accumulé un endommagement supérieur à celui des précédentes et à celui d'une fibre unitaire à contrainte équivalente (Figure C-V-15). Sur les fibres rompues, on constate aussi des faciès plans peu nombreux assimilables à des ruptures en traction ayant eu lieu pendant le chargement de la mèche à température ambiante.

Pour une mèche non rompue en fluage, si on détaille plus l'état des fibres la constituant, on constate que bien qu'il y ait pour la majorité des fibres le même type d'endommagement considéré comme représentatif de la microstructure de la fibre en conditions de fluage, pour certaines d'entre elles, on note une différence non négligeable. L'annexe C-14 présente l'exemple représentatif d'une mèche non rompue ayant flué 10 heures à 1200°C sous une charge correspondant à 60MPa par fibres. On constate sur la vue générale de la mèche après fluage (annexes C-11 et C-14), qu'un certain nombre de fibres sont rompues d'autres courbées et ce quelle que soit leur position au sein de la mèche. Nos observations ont révélé l'existence de faciès de rupture à chaud, pendant le stade élastique de déformation permettant d'atteindre la charge nécessaire au fluage et d'autres ruptures prématurées en fluage. Sur toutes les mèches étudiées, non rompues après une déformation en fluage supérieure à 10%, on estime ce nombre de fibres à 30 au maximum (i.e. erreur <5%) . Quelle que soit la température, on a donc une erreur théorique de 12%.

Sur la quantité de fibres observées au sein d'une mèche, une fois « l'endommagement principal identifié », on peut mettre en évidence des fibres pour lesquelles celui-ci peut être de type différent comme une croissance de grain extraordinaire alors que la fibre n'est pas endommagée par fluage ou

encore un début de rupture initiée à partir d'un défaut en surface. Ces types de défauts laissent à penser que la charge vue par ces fibres a été différente. Ces défauts traités sur un essai particulier, ont aussi été aisément constatés pour d'autres conditions d'essai comme en témoigne la Figure C-V-16.



**Figure C-V-16 Quelques défauts particuliers et non représentatifs de l'endommagement des mèches en fluage mis en évidence au sein des mèches après essai à 1100°C (130MPa, 69h) et 1300°C (40MPa, 0.5h).**

C'est pourquoi sachant que la charge appliquée à la mèche pendant l'essai de fluage est estimée à partir du nombre de fibres déterminé par essai de traction à froid, on est en droit de se demander si la comparaison est toujours valable puisqu'on ne tient pas compte des ruptures éventuelles pendant la montée en charge à haute température, avant le début de l'essai de fluage et qu'on considère que la distribution de charge est uniforme au sein de la mèche. On peut aisément quantifier l'erreur commise sur l'estimation de la contrainte appliquée lors des essais sur fibres unitaires car elle est liée à la fois à l'erreur d'estimation du diamètre et à la variation de la charge appliquée (en g). Après calculs, on trouve une erreur théorique qui varie de 17% (1g) à 67% (0.5g, 1250°C). Les taux de fluage estimés sont comparables à ceux obtenus sur mèches pour les mêmes conditions d'essai pour les températures inférieures à 1250°C. Lorsque l'erreur sur l'estimation de la charge augmente (Ex : 1250°C,  $0.5 \pm 0.3$ g), l'erreur théorique devient très grande et on constate que la fibre semble voir la charge la plus forte. En effet, dans ce cas, le taux de fluage est comparable à celui obtenu pour une charge supérieure (cf. 1250°C, 1g, Tableau C-V-1). C'est pourquoi, les résultats sur mèches à partir de 1250°C, semblent plus fiables l'erreur sur la charge appliquée étant plus faible.

Le seul problème avec ces essais sur mèches est d'être sûr d'avoir atteint le stade de fluage secondaire.

#### 3.4. Cumul des résultats.

D'après ce qui précède, on est en droit de cumuler les résultats obtenus sur fibres unitaires et sur mèches (Figure C-V-17) d'où une nouvelle estimation des exposants de contraintes et des contraintes seuils. Rappelons que les résultats à 1300°C, sont obtenus à partir de mèches uniquement.

Ayant plus d'essais pour chaque température étudiée, la précision de la modélisation est augmentée. Par rapport à la modélisation réalisée sur les taux de fluage obtenus pour les mèches, on conservera la valeur de l'énergie d'activation (850kJ/mol), de la constante A ( $10^5 \text{s}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-n}$ ) et de l'exposant de

contrainte (2.5). Seules les valeurs des contraintes seuils sont modifiées : 15MPa à 1100°C, 5MPa à 1200°C. D'après les résultats de Wilson [WIL, 01], s'il y a une contrainte seuil, elle est très faible alors que Lavaste [LAV, 95] avec le même système (20%pds ZrO<sub>2</sub>) mais des tailles de grains supérieures, estime la valeur de cette contrainte seuil à 90MPa pour la fibre PRD-166.

Aux contraintes supérieures à 100MPa, les taux de déformation annoncés par Wilson diffèrent ce qui est justifiable par le faible exposant de contrainte annoncé (1.8). Rappelons que la série de tests réalisés sur fibres unitaires nous avait déjà permis d'estimer un exposant de contrainte supérieur (2.2) à celui annoncé par Wilson.

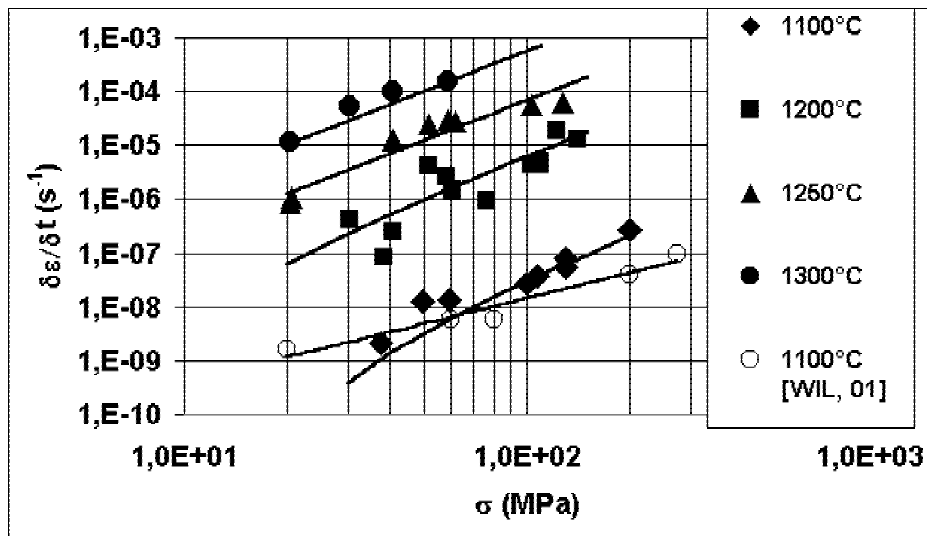


Figure C-V-17 Cumul des résultats (fibres unitaires et sur mèches).

### 3.5. Comparaison avec les autres fibres du marché.

La Figure C-V-18 présente la comparaison du comportement en fluage de la Nextel 650 avec celui d'autres fibres commerciales présentées au début de ce chapitre (FP, Nextel 610, PRD166 et Nextel 720) pour des températures variant de 1100°C à 1300°C. Les trois paramètres qui distinguent ces fibres sont la taille de grains, la présence d'une seconde phase et la ségrégation inter-granulaire aux joints Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La comparaison des taux de fluage montre que selon les températures le paramètre dominant pour le fluage change.

A 1100°C, le rôle bénéfique d'un ajout de zircone yttrée apparaît clairement en comparant les taux de fluage de la Nextel 650 et de la Nextel 610 (resp alumine/zircone et alumine - même taille de grain). De plus, cet ajout contrebalance largement la plus faible taille des grains de la Nextel 650 par rapport à la FP (resp alumine (0.1µm)/zircone et alumine (0.5µm)). La comparaison de la Nextel 650 avec la PRD-166 (alumine (0.3µm), 20 % zircone quadratique) montre l'effet d'une stabilisation de la zircone (10%) en phase cubique dans la Nextel 650, que nous supposons responsable d'une ségrégation plus importante en Y<sup>3+</sup> au joints Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les taux de fluage sont alors réduits par les mécanismes de

co-dopage  $Zr^{4+}$  -  $Y^{3+}$  (cf. chapitre A) et ce malgré une plus faible taille des grains d'alumine- $\alpha$  de la Nextel 650.

Lorsque la température augmente, on constate un rapprochement des taux de fluage des fibres alumine/zircone vers ceux de la fibre FP (alumine). Pendant la déformation, les grains de zircone se regroupent par diffusion inter-granulaire de  $Zr^{4+}$  activée par la température et les mécanismes d'épinglages des joints sont moins efficaces. De même, on note un moins bon comportement des fibres à petits grains offrant plus de surface de joints pour les mécanismes inter-granulaires. La Nextel 610 ( $0.1\mu m$  dopage  $Fe^{2+}$ - $Si^{4+}$ ) dont les taux de fluage étaient comparables à ceux de la FP ( $0.5\mu m$ ) à  $1100^{\circ}C$  malgré des grains cinq fois plus petits, devient moins résistante à  $1200^{\circ}C$ . Cependant, l'amélioration des propriétés en fluage de la fibre Nextel 650 par rapport à celles de la Nextel 610, due à la présence de grains de zircone, est incontestable jusqu'à  $1200^{\circ}C$  au moins (taux de fluage inférieurs de 2 décades).

A  $1300^{\circ}C$ , l'écart entre la Nextel 650 et la PRD 166 se creuse un peu plus. Cependant, on a résolu le problème de flexibilité qui limite l'utilisation de la PRD-166. Le diamètre de la fibre Nextel 650 étant presque deux fois plus faible, elle est très flexible et peut être tissée.

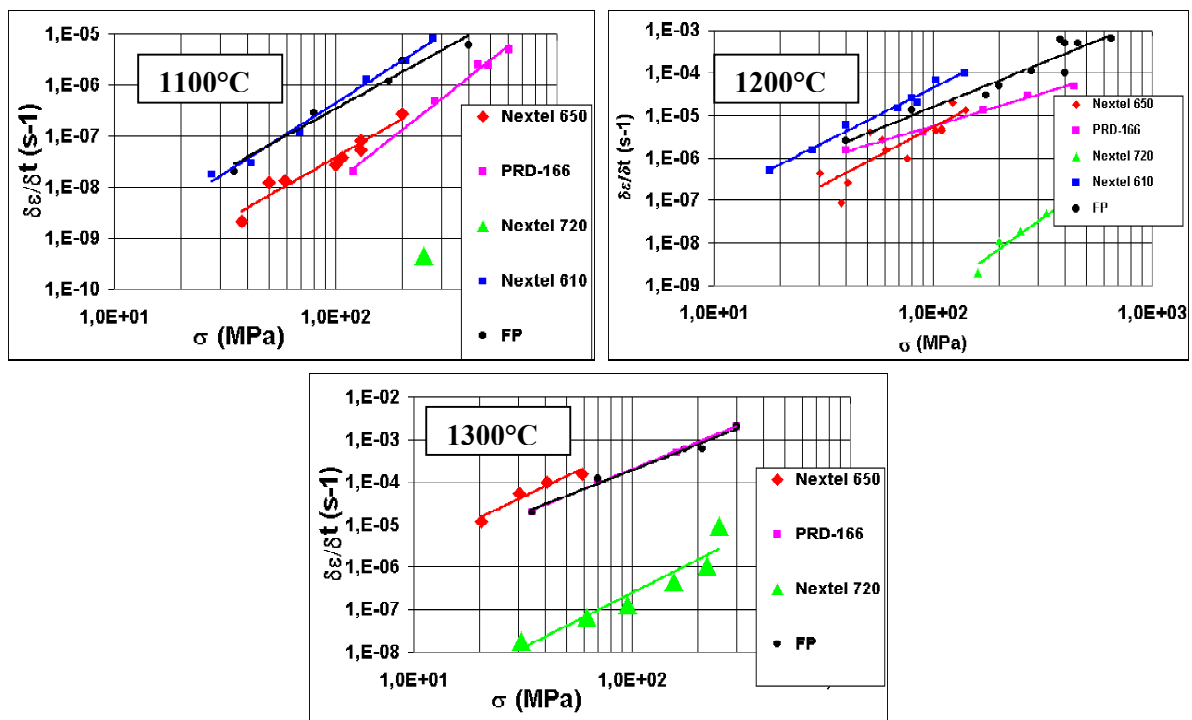


Figure C-V-18 Comparaison des taux de fluage de la Nextel 650 en fonction de la contrainte appliquée avec ceux de fibres commerciales à 1100, 1200 et 1300°C (FP, PRD-166 [LAV, 94], Nextel 720 [DEL, 00], Nextel 610 [WIL, 93]).

En ce qui concerne la comparaison avec la Nextel 720, même à  $1100^{\circ}C$ , on est loin des excellents taux de fluage atteint par ce type de fibre (alumine+mullite). Bien que cette fibre soit très sensible à son environnement à haute température et par conséquent instable chimiquement, elle présente à  $1300^{\circ}C$

des taux de fluage plus de 5000 fois plus faibles que ceux de la fibre Nextel 650. Elle doit ses excellentes propriétés en fluage à la présence de la mullite mais aussi à l'évolution de sa microstructure vers une microstructure formée de grains d'alumine- $\alpha$  allongés. La Nextel 650 peut elle aussi voir sa microstructure évoluer vers des grains d'alumine- $\alpha$  allongés (sous certaines conditions) et malgré tout, comparée à la Nextel 720, être qualifiée de stable vis à vis des alcalins. Comme dès 1100°C, la différence entre les taux de fluage est de 3-4 décades et comme la dégradation des propriétés en fluage est liée à l'inefficacité de la présence de zircon, on ne pouvait pas espérer rattraper un tel décalage à plus haute température. Cependant, à 1300°C, l'écart est conservé. Jusqu'à 1200°C, la fibre Nextel 650 présente des propriétés en fluage et de stabilité chimique intéressantes comparée aux autres fibres du marché. De plus, sa flexibilité est un atout.

### 3.6. Mécanismes de fluage.

#### 3.6.1. Evolution micro-structurale

On a noté deux évolutions distinctes de la microstructure en fluage : la première avec croissance de grains, pour de faibles charges appliquées et la seconde avec apparition de cavités en inter-granulaire. On a pu mettre en évidence la présence d'un film vitreux aux joints des grains d'alumine- $\alpha$ , pour lesquels il y a eu croissance des grains en plaquettes (haute température, faible charge appliquée). De plus, les observations microstructurales ont permis de mettre en évidence la réorganisation de la phase zircon présente en inter-granulaire au sein de la fibre. Ce regroupement des grains de zircon, a pour conséquence une moins bonne distribution de la zircon au sein du matériau qui présente alors un grand nombre de points triples dépourvu de grains de zircon. Dans ce cas de figure, la fibre est capable d'accommoder la déformation grâce à ces croissances de grains et ré-organisations, on a alors une microstructure anisotrope de la fibre. Pour de fortes charges, les cinétiques d'accommodation à la déformation par les phénomènes précédents ne sont plus suffisantes, on a alors formation de cavités en inter-granulaire. On ne peut plus parler de ré-organisation de la zircon.

Quelle que soit la valeur de la contrainte appliquée, l'estimation des énergies d'activation correspondantes fournit des valeurs bien supérieures (de l'ordre de 850 kJ/mol) à celles trouvées dans la littérature pour une alumine pure (410kJ/mol, 100MPa, [YOS, 00]) ou dopées par du Fer (616kJ/mol, [HOL, 73]) ou contenant 0.1 à 10% en poids de zircon (2.5% molaire  $Y_2O_3$ ) pour lesquelles, on atteint respectivement 650 et 700kJ/mol à 30MPa [YOS, 97, 00]. Toutefois, nos valeurs sont proches de celles annoncées par Yoshida [YOS, 00] lors de dopages à hauteur de 0.05% molaire par  $Y_2O_3$  (830kJ/mol, 100MPa). Les tailles de grains considérées dans toutes ces études étant bien supérieures à celles présentes dans la fibres Nextel 650, une comparaison directe n'est pas possible. L'augmentation de la valeur de l'énergie d'activation et la présence de ségrégation de cations aux joints de grains modifiant les phénomènes de diffusion, va de paire avec une amélioration des

propriétés en fluage. La comparaison avec les valeurs d'énergies d'activation annoncées pour la Nextel 610 et la PRD-166 (Resp. 644 kJ/mol [HAM, 00] et 600KJ/mol [LAV, 95]), valide l'idée que pour la Nextel 650, c'est la présence de l'yttrium ségrégué aux joints qui explique les fortes valeurs d'énergie d'activation obtenues. En effet, la diminution des taux de fluage effective jusqu'à une température donnée (1100-1200°C), pour les alumines contenant des grains de zircon (stabilisée par de l'yttrium) comme seconde phase, est attribuée à la ségrégation de  $Y^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  aux joints de grains. Dans le cas de la Nextel 650, nous n'avons pas déterminé avec certitude la présence de ces éléments aux joints de grains. On a seulement constaté la présence de l'élément fer en plus forte quantité à ces joints or il est responsable d'une augmentation des taux de fluage dans l'alumine lorsqu'il est ségrégué aux joints de grains [HOL, 73] mais est bénéfique en fluage lors de co-dopages [WIL, 93].

### 3.6.2. Mécanismes de fluage

Malgré l'existence de deux évolutions distinctes de la microstructure, les caractéristiques principales du fluage étant des déformations pas très importantes (25% à la rupture), une rupture par coalescence de fissures et lorsqu'il y a croissance des grains, une croissance selon l'axe de chargement de la fibre, on est amené à décrire le fluage de la fibre Nextel 650 par un modèle unique. Ce modèle n'est pourtant pas simple car on ne peut pas se contenter d'un modèle de fluage par cavitation [CLA, 85] ou par réaction aux interfaces [CHO, 86]. On doit tenir compte à la fois de la présence de fer aux joints de grains qui tout comme la silice combinée à du calcium ou du sodium, peut expliquer la croissance des grains en lattes [TAR, 97] mais aussi de la présence du zirconium et de l'yttrium ainsi que de la ré-organisation des grains de zircon ou de la formation de cavités pour de plus fortes charges appliquées. On doit considérer un mécanisme de fluage diffusion pour lequel, il y a glissement des joints de grains accommodé par les phénomènes de diffusion.

En réalité, on peut découpler le mécanisme de fluage intervenant dans la Nextel 650, en deux mécanismes séquentiels : réaction d'interface (dissolution – re-précipitation aux interfaces) conduisant à une croissance des grains et glissement aux joints de grains, chacun étant prépondérant à basse ou haute contrainte appliquée respectivement. Pour de fortes contraintes appliquées, l'accommodation à la déformation se fait mal, il y a formation de cavités et aucune croissance de grains ni modification de la taille et de la forme des grains présents (même si les phénomènes de diffusion sont toujours présents). On n'a pas le temps d'avoir de croissance de grain pour conserver l'intégrité du matériau à cause de vitesses de déformation trop importantes ne permettant pas non plus la ré-organisation des grains d'où l'apparition de pores.

Par contre, à faible charge, l'accommodation à la déformation sera plus facilement réalisable, il y a croissance des grains. Dans les deux cas, la vitesse de déformation est contrôlée par la diffusion des ions alumine et oxygène aux joints et fortement influencée par la présence de  $Fe^{2+}$ , comme par celle de  $Y^{3+}$  et  $Zr^{2+}$ , ions modifiant considérablement les phénomènes de diffusion aux joints.



Dans le cas de la croissance de grains (Figure C-V-19), on a une diffusion orientée par la charge, des ions  $Al^{3+}$  et  $O^{2-}$  puis déposition sur les faces des grains normales à l'axe de traction. Rappelons que la présence aux joints d'une phase liquide facilite ce phénomène. C'est par glissement des joints de grains que le mécanisme contrôlant la déformation implique le ré-arrangement des grains de zircono (par coalescence).

Ces deux descriptions sont en fait l'illustration d'un seul mécanisme de fluage (Figure C-V-19).

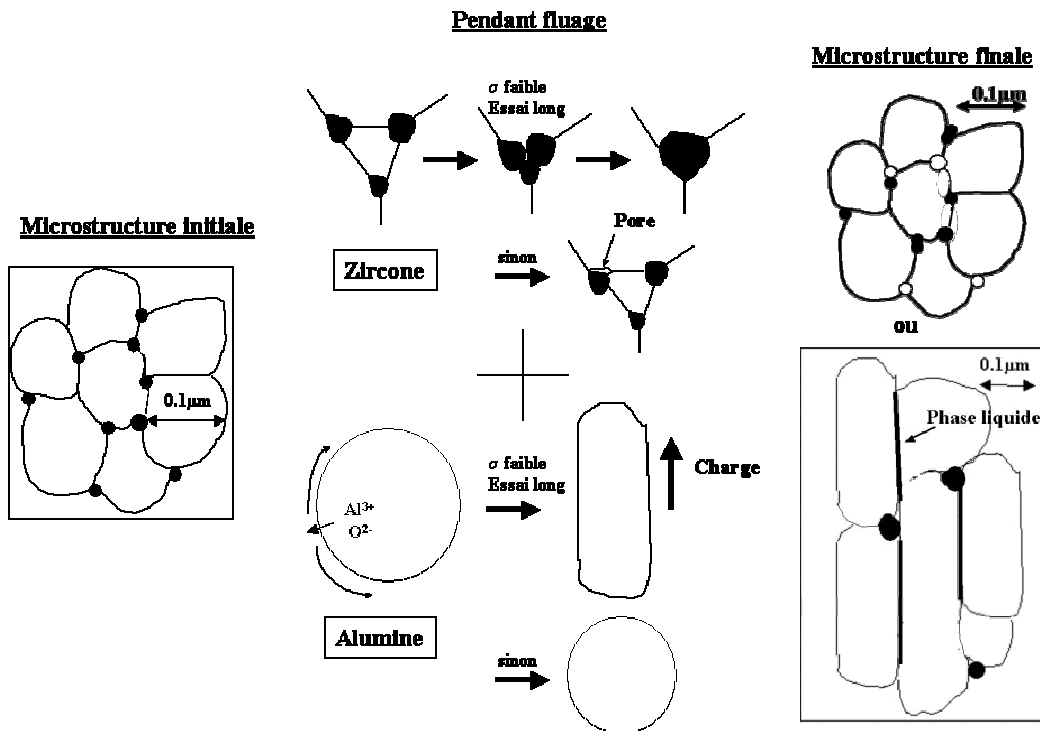


Figure C-V-19 Schéma de principe des mécanismes de fluage de la fibre Nextel 650.

## VI. Conclusion

Rappelons que l'objectif de 3M lors de la création de la fibre Nextel 650 était de fabriquer une fibre de fin diamètre et de petite taille de grains, présentant à température ambiante, des propriétés mécaniques élevées et offrant la possibilité de les conserver à haute température, grâce aux ajouts d'une seconde phase : la zircono. Cette fibre devait présenter des propriétés en fluage bien meilleures que la fibre Nextel 610 (alumine seule) et une stabilité chimique bien plus élevée que celle de la Nextel 720 (alumine+mullite) dont les propriétés élevées en fluage sont limitées par une forte sensibilité aux alcalins qui conduit à des croissances de grains catastrophiques rendant la fibre inutilisable dans certains CMC.

La fibre Nextel 650 présente en fluage et jusqu'à 1200°C, les propriétés précédentes sans atteindre les excellents taux de fluage de la Nextel 720. Pourtant, même si on peut dans son cas parler de stabilité chimique (pour  $T < 1200^\circ C$ ), on ne peut pas la qualifier de totalement insensible aux alcalins. En effet,

des croissances de grains anormales ont été notées en présences de concentrations d'alcalins plus particulièrement en surface de fibre. Il semble que ces hétérogénéités de surface responsables en partie à haute température de la chute de la contrainte à la rupture, ne semblent pas directement influencer la dégradation de la fibre en fluage particulièrement lorsque l'on teste des mèches. A partir de 1200°C, les grains de zircone ne semblent plus épingler efficacement les joints de grains (comme pour la fibre PRD-166 de Du Pont).

Cependant, le fait que la microstructure de cette fibre soit capable d'évoluer sous certaines conditions vers une microstructure orientée et constituée de grains allongés dans le sens de la sollicitation, est un point favorable à son utilisation à haute température, cette microstructure étant très favorable pour la limitation du fluage. Tant que la température d'utilisation n'excédera pas 1200°C, on peut considérer que cette fibre peut entrer dans la composition de CMC, sa stabilité lors de la mise en forme du composite même en présence de petites quantités d'alcalins étant tout à fait acceptable. Elle pourra aisément se substituer à la Nextel 610 lorsque celle-ci est inutilisable à cause de ses piètres qualités à haute température.

## **B**

BERGER M.H., BUNSELL A.R., *Fine ceramic fibers*, Marcel Dekker, 1999.

BERGER M.H., JEULIN D., *Statistical analysis of the failure stresses of ceramic fibres: dependence of the gauge length and diameter variation of the weibull parameter*, à paraître.

## **D**

DELEGLISE F., *Fibres céramiques oxydés biphasées: relation entre comportement mécanique à haute température et microstructure*, Thèse Ecole des Mines de Paris, 5 juillet 2000

DELEGLISE F., BERGER M.H., JEULIN D., BUNSELL A.R., *Microstructural stability and mechanical properties of Nextel 720 the fibre*, Journal of the european ceramic society, 21 (2001) 569-580

## **G**

GOLDSBY J.C., MORSCHER G.N., *Thermomechanical and microstructural stability of Nextel 610 polycrystalline alumina fiber*, in the 17<sup>th</sup> conference on Metal matrix, carbon and ceramic matrix composites, 1993 Cocoa beach, Florida: NASA

## **H**

HAY R.S., BOAKYE E.E., PETRY M.D. et al., *Grain growth and tensile strength of 3M Nextel 720 after thermal exposure*, Ceramic engineering and science proceedings, 20 [3] (1999) 153-163

HAMMOND, *Creep rupture of an oxide/oxide composite fiber*, Thèse de doctorat, University of Virginia, Mai 2001

## **L**

LARA-CURZIO E., RUSS C.M., *Why it is necessary to determine each fiber diameter when estimating the parameters of the distribution of fiber strengths*, Ceramic engineering and science proceedings, 20 [3] (1999) 471-480

LAVASTE V., BERGER M.H., BUNSELL A.R., BESSON J., *Microstructure and mechanical characteristics of  $\alpha$ -alumina-based fibers*, Journal of materials science, 30 (1995) 4215-4225

LAVASTE V., *Etude du comportement mécanique et de l'évolution microstructurale des fibres céramiques à base d'alumine*, Thèse Ecole des Mines de Paris, 15 juin 1993

LAVASTE V., BERGER M.H., BUNSELL A.R., *Elastic and creep properties of alumina-based single fibers*, Journal of the american ceramic society, 78 (1995) 3081-3087

## **M**

MURAKAMI Y., *Stress intensity factors handbook*, Vol.2, 654-655, Pergamon press, 1987

## **P**

PETRY M.D., MAH T.I., *Effect of thermal exposures on the strengths of Nextel 550 and 720 filaments*, Journal of the american ceramic society, 82 [10] (1999) 2801-2807

PHONIX, TAYLOR, *The asymptotic strength distribution of a general fiber bundle*, Advances in applied probability, (1973) 200-216

PYSHER D.J., GORETTA K.C., HODDER R.S., TRESSLER R.E., *Strengths of ceramic fibers at elevated temperatures*, Journal of the american ceramic society, 72 [2] (1989) 284-288

PYSHER D.J., TRESSLER R.E., *Tensile creep rupture behavior of alumina based polycrystalline oxide fibers*, Ceramic engineering and science proceedings, 13 (1992) 218-226

PYSHER D.J., TRESSLER R.E., *Creep rupture studies of two alumina based ceramic fibers*, Journal of materials science, 27 (1992) 423-428

## **T**

TRESSLER R.E., DI-CARLO J.A., *High temperature mechanical properties of advanced ceramic fibers*, in : HTCMC-1, High temperature ceramic matrix composites, ECCM 6, Bordeaux, ed. R. Naslain, J. Lamon et al., (1993) 33-49

## **W**

WIEDERHORN S.M., *Subcritical crack growth in ceramics*, in : Fracture mechanics of ceramics, vol 2, ed. R.C. Bradt, D.P.H. Hasselman, F.F. Lang, Plenum Press (1974) 613-646

WILSON D.M., LUENEBURG D.C., LIEDER S.L., *High temperature properties of Nextel 610 and alumina based nanocomposite fibers*, Ceramic engineering and science proceedings, 14 (1993) 609-621

WILSON D.M., LUENEBURG D.C., LIEDER S.L., *Microstructure and high temperature properties of 85% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15% SiO<sub>2</sub> fibers*, in : Intermetallic matrix composites III, San Francisco, 4-6 Apr. 1994, Materials research society, (1994) 89-98

WILSON D.M., VISSER L.R., *High performance oxide fibers for metal and ceramic composites*, Composites A, 32 (2001) 1143-1153

WILSON D.M., VISSER L.R., *Nextel 650 ceramic oxide fiber: new alumina-based fiber for high temperature composite reinforcement*, Ceramic engineering and science proceedings, 21, (2000) 363-373

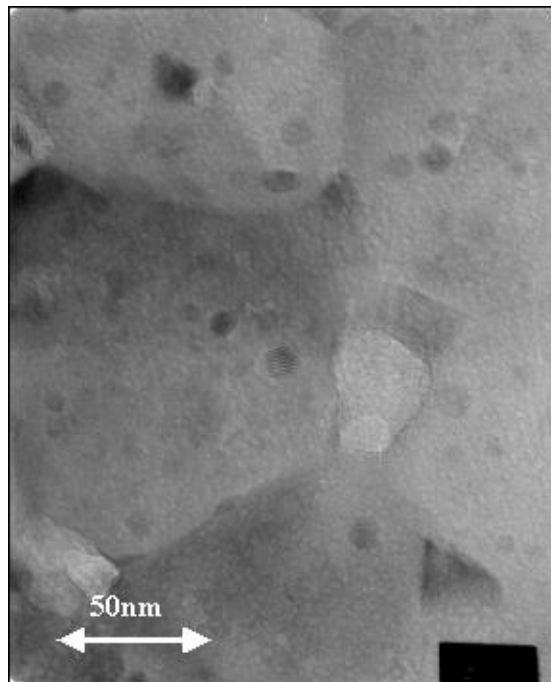
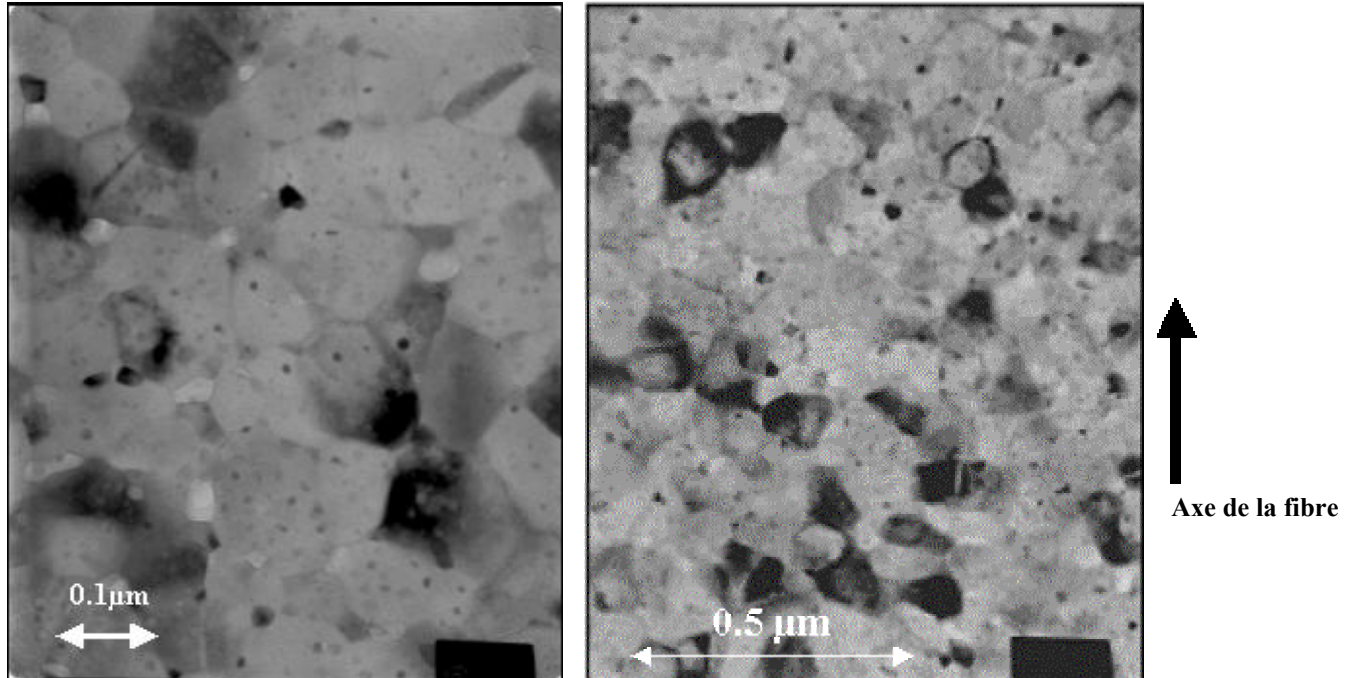
## **X**

XU Z.R., CHAWLA K.K., LI X., *Effect of high temperature exposure on the tensile strength of alumina fiber Nextel 610*, Materials science and engineering, A171, (1993) 249-256

XUE L.A., WU X., CHEN I.W., *Superplastic alumina ceramics with grain growth inhibitors*, Journal of the american ceramic society, 74 [4] (1991) 842-845

# **ANNEXES C**

**ANNEXE C1 : Microstructure de la fibre brute**



$d_{\text{ZrO}_2 \text{ intra}} = 5-10\text{nm}$   
 $d_{\text{ZrO}_2 \text{ inter}} = 20-30\text{nm}$   
 $d_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0.1\mu\text{m}$

Figure C-1 Image MET de la microstructure de la fibre brute.

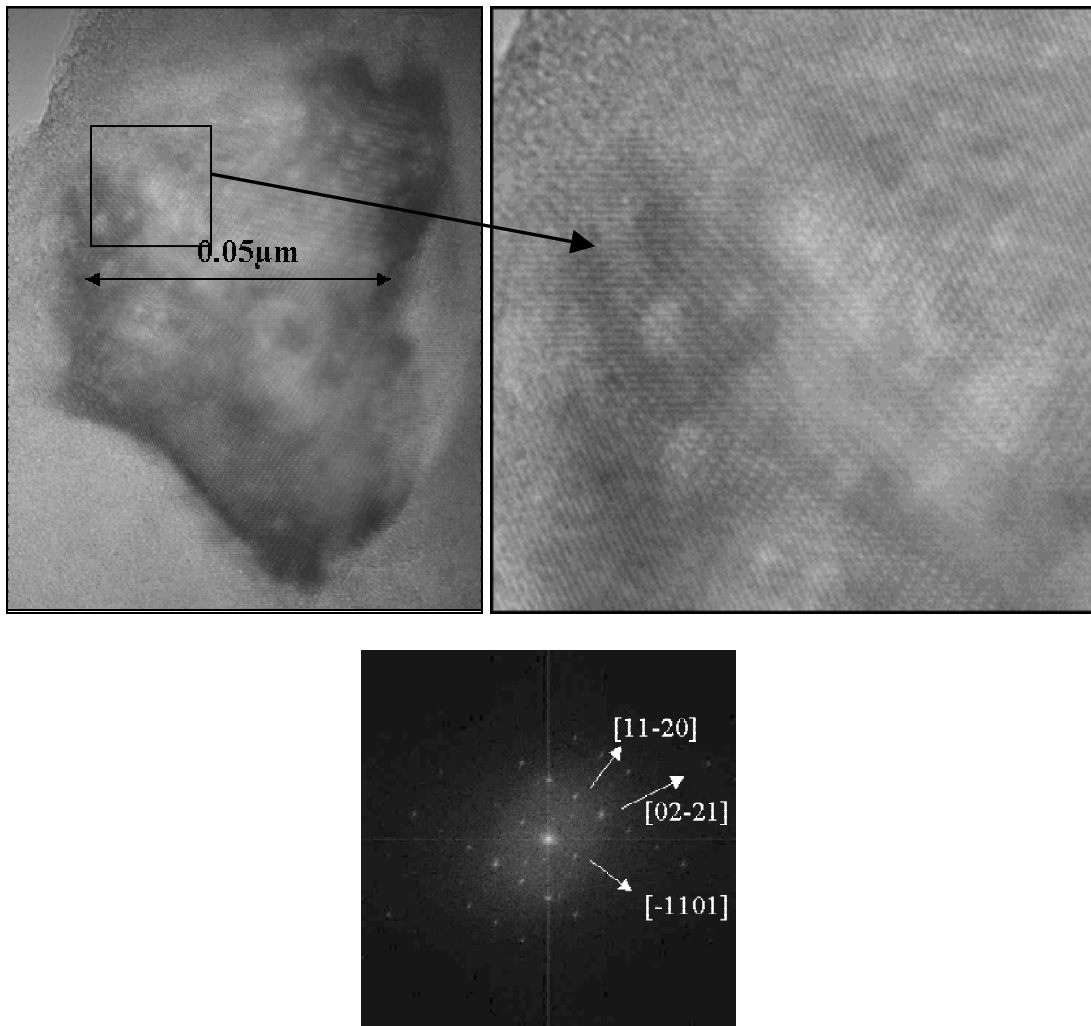


Figure C-2 Aspect maclé des grains d'alumine- $\alpha$  de la fibre brute, observé en haute résolution au MET.

## ANNEXE C2: Microstructures après traitements thermiques sans charge et sous charge.

### Influence d'un traitement thermique sans charge

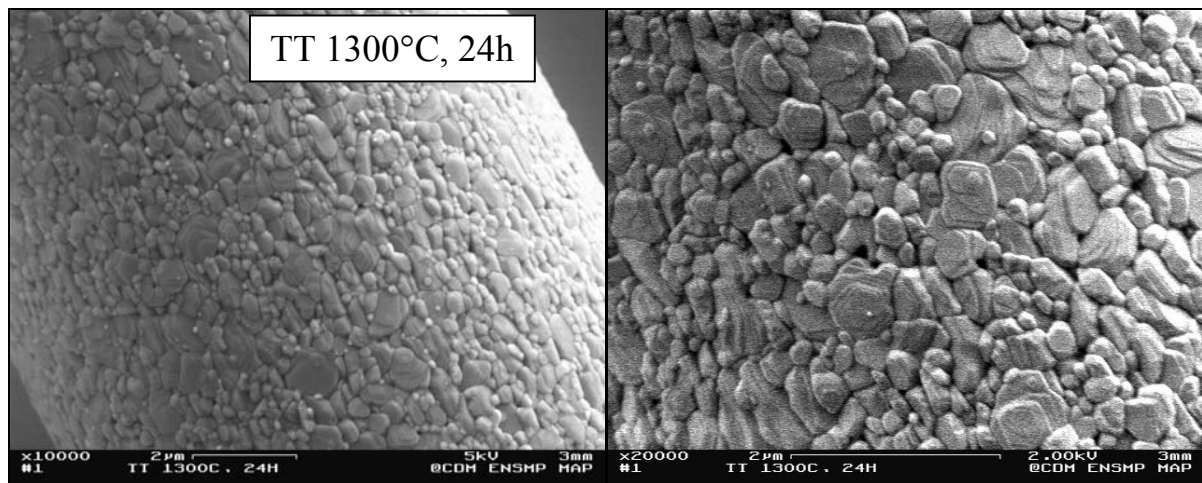


Figure C-3 Microstructures obtenues après traitement thermique à 1300°C (24h), sans charge.

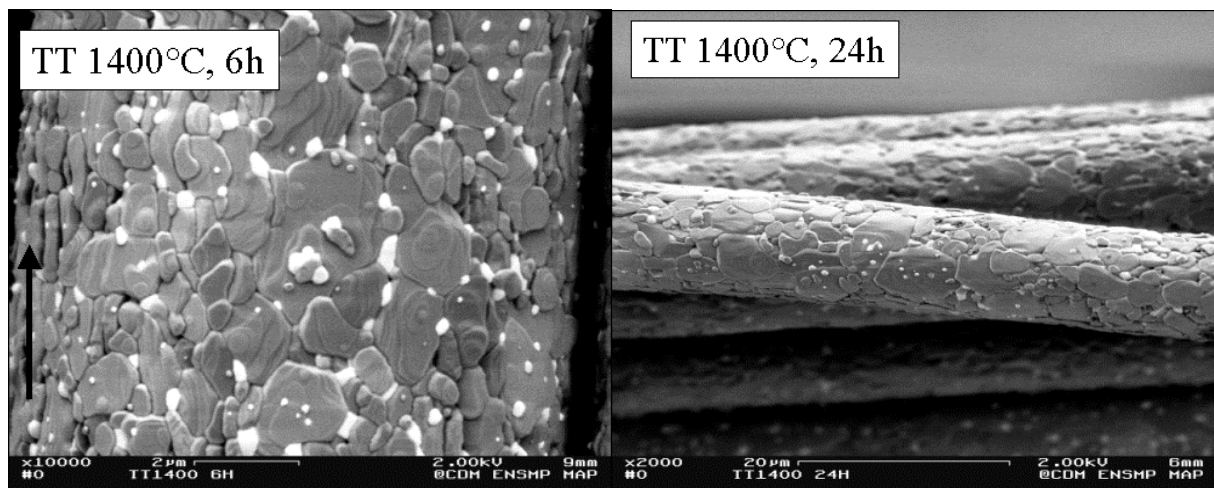


Figure C-4 Microstructures obtenues après traitement thermique à 1400°C (6 et 24h), sans charge.



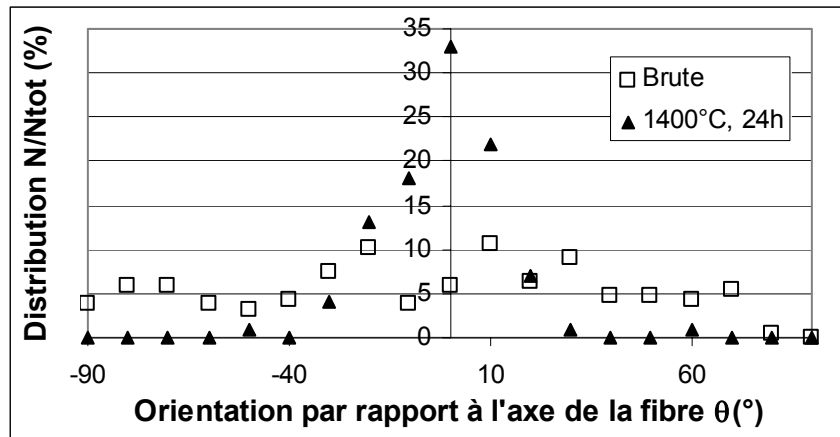


Figure C-5 Evolution de l'orientation par rapport à l'axe de la fibre du plus grand axe des grains d'alumine pour un traitement thermique sans charge de 24h.

Influence d'un traitement thermique avec charge

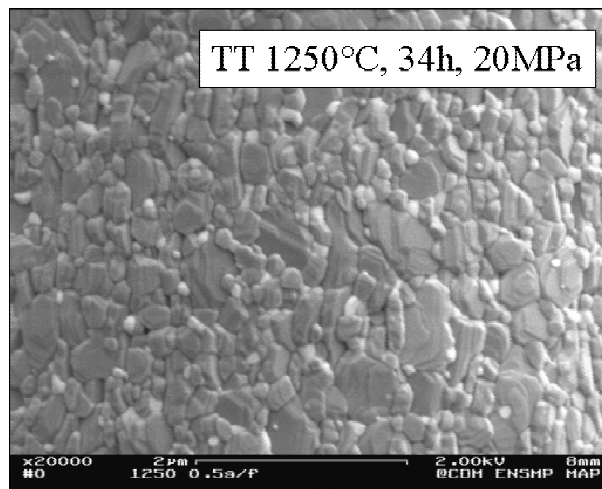


Figure C-6 Microstructure obtenue après traitement thermique à 1250°C (34h), avec charge (20Mpa).

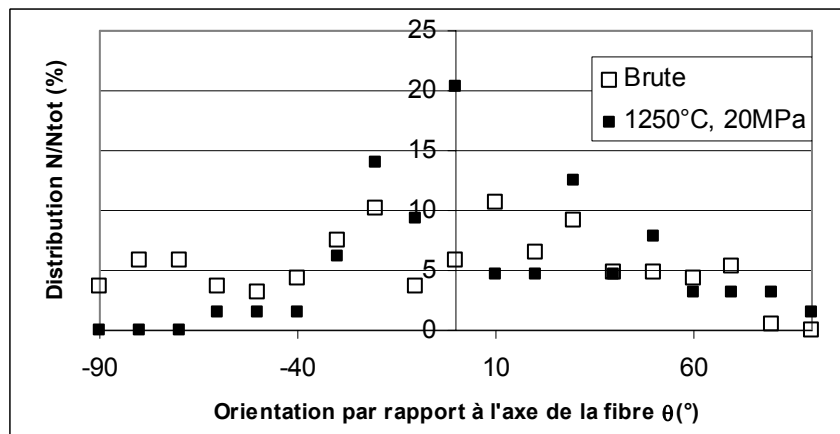


Figure C-7 Evolution de l'orientation par rapport à l'axe de la fibre du plus grand axe des grains d'alumine pour un traitement thermique sous charge (20Mpa) à 1250°C.

## ANNEXE C3: Spectres RX complémentaires.

### Influence d'un traitement thermique à 1400°C pendant 6h sans charge

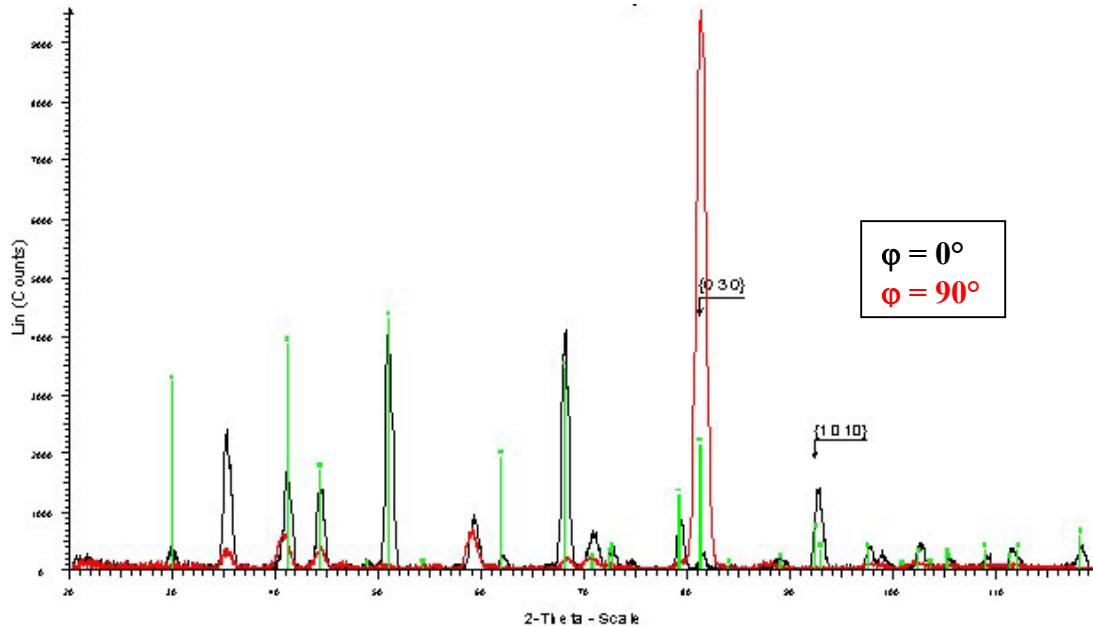


Figure C-8 Spectre RX de la fibre traitée thermiquement à 1400°C pendant 6h pour  $\phi$  égal à 0 et 90°.

### Influence d'un traitement thermique à 1250°C pendant 34h sous 20MPa

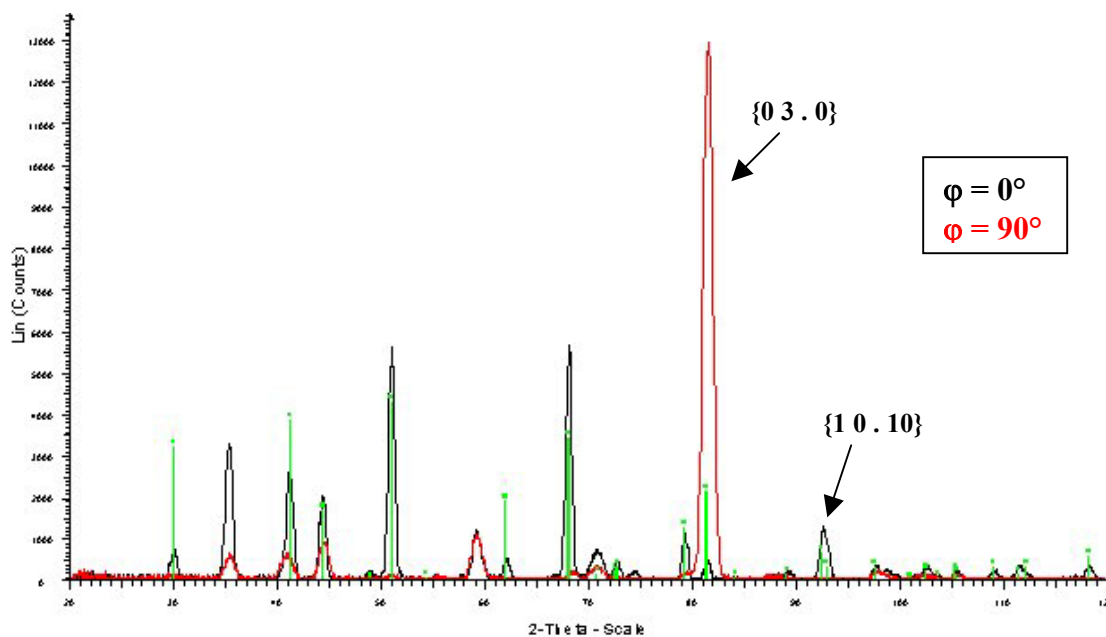


Figure C-9 Spectre RX de la fibre traitée thermiquement à 1250°C pendant 34h sous une charge de 20Mpa, pour  $\phi$  égal à 0 et 90°.

**ANNEXE C4: Faciès de rupture en traction des mono-filaments, à température ambiante.**

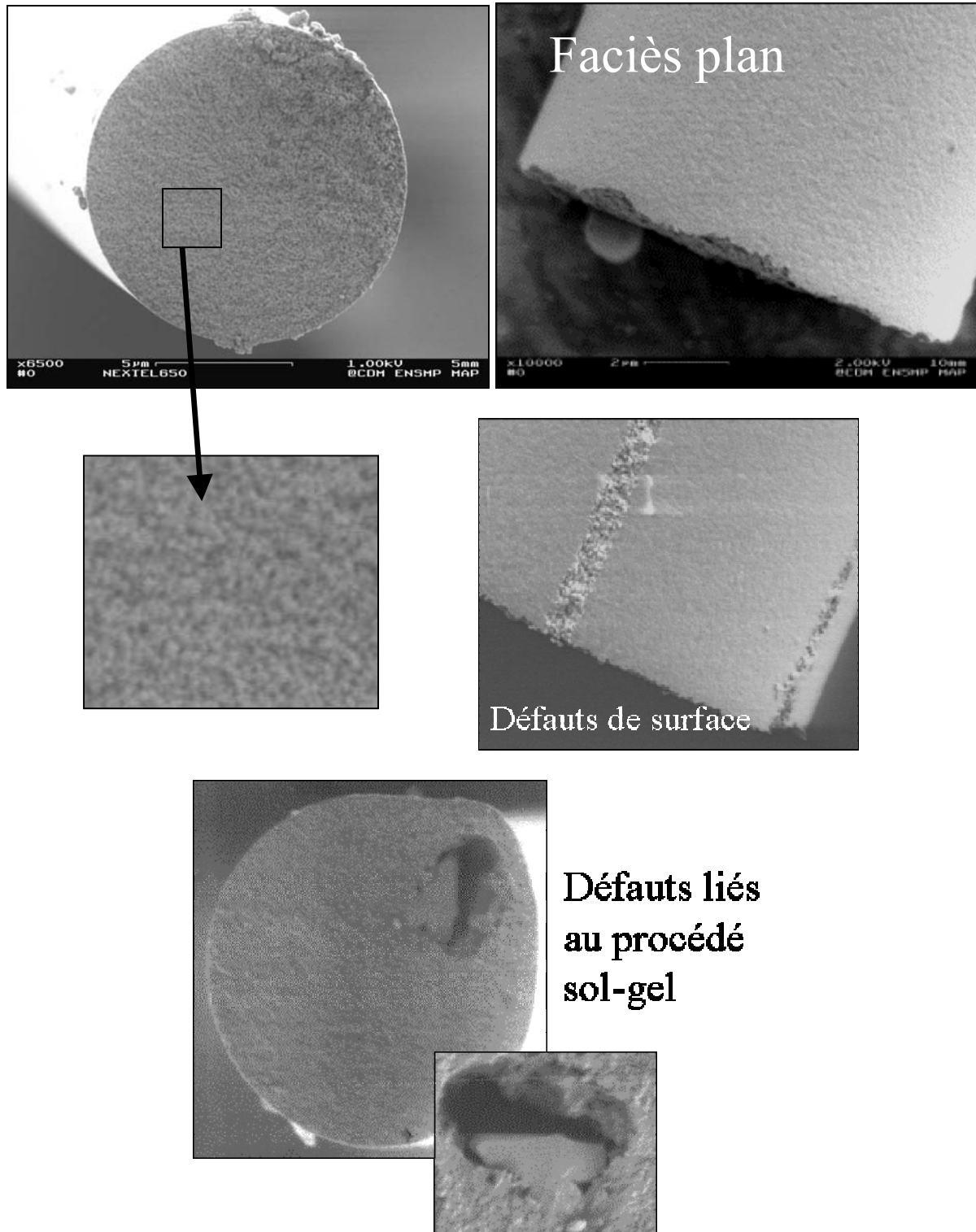
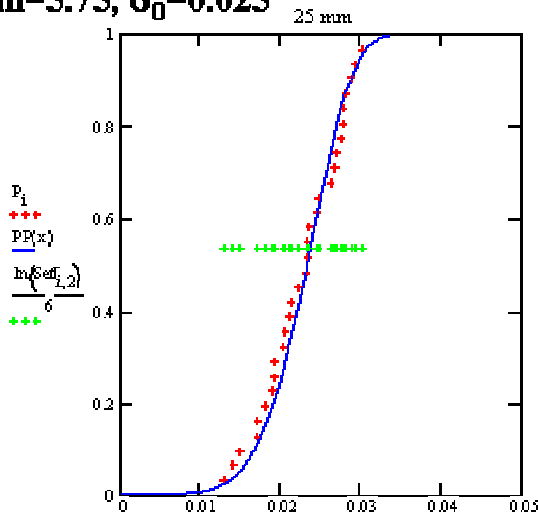


Figure C-10 Faciès de rupture et différents types de défauts présents sur les fibres à température ambiante.

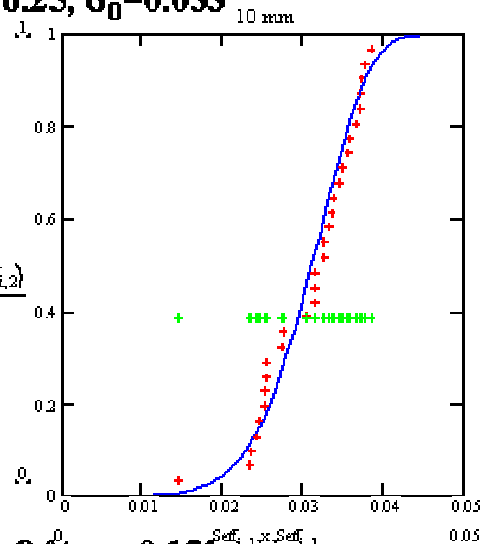
## ANNEXE C5: Statistique de Weibull

### Optimisation de $m$ et $\sigma_0$ pour les différentes longueurs de jauge

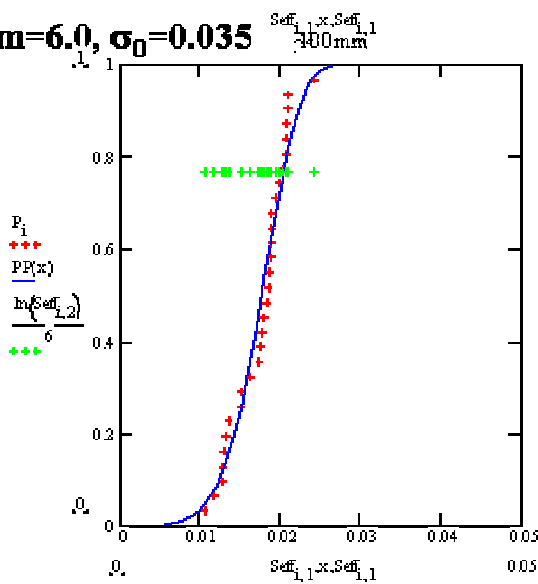
**$m=5.75, \sigma_0=0.025$**



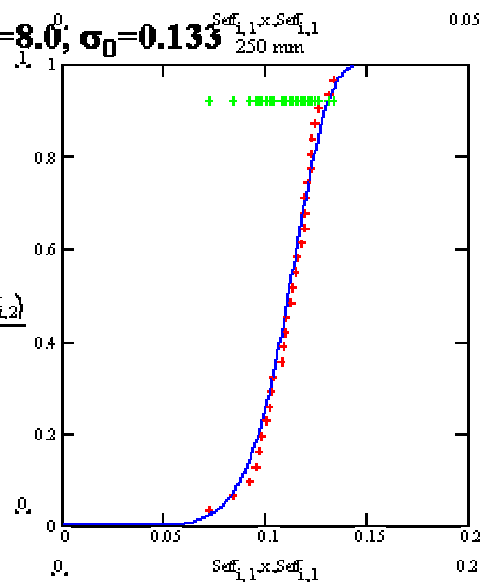
**$m=6.25, \sigma_0=0.033$**



**$m=6.0, \sigma_0=0.035$**



**$m=8.0, \sigma_0=0.133$**



## **ANNEXE C6: Prise en compte du gradient thermique du four pour le calcul du module réel a haute température et des vitesses de déformation.**

Pour tous les calculs, on considère que les propriétés sont constantes sur des intervalles de température de 100°C. La température à l'intérieur de chaque four a été étalonnée à l'aide d'un thermocouple filiforme (cf chapitre B-II). Les résultats de l'étalonnage de chacun des deux fours ont été donnés pour des températures de consigne variant entre 800°C et 1400°C.

En raison de l'existence du gradient thermique à l'intérieur du four, le module d'Young réel dans un intervalle I de 100°C en dessous de la température de consigne Tc est différent du module d'Young apparent E<sub>apparent</sub> calculé en divisant l'allongement total mesuré par la longueur de l'intervalle I. Lors d'un essai de traction à haute température, la fibre de longueur L<sub>tot</sub> s'allonge de ΔL<sub>tot</sub> et subit une déformation ε<sub>tot</sub> pour une force imposée F. La pente de la courbe de traction permet alors de calculer un module apparent E<sub>app</sub>. Les expressions de ε<sub>tot</sub> et E<sub>app</sub> sont les suivantes :

$$\varepsilon_{tot} = \frac{\Delta L_{tot}}{L_{tot}} \text{ et } E_{app} = \frac{\sigma}{\varepsilon_{tot}} = \frac{F \times L_{tot}}{S \times \Delta L_{tot}} \text{ avec } S \text{ la section moyenne de la fibre.}$$

Toutefois, l'allongement total mesuré à la température de consigne T<sub>max</sub> est la somme des allongements subis par la fibre dans les différents paliers de température du four. En effet, on peut écrire que ΔL<sub>tot</sub> = ΔL<sub>amb</sub> + ΔL<sub>800</sub> + ... + ΔL<sub>Tmax</sub>.

L'allongement à une température donnée est donc obtenu par itération, en ôtant l'allongement qui a lieu dans les zones du four de température inférieure à la température de consigne (cet allongement étant déterminé lui-même par les itérations précédentes). On peut alors connaître le module de la fibre à haute température en faisant des essais tous les 100°C à partir de 800°C.

Comme ΔL/L s'écrit :  $\frac{\Delta L}{L} = \varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{F}{SE}$  et parce que l'on considère la force F et la section S de la fibre constantes le long de la fibre, on a pour expression de l'allongement total :

$$\Delta L_{tot} = \frac{F}{S} \left( \frac{L_{amb}}{E_{amb}} + \frac{L_{800}}{E_{800}} + \dots + \frac{L_{max}}{E_{max}} \right)$$

On peut alors écrire :

$$\frac{\Delta L_{tot} \times S}{F} = \sum_{i \leq \max} \frac{L_i}{E_i} + \frac{L_{max}}{E_{max}}$$

ce qui permet d'exprimer la valeur du module d'Young réelle dans la partie la plus chaude pour la fibre testée par :

$$E_{max} = \frac{L_{max}}{\frac{\Delta L_{tot} \times S}{F} - \sum_{i \leq \max} \frac{L_i}{E_i}}$$

## ANNEXE C7: Faciès de rupture obtenus à haute température en traction sur filaments unitaires.

- Facès de rupture à 1000 et 1100°C.

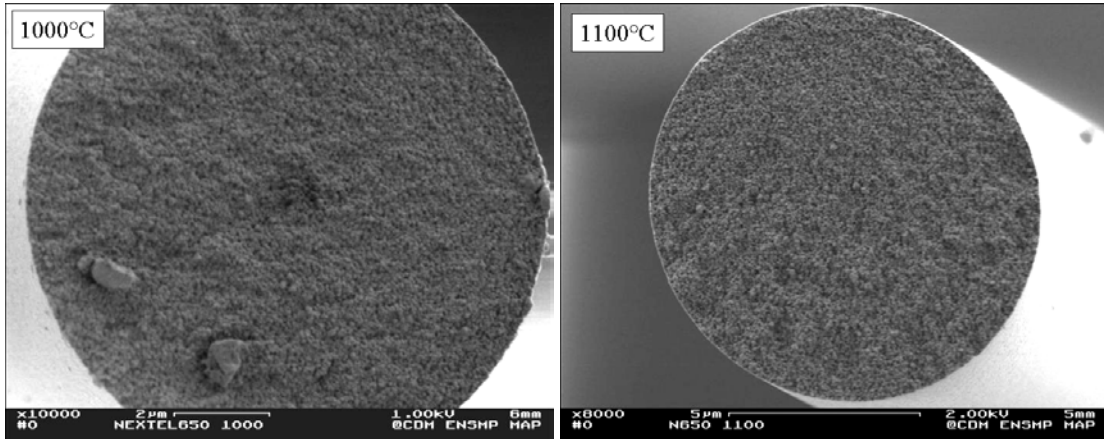


Figure C-11 Facès de rupture obtenus à 1000 et 1100°C.

- Facès de rupture à 1200°C.

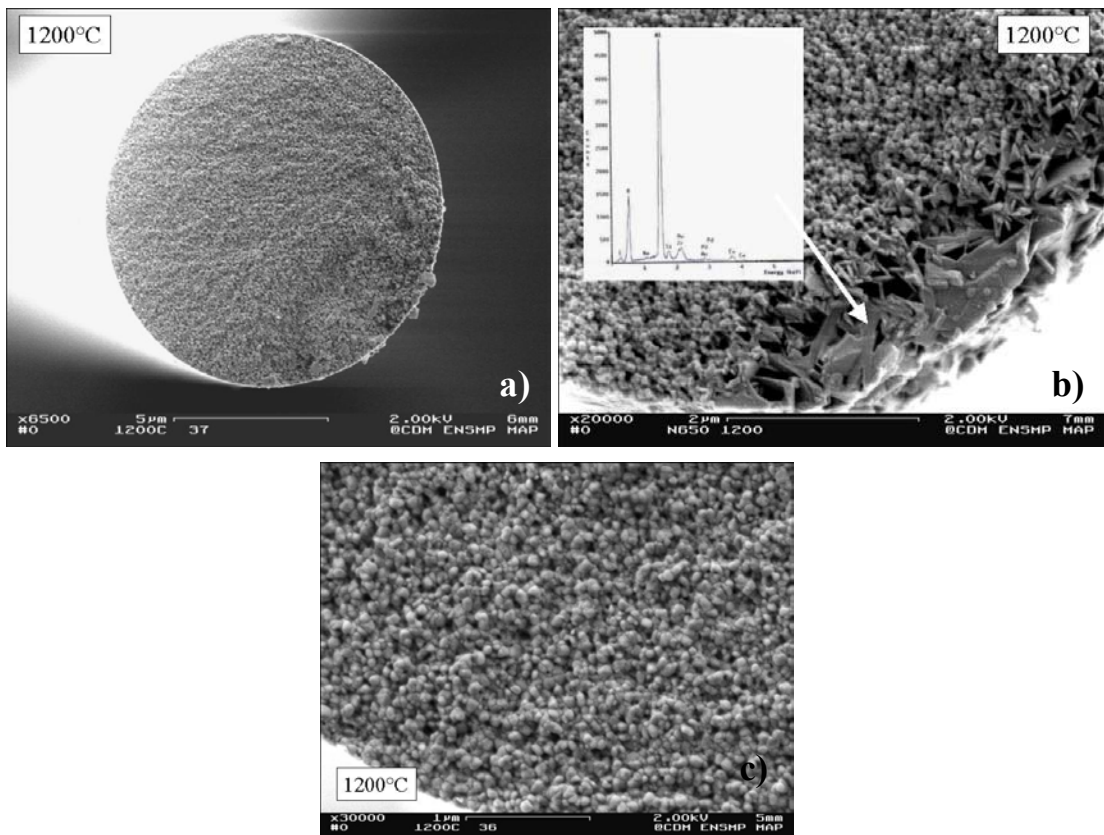


Figure C-12 Facès de rupture obtenus à 1200°C a)Aspect général, b)Croissance anormale de grains, c)Mode de rupture inter-granulaire.

- Faciès de rupture à 1250°C.

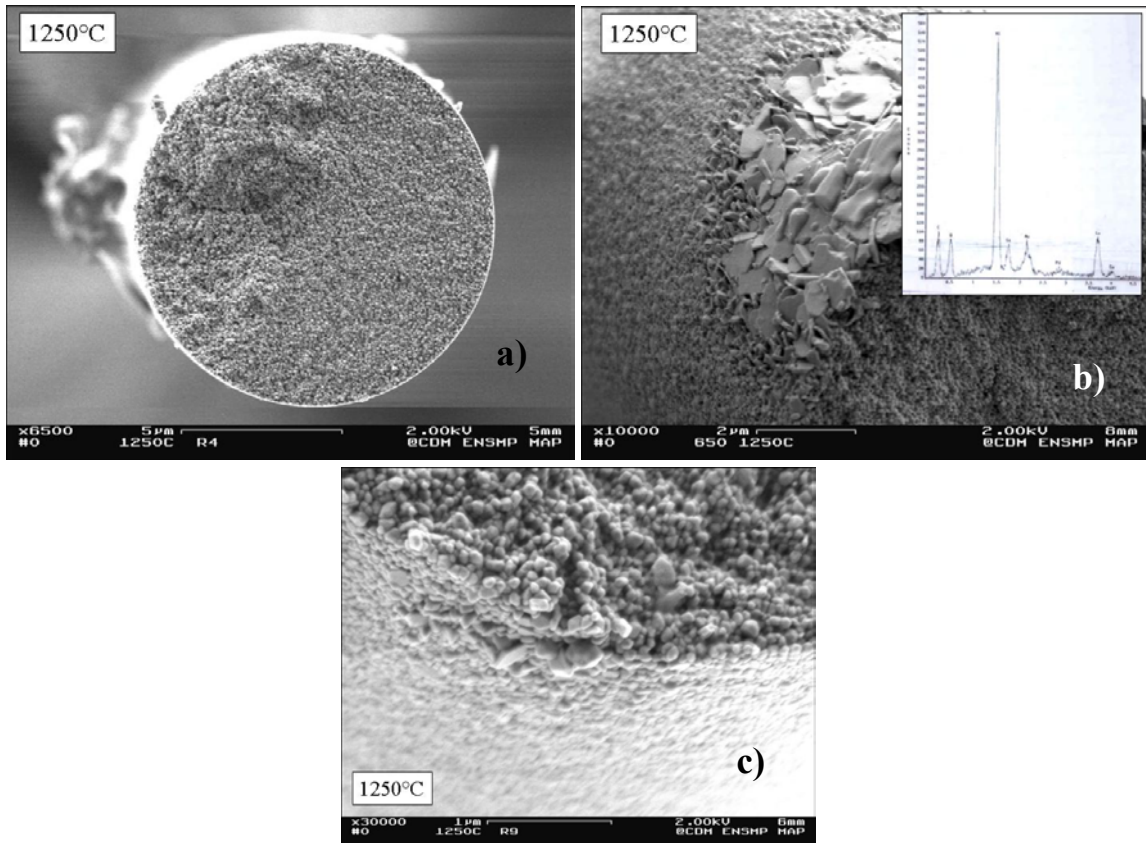
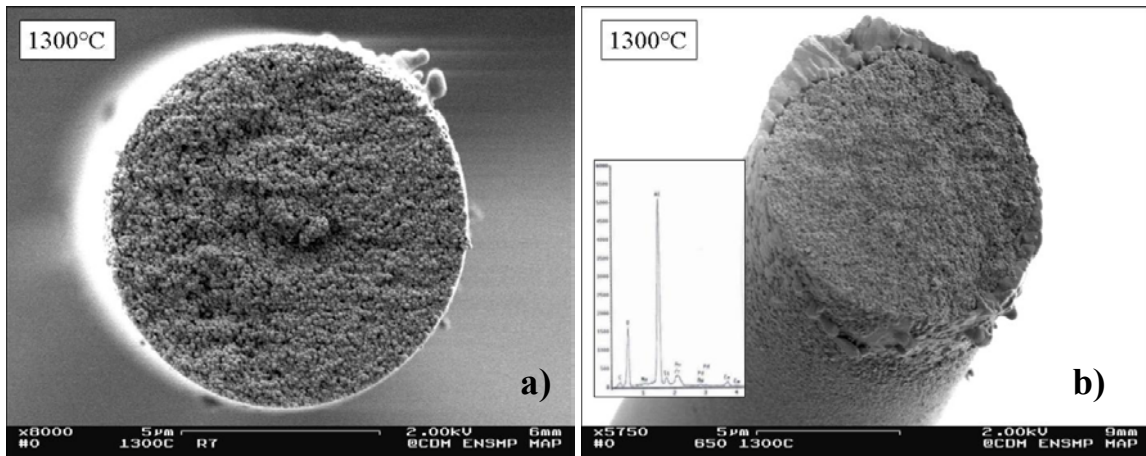


Figure C-13 Faciès de rupture obtenus à 1250°C : a)Aspect général, b)Croissance anormale de grains, c)Mode de rupture inter-granulaire.

- Faciès de rupture à 1300°C.



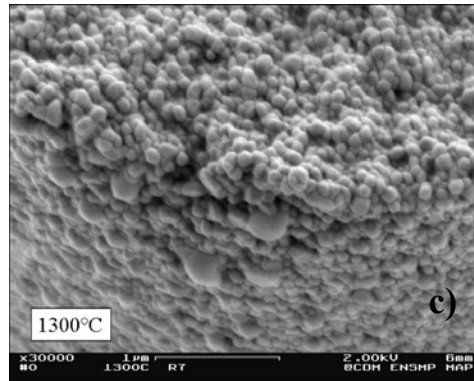


Figure C-14 Faciès de rupture obtenus à 1300°C: a)Aspect général, b)Croissance anormale de grains, c)Mode de rupture inter-granulaire.



**ANNEXE C8: Faciès de rupture obtenus en traction sur filaments unitaires à 1100 et 1200°C lors de l'application d'une pré-contrainte pendant la montée en température du four.**

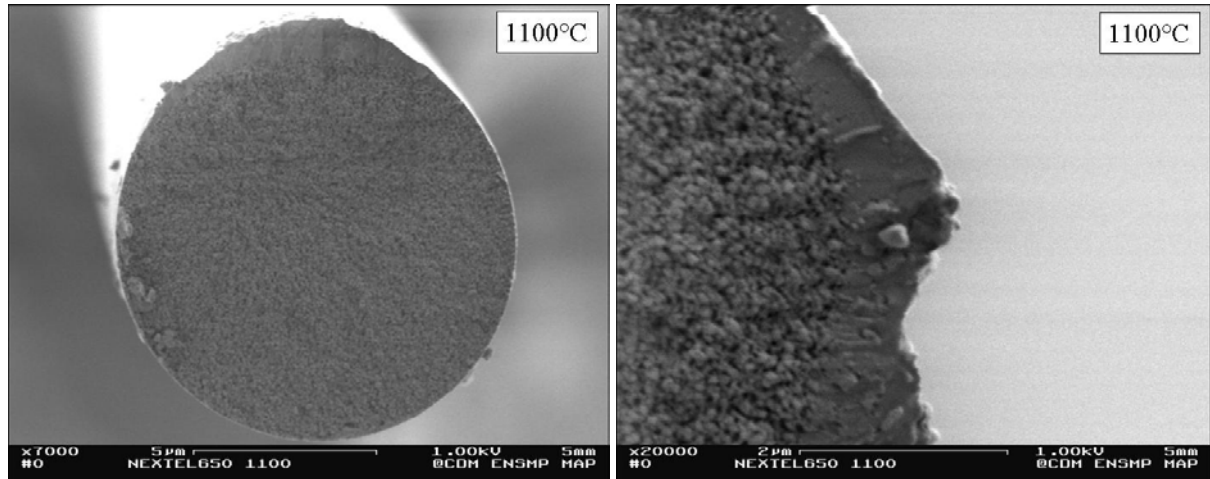


Figure C-15 Faciès de rupture obtenus à 1100°C avec une pré-contrainte.

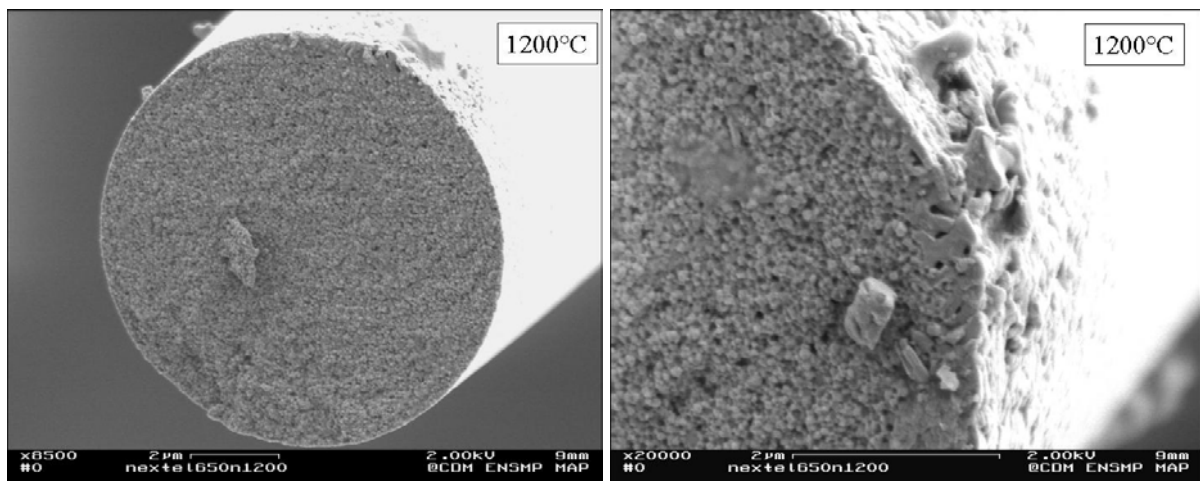


Figure C-16 Faciès de rupture obtenus à 1200°C avec une pré-contrainte.

**ANNEXE C9: Les fibres unitaires après fluage à 1100, 1200 et 1250°C.**

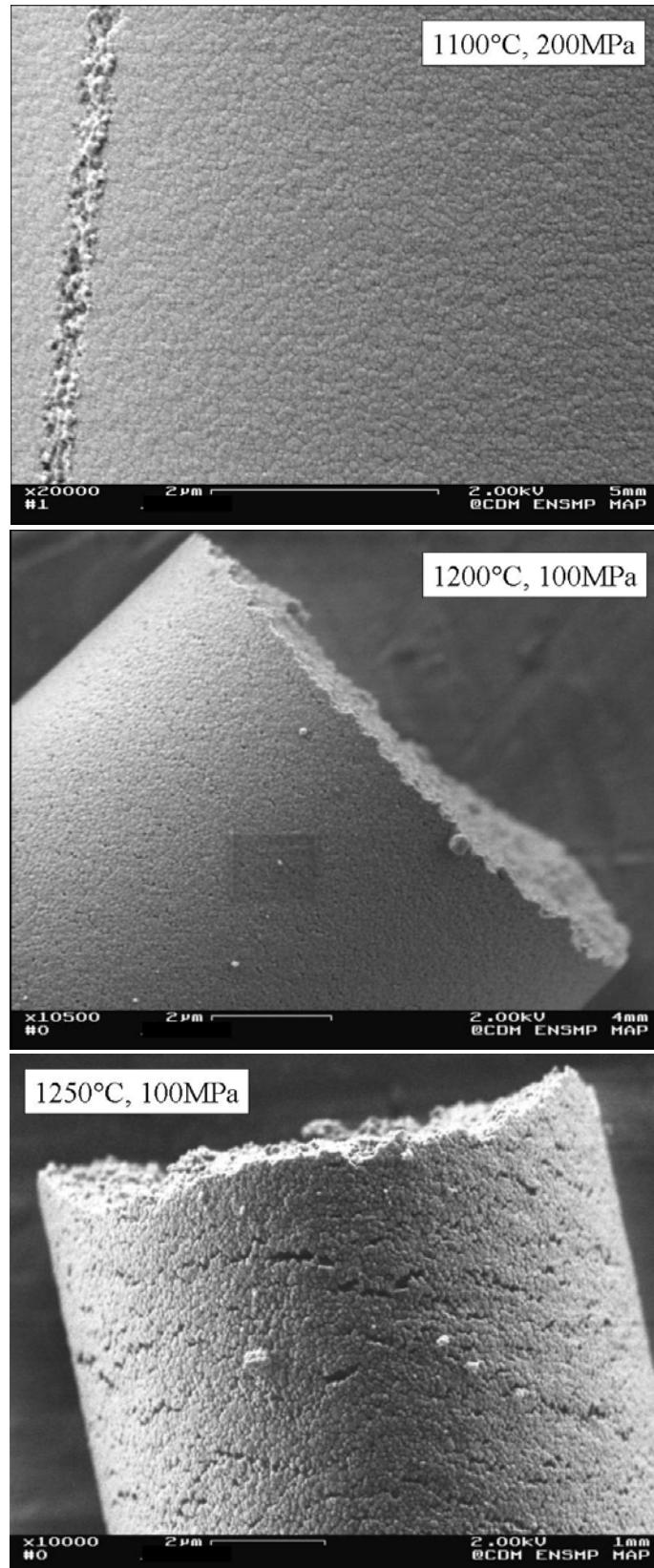
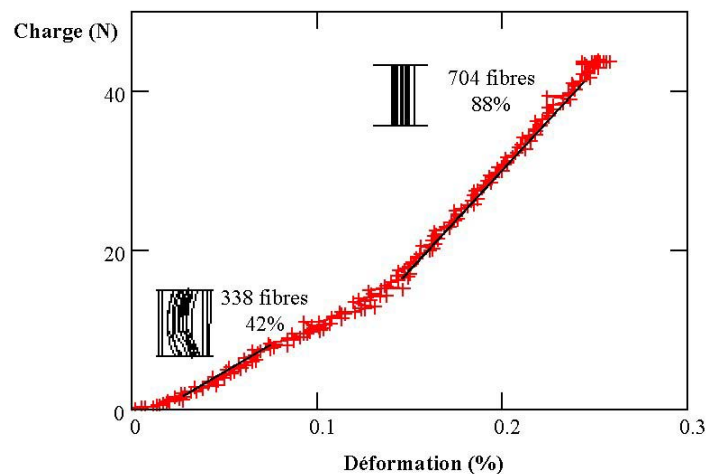


Figure C-17 Observation de la surface et des faciès de rupture des fibres unitaires après fluage.

## ANNEXE C10: Estimation du nombre de fibres dans une mèche.

Les mèches de fibres (800) sont préparées selon le protocole décrit au chapitre B-II-1.2.1. L'estimation à température ambiante du nombre de fibres chargées grâce à un essai de traction, permet en réalité de calculer un nombre moyen de fibres effectivement chargées en début d'essai avant le test de fluage. En effet, dans une mèche même plate, il est fort peu probable que toutes les fibres aient exactement la même longueur. Une fibre très légèrement plus longue/courte que les autres ne sera pas soumise à la même charge imposée à chaque fibre unitaire (charge totale/nombre de fibre dans la mèche). Nous reviendrons sur ce problème dans la discussion du paragraphe V.



**Figure C-18 Aspect d'une courbe de traction sur mèche à température ambiante.**

La Figure C-18 présente l'aspect typique d'une courbe de traction à température ambiante sur une mèche de fibre. La courbe est constituée de quatre parties distinctes : 1) début de la courbe de traction, 2) première partie linéaire 3) changement de pente (diminution), « zone de transition », 4) deuxième partie linéaire. C'est sur la quatrième partie qu'est estimé le nombre de fibres chargées dans la mèche, chiffre qui permet de calculer la charge à appliquer au début des essais de fluage afin d'atteindre la charge appliquée par fibre désirée. On constate qu'entre les deux parties linéaires principales, le nombre de fibres chargées est un peu plus que doublé. La partie de « transition » peut être interprétée comme le moment où les fibres les plus courtes se rompent (244 fibres ie 30% des fibres précédemment chargées sont rompues). La dernière partie de la courbe correspond à la fois à son début au chargement de nouvelles fibres et à la répartition de la charge précédente sur les fibres déjà chargées. Lors qu'on est dans la partie linéaire de cette zone, toutes les fibres pouvant être chargées dans la mèches le sont et on peut à partir de la pente de cette partie connaissant le module d'Young à température ambiante, estimer ce nombre en se basant sur des calculs prenant en compte la

complaisance du système. Soit  $C_{\text{totale}}$  la complaisance de l'ensemble (système + mèches):  $C_{\text{totale}} = C_{\text{mèche}} + C_{\text{système}}$ . Soient  $\Delta L_{\text{total}}$  l'allongement total mesuré par le capteur et  $F$  la force imposée, alors :

$$C_{\text{totale}} = \Delta L_{\text{totale}} / F = \Delta l_{\text{mèche}} / F + \Delta l_{\text{système}} / F$$

Si  $L_0$  la longueur de jauge de la mèche contenant  $N$  fibres, on peut écrire la déformation de la mèche comme :

$$\Delta l_{\text{mèche}} / L_0 = \varepsilon_{\text{mèche}} = \sigma_{\text{mèche}} / E_{\text{mèche}} = \frac{1}{E_f} \frac{F}{NS_f}$$

avec  $E_{\text{mèche}} = E_{\text{fibre}} = E_f$  et la surface de la mèche  $S_m = N S_f$  (surface d'une fibre). Finalement, on obtient :

$$\Delta L / F = \frac{L_0}{D^2} \frac{4}{\pi N E_f} + \frac{\Delta L_{\text{système}}}{F}$$

Connaissant  $E_f = 370$  GPa, on peut en déduire le nombre moyen  $N$  de fibres dans une mèche. Avant chaque essai de fluage sur mèches, la mèche est chargée à température ambiante, ce qui permet de calculer à partir de la pente  $\Delta L/F$  corrigée de la complaisance du système  $C_{\text{système}}$ , le nombre exact  $N$  de fibres sollicitées dans la mèche.

## ANNEXE C11: Les mèches après fluage pour des températures variant de 1100 à 1300°C.

- Observation de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1100°C.

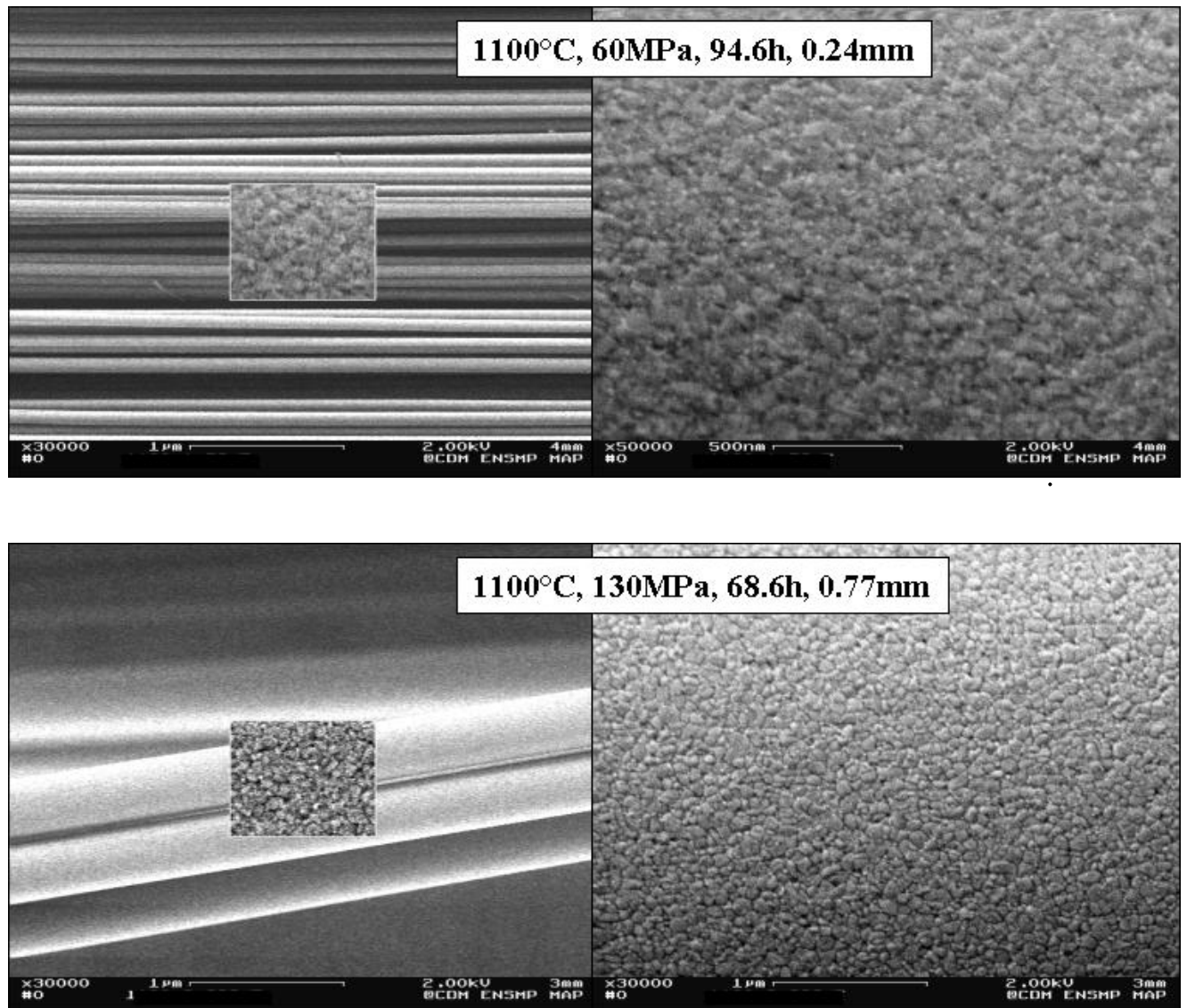


Figure C-19 Photographies de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1100°C (60 et 130MPa par fibre).

- Observation de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1200°C.

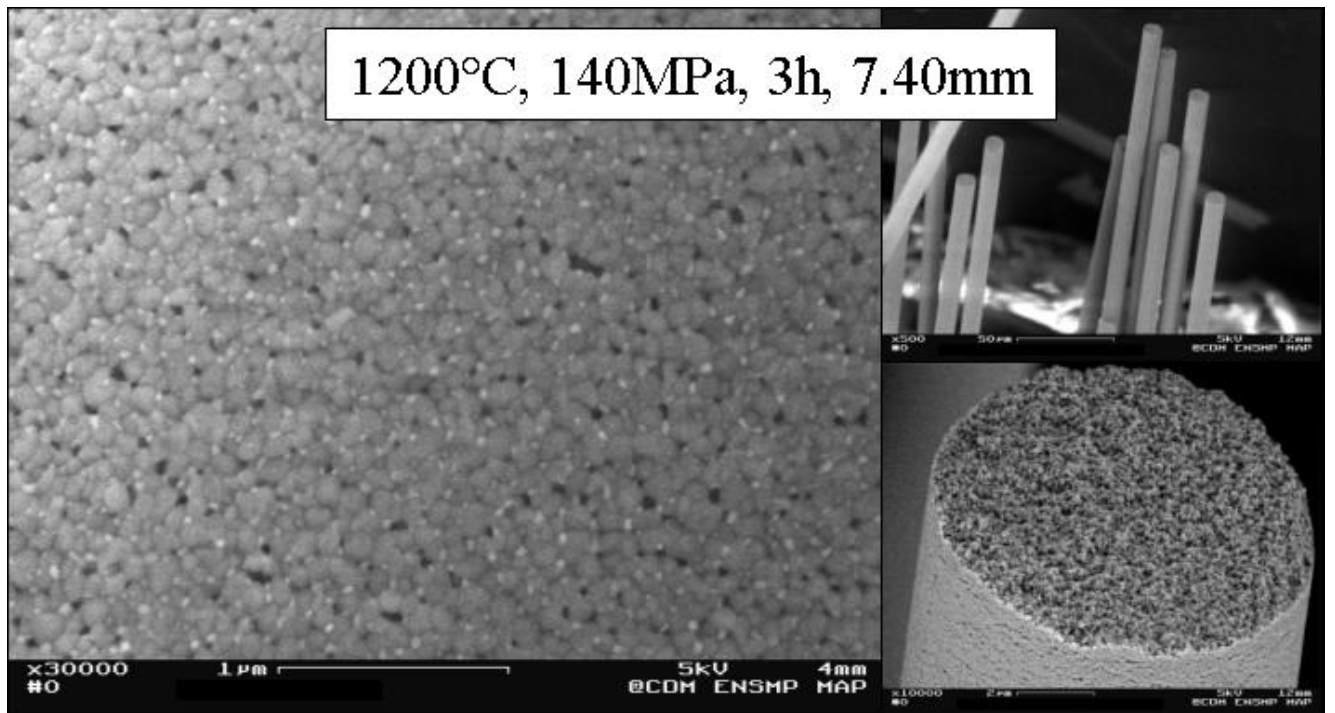
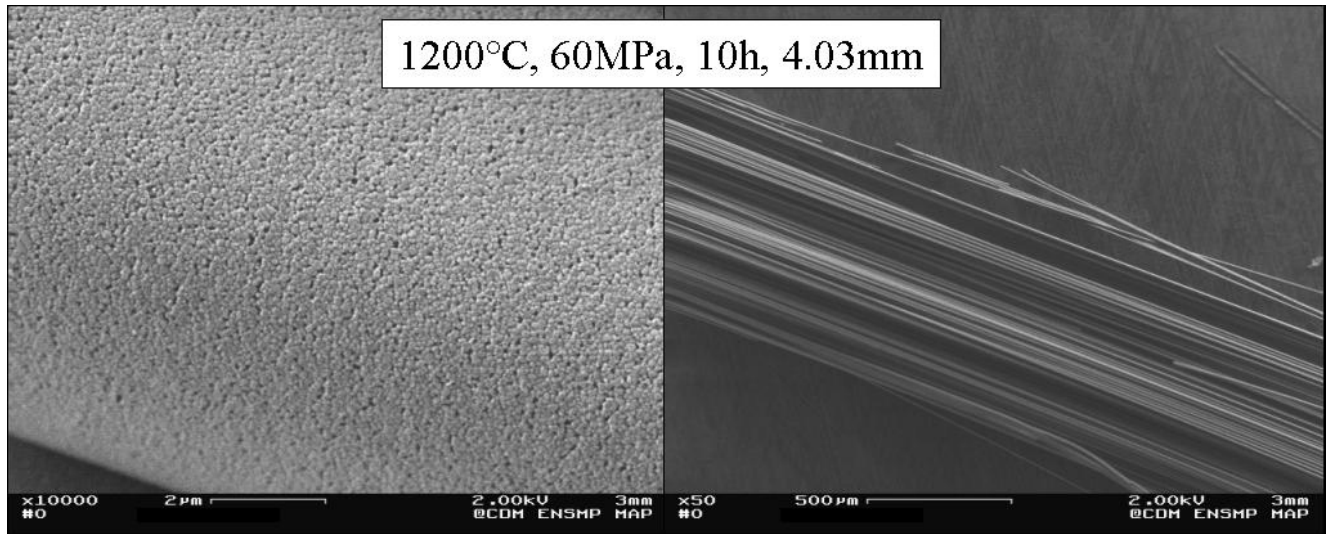


Figure C-20 Photographies de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1200°C (60 et 140MPa par fibre).

- Observation de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1250°C.

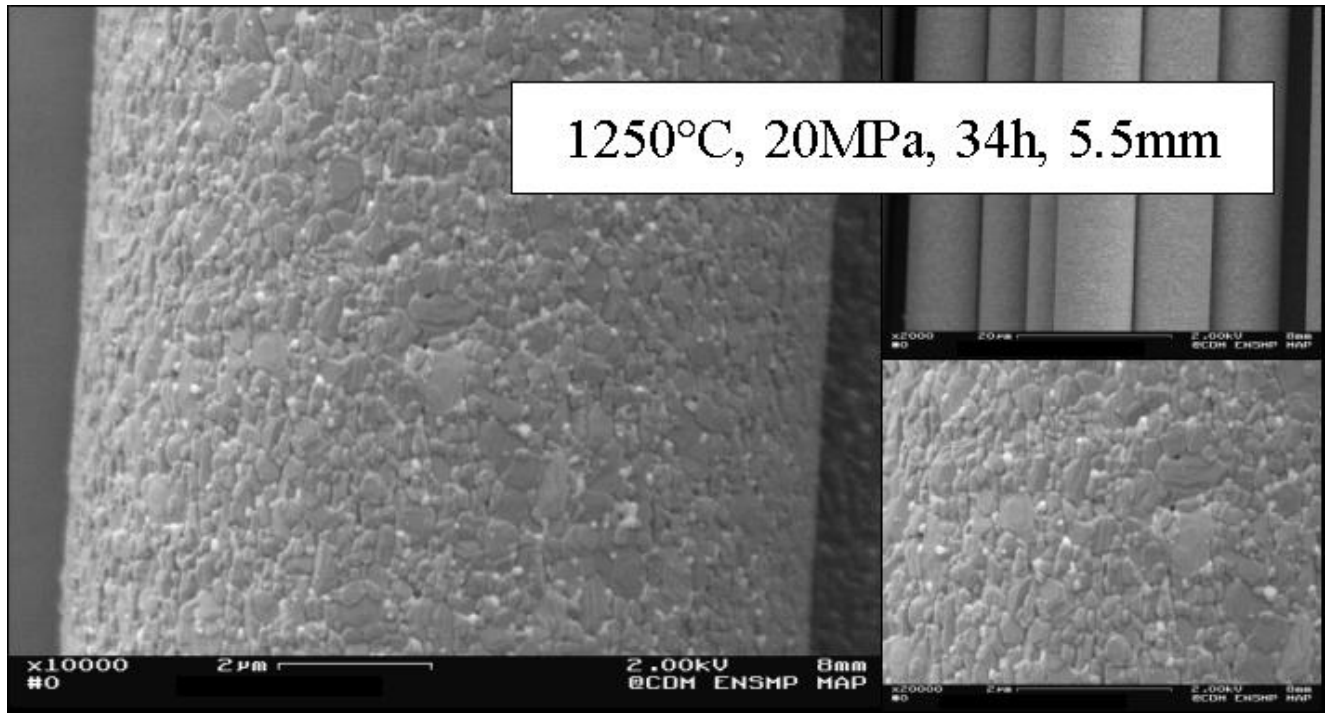


Figure C-21 Photographies de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1250°C (20 et 60MPa par fibre).

- Observation de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1300°C.

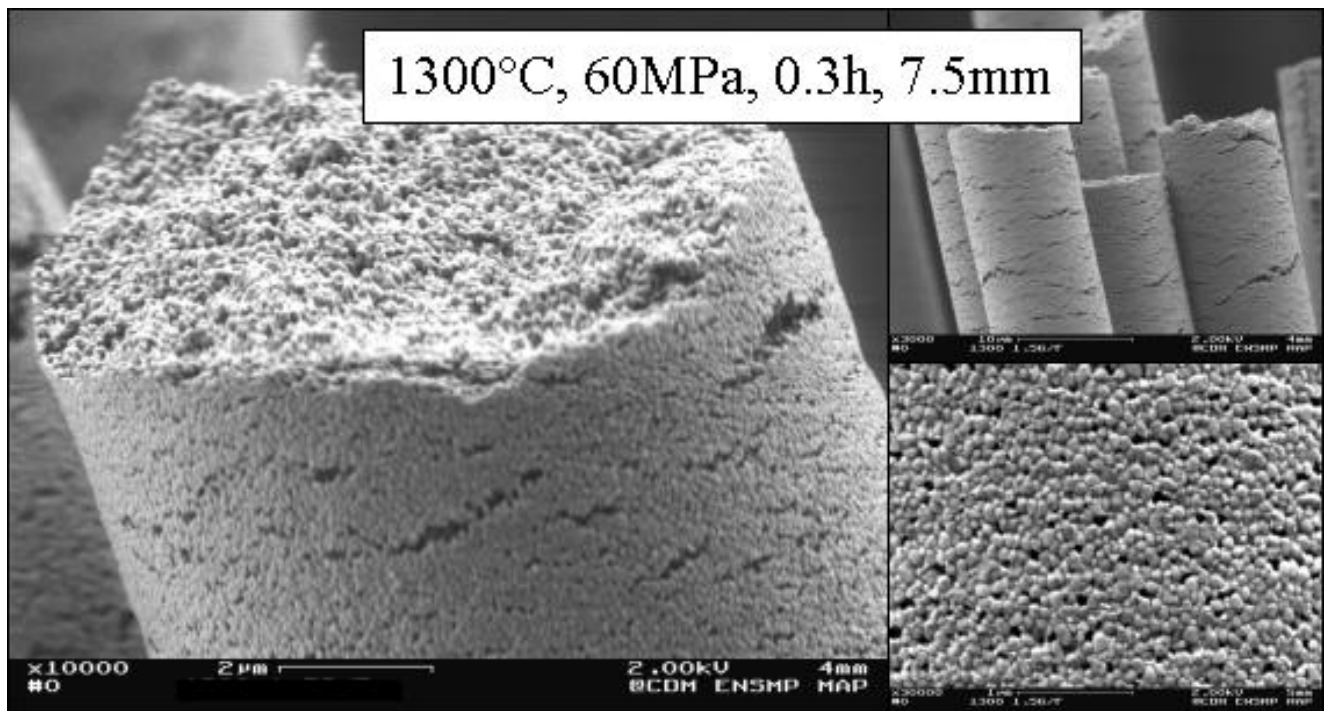
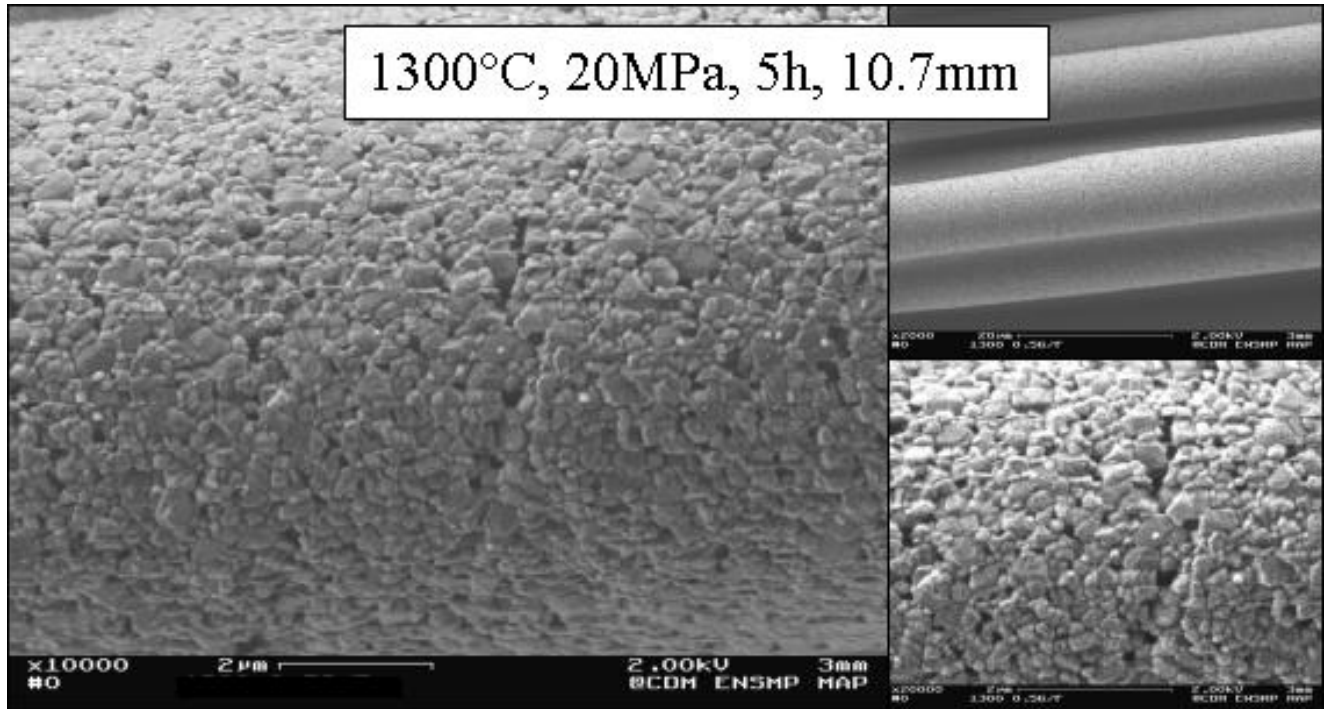


Figure C-22 Photographies de la surface des fibres d'une mèche après fluage à 1300°C (20 et 60MPa par fibre).



## **ANNEXE C12: Microstructure des mèches après fluage pour des températures variant de 1100 à 1300°C.**

- **Observation de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1100°C.**

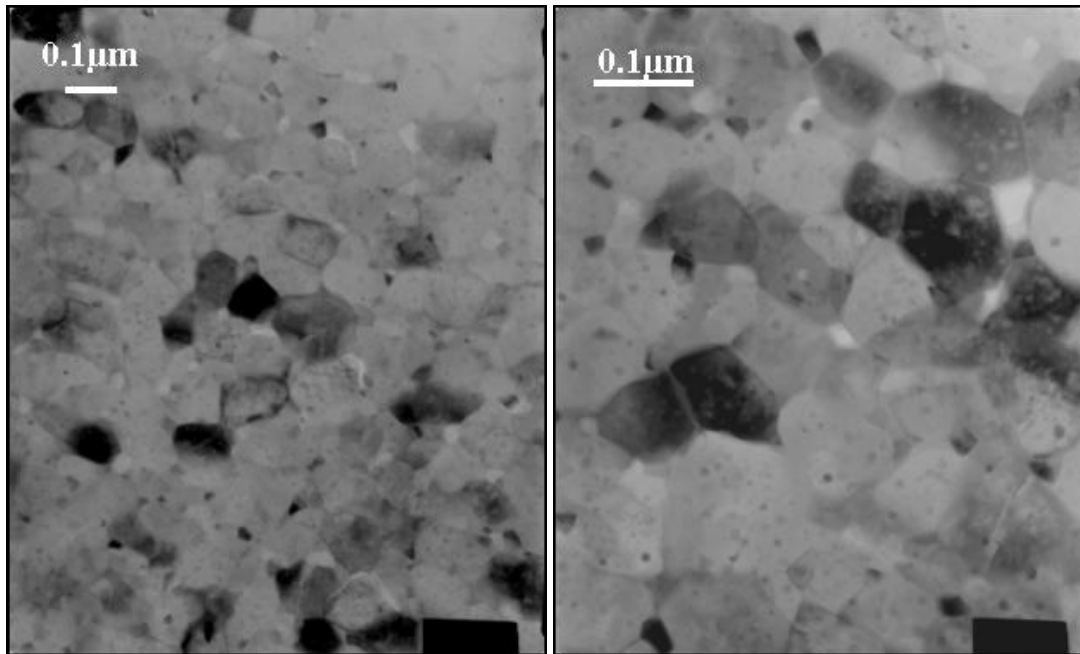


Figure C-23 Photographies de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1100°C (40MPa par fibre, 148h).

- **Observation de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1200°C.**

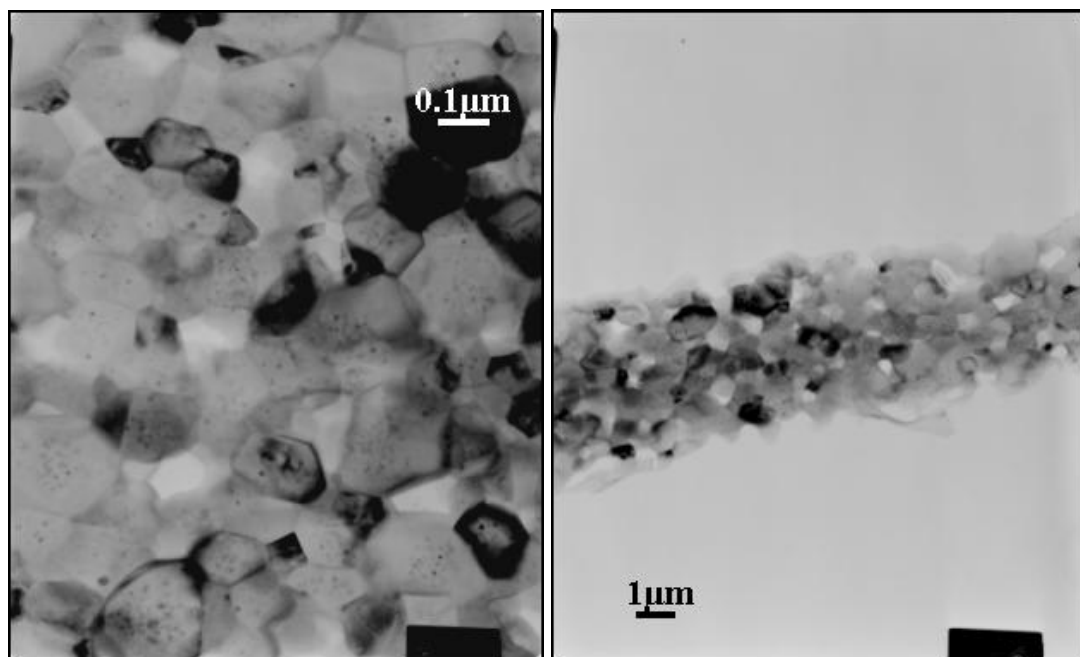


Figure C-24 Photographies de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1200°C (60MPa par fibre, 10h).

- Observation de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1250°C.

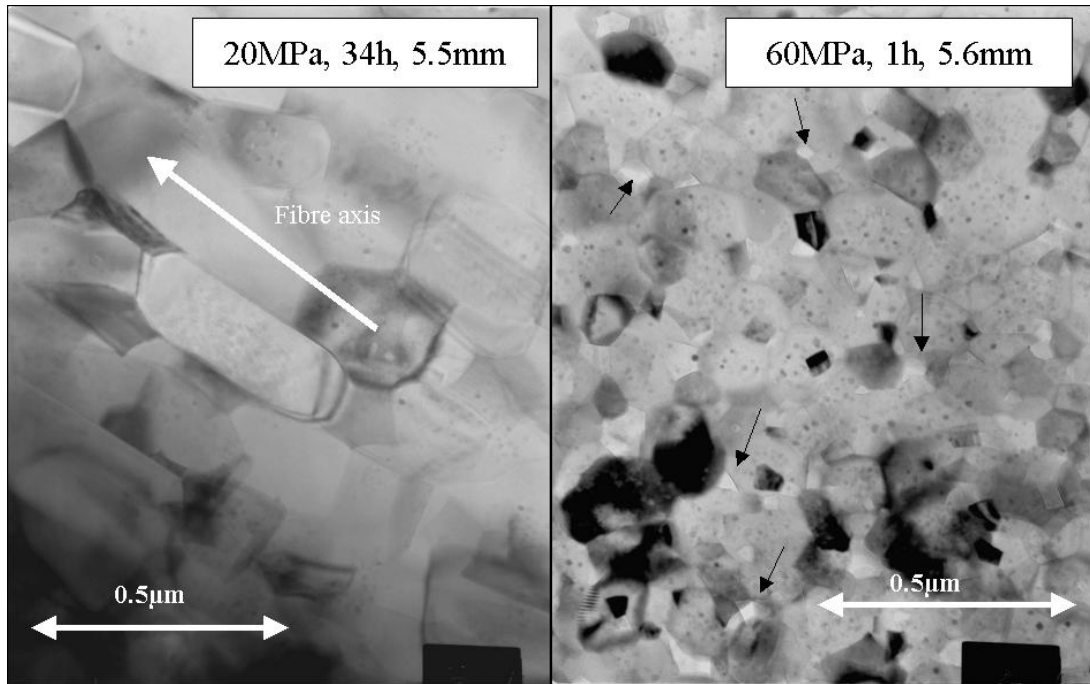


Figure C-25 Photographies de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1250°C (20MPa par fibre, 34h et 60MPa par fibre, 1h).

- Observation de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1300°C.

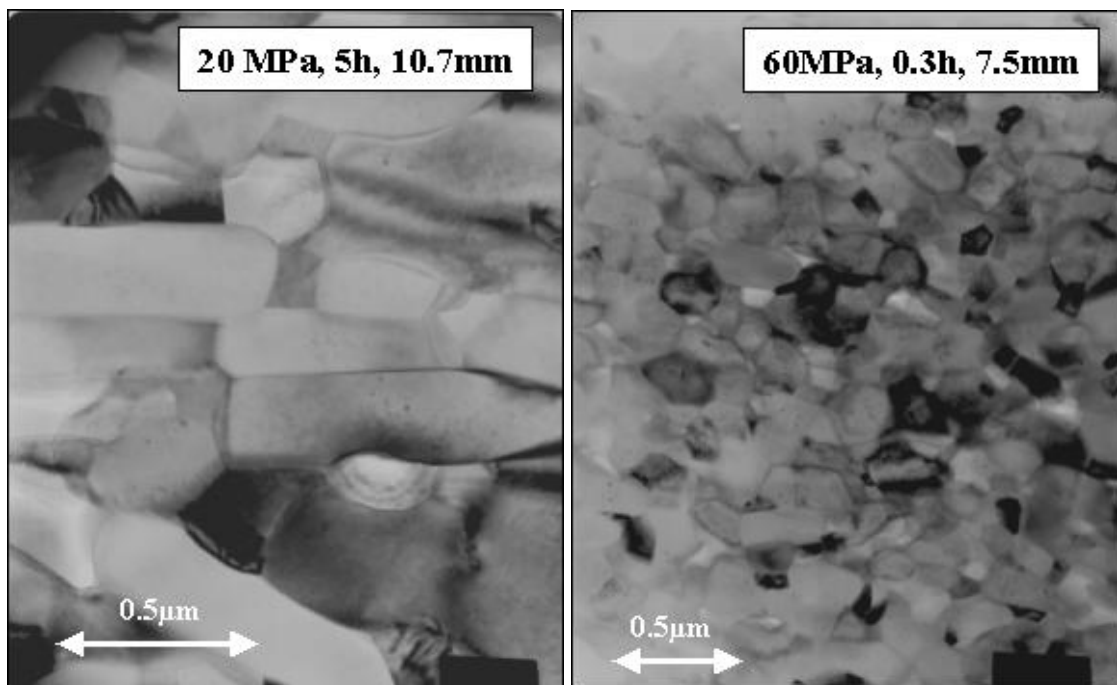


Figure C-26 Photographies de la microstructure des fibres d'une mèche après fluage à 1300°C (20MPa par fibre, 34h et 60MPa par fibre, 1h).

## ANNEXE C13: Spectres EDX obtenus sur les fibres après fluage.

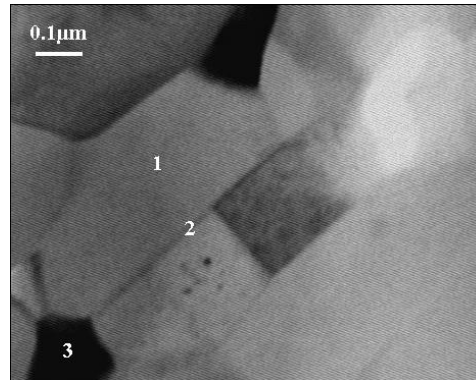
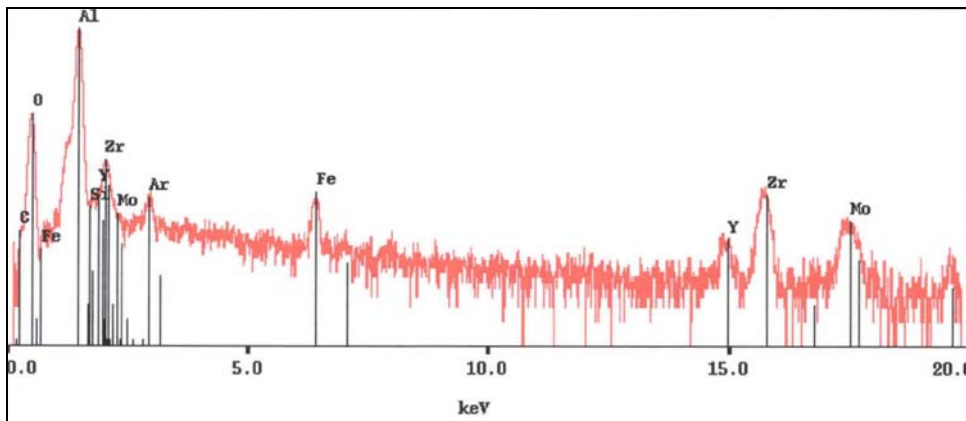
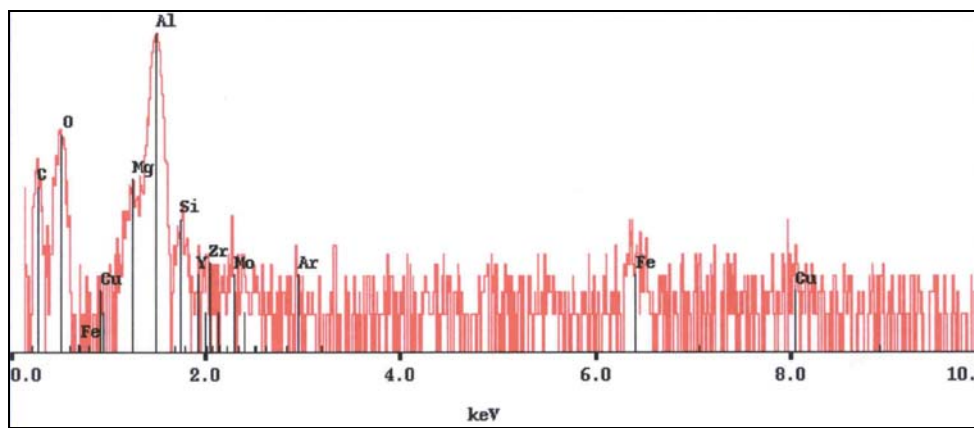


Figure C-27 Zone d'analyse EDX pour une fibre après fluage (1250°C, 20MPa).

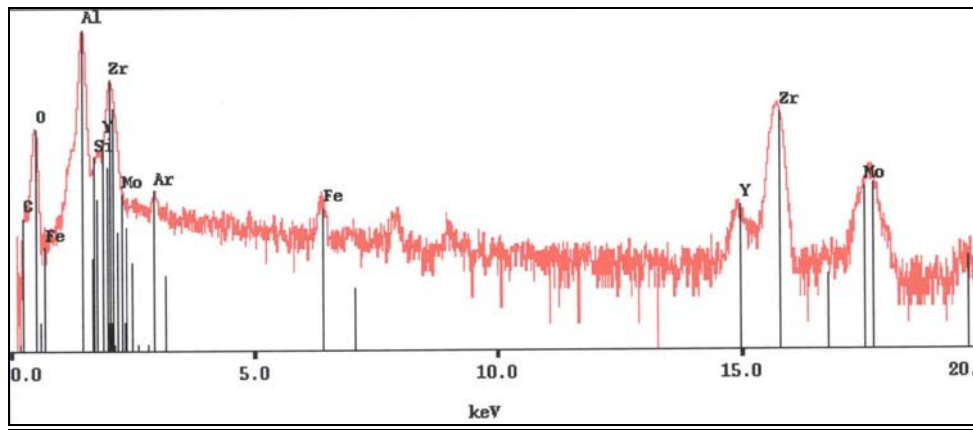
### Grain d'alumine-α (1)



### Interface entre deux grains d'alumine-α (2)



**Grain de zircon en inter-granulaire (3)**



**ANNEXE C14: Les différents types d'endommagement notés sur les fibres d'une mèche après fluage à 1200°C (60MPa par fibre, 10h).**

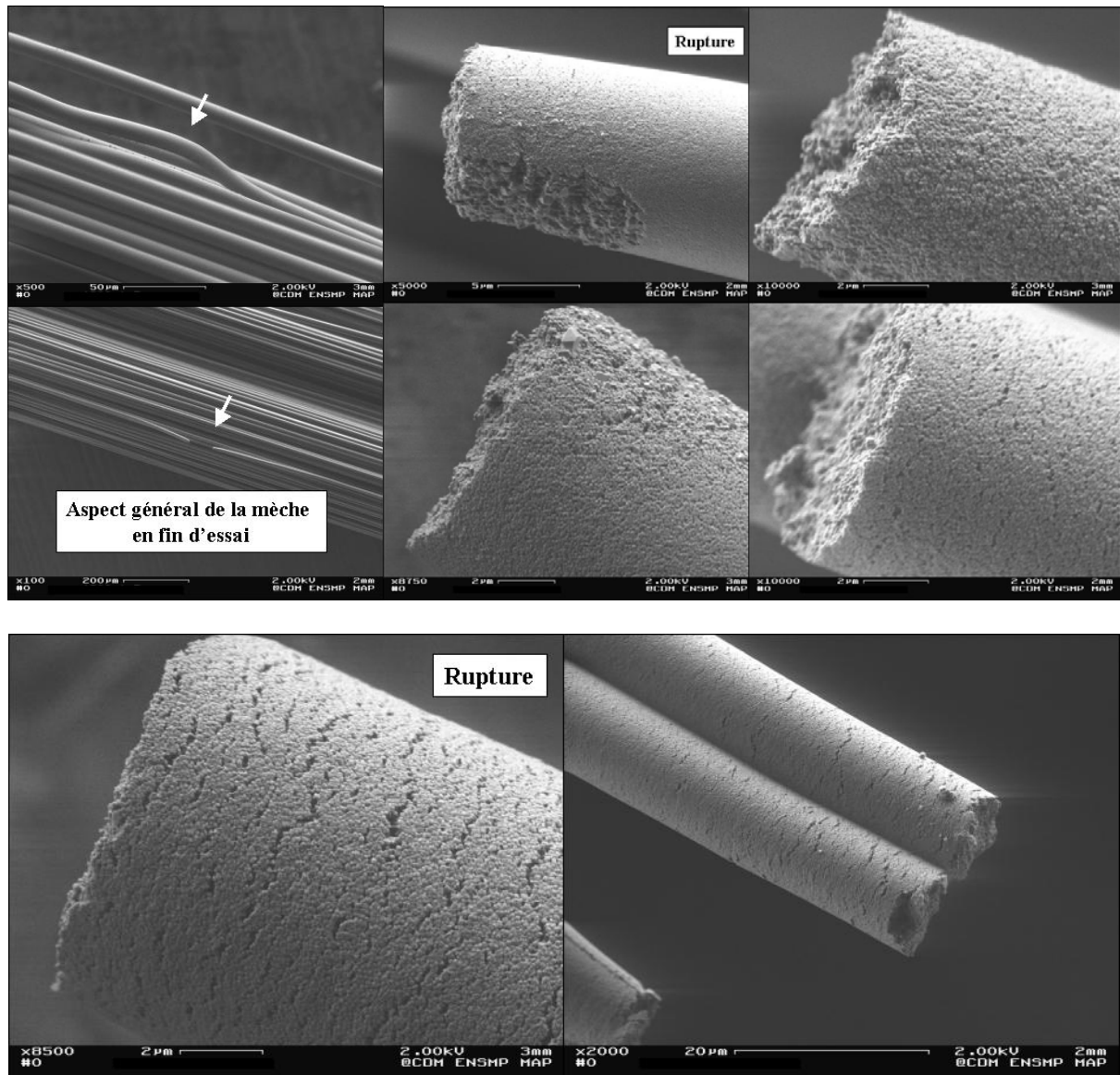


Figure C-28 Photographies des différents types de ruptures notées sur les fibres au sein d'une mèche après fluage à 1200°C (60MPa par fibre, 10h).

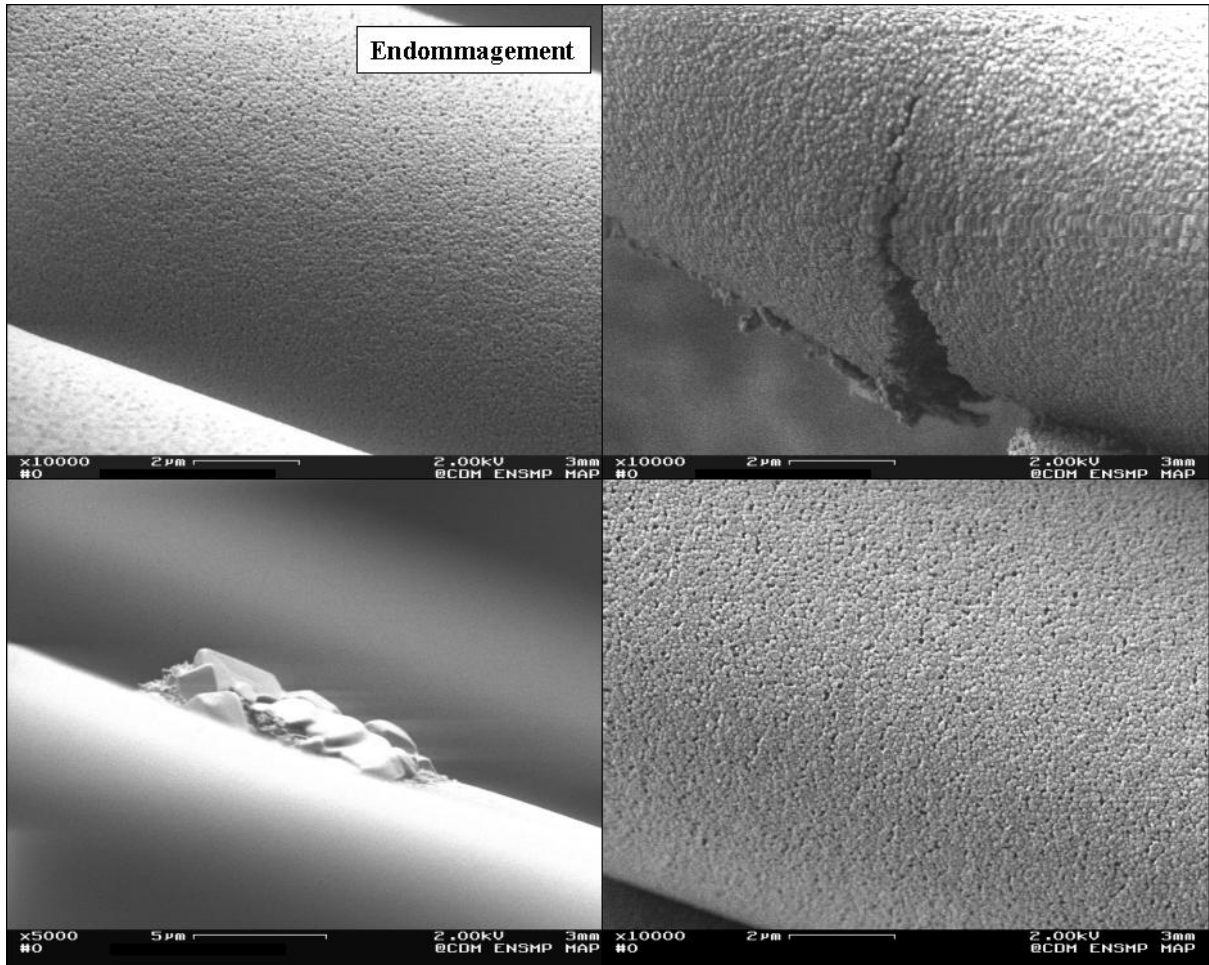


Figure C-29 Photographies des différents types d'endommagements notés sur les fibres au sein d'une mèche après fluage à 1200°C (60MPa par fibre, 10h).

## ANNEXE C15: Modélisation du comportement en fluage d'une bi-fibre.

Modéliser le comportement en fluage d'une bi-fibre pour laquelle chaque fibre à une longueur différente (i.e. contrainte initialement appliquée différente d'une fibre à l'autre [PHO, 73]), revient à chercher l'effet sur les valeurs des taux de fluage estimées d'une distribution initiale de contrainte au sein d'une mèche avant le début des tests de fluage.

On considère que la déformation d'une fibre, est la somme de 2 termes, le premier correspondant à la déformation élastique et le second à la déformation viscoplastique. On écrit le taux de déformation sous la forme :

$$\dot{\varepsilon}_{\text{tot}} = \frac{\dot{\sigma}}{E} + \dot{\varepsilon}_v$$

or pendant un essai de fluage  $\dot{\sigma}$  est nul, la déformation totale mesurée a alors l'expression suivante :

$$\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{élastique}} + \left\langle \frac{\sigma - \sigma_s}{K} \right\rangle^n . t$$

avec  $t$  le temps,  $\sigma_s$  la contrainte seuil,  $n$  l'exposant de contrainte et  $K$  une constante.

Si on considère que la fibre 1 est la plus courte, pour un déplacement donné de la machine, la contrainte subie par cette fibre sera supérieure à celle vue par l'autre ( $\sigma_1 > \sigma_2$ ), c'est pourquoi on introduit le paramètre  $\alpha$  ( $0 \leq \alpha \leq 0.5$ ) d'où  $\sigma_1 = \sigma(1-\alpha)$  et  $\sigma_2 = \alpha.\sigma$  avec  $\sigma$  la valeur de la contrainte à appliquer uniformément sur la mèche ( $\sigma_{\text{consigne machine}} = \sigma$ ).

Imaginons le cas extrême où en début d'essai de fluage seule la fibre la plus courte est chargée ( $\sigma_1 = \sigma$  et  $\alpha = 0$ ) alors la déformation totale mesurée correspond à la déformation subie par la fibre 1 sous une charge de  $\sigma$  :

$$\varepsilon_2 = 0 \text{ et } \varepsilon_1 = \varepsilon_{1\text{élastique}} + \left\langle \frac{\sigma - \sigma_s}{K} \right\rangle^n . t$$

Lorsque la fibre 2 va commencer à se déformer, elle va dans un premier temps le faire de manière élastique ( $\alpha$  tel que  $\alpha.\sigma - \sigma_s \leq 0$ ). Puis  $\alpha$  va continuer à augmenter ce qui expérimentalement correspond à un transfert de charge de la fibre 1 à la fibre 2 et se traduit sur les courbes temps-déformation par une diminution de la pente car  $\dot{\varepsilon}_{\text{tot}}$  diminue. Lorsque  $\alpha.\sigma - \sigma_s$  devient positif, les déformations subies par chaque fibre, ont pour expression respective:

$$\varepsilon_1 = \frac{(1-\alpha)\sigma}{E} + \left\langle \frac{(1-\alpha).\sigma - \sigma_s}{K} \right\rangle^n . t \text{ et } \varepsilon_2 = \frac{\alpha.\sigma}{E} + \left\langle \frac{\alpha.\sigma - \sigma_s}{K} \right\rangle^n . t$$

Lorsque l'on arrive au cas limite où  $\alpha$  vaut 0.5, on est dans le régime transitoire pour lequel les taux de fluage des fibres sont égaux.

On a considéré un cas critique mais l'existence d'un régime transitoire est vérifiée aussi pour un début de fluage avec chacune des fibres chargée de manière différente.

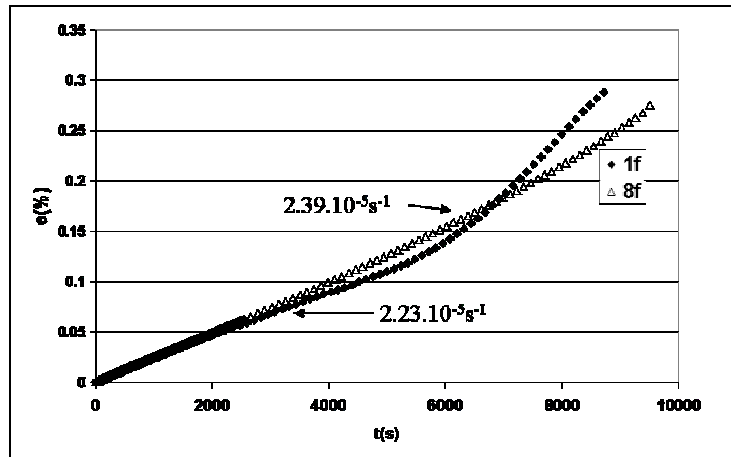
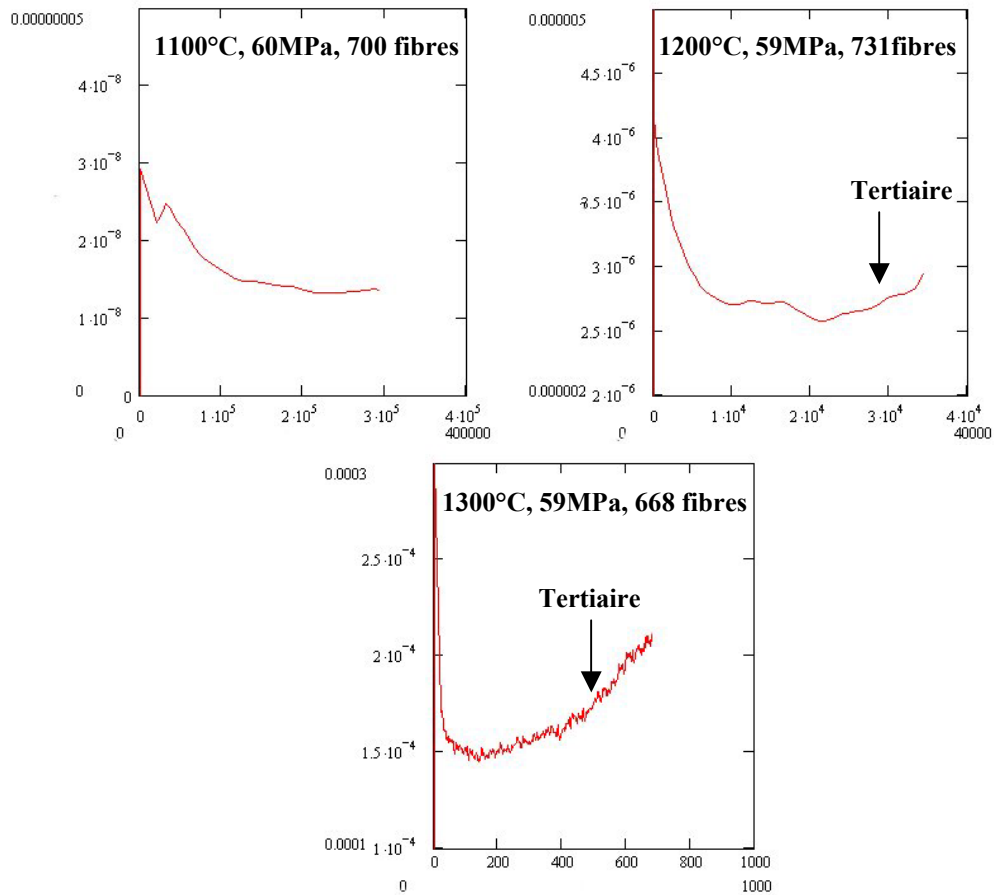


Figure C-30 Comparaison des courbes temps-déformation (1250°C, 1g par fibre) pour 1 et 8 fibres.



**ANNEXE C16: Comportement de la dérivée des courbes temps-déformation pour des mèches fluant sous 60MPa à 1100, 1200 et 1300°C.**



# **CHAPITRE D**

<b>I. Les structures lamellaires alumine/zircone.</b>	<b>3</b>
<b>1. Le modèle de Kelly.</b>	<b>3</b>
<b>2. La déflexion des fissures.</b>	<b>4</b>
2.1. Déflexion des fissures par une interface faible (CMC).	4
2.2. Déflexion des fissures par l'existence de contraintes internes (Multi-couches).	5
2.3. Dans les matériaux eutectiques	7
<b>3. Comportement à haute température.</b>	<b>9</b>
3.1. Les matériaux multicouches	9
3.2. Les matériaux eutectiques	10
<b>II. Présentation des matériaux de l'étude.</b>	<b>11</b>
<b>1. L'extrusion de pâtes.</b>	<b>13</b>
1.1. L'extrusion de pâtes à base de poudres	13
1.1.1. Présentation des matériaux sources	13
1.1.2. L'extrusion des gels.	14
1.1.3. Le traitement thermique avant frittage.	15
1.1.4. Le passage à une céramique.	16
1.2. L'extrusion de sol-gels	16
1.2.1. Présentation des sols-gels utilisés	16
1.2.1.1. Préparation du sol précurseur d'alumine- $\alpha$ .	16
1.2.1.2. Préparation du sol de zircone.	17
1.2.1.3. Passage aux sol-gels.	17
1.2.2. L'extrusion des sol-gels.	17
1.2.3. Passage à une céramique.	19
<b>2. Etude de la microstructure des mono-filaments.</b>	<b>19</b>
2.1. Les mono-filaments à base de poudres	19
2.1.1. Les filaments d'alumine- $\alpha$ .	20
2.1.2. Les filaments de zircone.	21
2.2. Les mono-filaments à base de sols.	22
2.2.1. Les filaments d'alumine- $\alpha$ .	22
2.2.2. Les filaments de zircone.	24
2.2.3. Etude des interfaces.	26
2.2.4. Discussion.	28
<b>3. Propriétés mécaniques à température ambiante.</b>	<b>31</b>
3.1. Les mono-filaments à base de poudres.	31
3.1.1. Les résultats de flexion 3-points.	31
3.1.2. Discussion.	32
3.2. Les mono-filaments à base de sols.	33
3.2.1. Le test brésilien.	34
3.2.2. Comparaison des résultats entre le test brésilien et le test de flexion 3-points.	35
<b>4. Propriétés mécaniques à haute température.</b>	<b>38</b>
4.1. Les mono-filaments à base de poudres.	38
4.2. Les mono-filaments à base de sols.	39
4.2.1. Evolution de la contrainte à la rupture à haute température.	40
4.2.2. Etude des faciès de rupture et de la microstructure des mono-filaments.	40
4.2.3. Le comportement en fluage des mono-filaments.	42
<b>III. Les matériaux co-extrudés.</b>	<b>45</b>
<b>1. La co-extrusion.</b>	<b>46</b>
1.1. Les filaments à base de poudres.	46
1.1.1. Première tentative.	46

1.1.2. Les filaments co-extrudés.	47
1.2. Les filaments à base de sol-gels.	51
1.2.1. Premières tentatives.	52
1.2.2. Les matériaux co-extrudés à base de sol-gels.	54
1.2.3. Lien entre la largeur des fibrilles et la taille des grains.	57
1.2.4. Discussion.	59
<b>2. Les propriétés mécaniques à température ambiante.</b>	<b>64</b>
2.1. Les filaments à base de poudres.	64
2.1.1. Les résultats de flexion 3-points.	64
2.1.2. Discussion.	65
2.2. Les filaments à base de sol-gels.	67
2.2.1. Les résultats de flexion 3-points.	67
2.2.2. Discussion.	68
<b>3. Les propriétés mécaniques à haute température.</b>	<b>71</b>
3.1. Les filaments à base de poudres.	71
3.1.1. Les résultats de flexion 3-points.	71
3.1.2. Discussion.	72
3.2. Les filaments à base de sol-gels.	73
3.2.1. Les résultats de flexion 4-points.	73
3.2.2. Les résultats de fluage.	76
<b>IV. Discussion.</b>	<b>79</b>
<b>1. La rupture à chaud.</b>	<b>80</b>
1.1. Les mono-filaments.	80
1.2. Les filaments co-extrudés alumine/zircone.	82
<b>2. Les résultats de fluage.</b>	<b>82</b>
2.1. Les mono-filaments d'alumine- $\alpha$ .	83
2.2. Les mono-filaments de zircone.	84
2.3. Les mono-filaments de ZTA.	85
2.4. Les filaments co-extrudés alumine/zircone.	86
<b>V. Conclusion.</b>	<b>89</b>

Les matériaux expérimentaux étudiés dans cette partie sont obtenus par un procédé d'extrusion. L'idée était de fabriquer un matériau céramique biphasé (alumine/zircone), à structure alignée dont la microstructure à l'intérieur de chaque phase serait contrôlée à une échelle micrométrique.

Cette structure anisotrope est considérée comme idéale pour obtenir une forte contrainte à la rupture et une bonne ténacité du matériau fragile ainsi qu'une limitation du taux de fluage. En effet, la réduction de la taille des grains, limitée par les dimensions des fibrilles, devrait conduire à une augmentation de la valeur de la contrainte à la rupture. De plus, s'il y a bifurcation des fissures aux interfaces entre fibrilles alumine/zircone, la ténacité devrait être augmentée. C'est le rôle des micro-fibrilles continues de limiter la plasticité latérale due au mouvement ou au glissement des joints de grains à haute température mais aussi de dévier les fissures si la cohésion inter-fibrilles est contrôlée. Adapter les dimensions des fibrilles dans la direction perpendiculaire à la contrainte appliquée de manière à réduire la mobilité des dislocations mais aussi adapter le choix des modules d'Young, des coefficients de dilatation et des vecteurs de Burgers afin de confiner les dislocations dans une phase, doit conduire à la diminution des taux de fluage. Le choix d'une structure chimique complexe comme l'alumine pour l'une des phases, doit limiter ce mouvement des dislocations et la diffusion d'où une diminution des taux de fluage. On a fait le choix de l'alumine mais le YAG ou la mullite auraient pu être d'autres solutions plus délicates à obtenir à partir de la technologie de sols.

Dans une première partie, les avantages des structures lamellaires vont être discutés ainsi que ceux d'une structure lamellaire biphasée avec l'étude des matériaux multicouches et des eutectiques. On se limitera dans les deux cas aux systèmes alumine/zircone, le système de notre étude. Une attention particulière sera portée aux propriétés des interfaces et au comportement des fissures aux interfaces. La seconde partie présente les résultats obtenus pour les matériaux de l'étude.

## **I. Les structures lamellaires alumine/zircone.**

L'objectif de telles microstructures est d'augmenter considérablement la ténacité et les propriétés à haute température et particulièrement en fluage des matériaux céramiques oxydes.

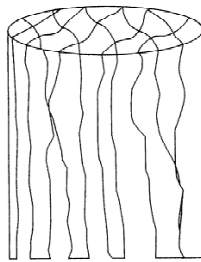
### **1. Le modèle de Kelly.**

C'est Kelly qui propose ce type de microstructure [KEL 96] basée sur la constatation suivante : le glissement des grains les uns par rapport aux autres devant impérativement être accommodé par une diffusion de matière en volume ou aux joints de grains, il suffit pour minimiser les déformations en fluage, de ralentir les mécanismes d'accommodation par diffusion (modèle de fluage diffusion) qui ont lieu par émission et absorption de lacunes aux joints de grains et par transport d'atomes (échangés entre les différentes faces d'un grain). Une contrainte normale à un joint de grain favorise l'émission

de lacunes à ce joint donc si la géométrie est telle que tous les joints de grains sont parallèles ou très proches de la direction de traction alors, les effets de joints sont fortement réduits [VER, 70].

D'autre part, une augmentation de la longueur des chemins à parcourir limite le transport d'atomes entre deux faces d'un grain donc une structure à grains allongés est favorable. La microstructure requise est représentée à la Figure D-I-1. Toutefois, les matériaux devant travailler à des températures élevées par rapport à leur point de fusion, les barrières au mouvement des dislocations (modèle de fluage dislocation) doivent être athermiques, c'est à dire qu'elles ne doivent pas pouvoir être franchies grâce aux fluctuations de température.

L'utilisation de deux matériaux alternés ayant des constantes élastiques et/ou des paramètres de maille différents ainsi qu'un contrôle de la largeur des lamelles de chaque phase permet d'éviter la multiplication des dislocations intra-granulaires par création de sources de Franck et Read et le passage d'une phase à l'autre. Indépendamment de la résistance au fluage, cette microstructure doit aussi permettre d'obtenir de bonnes ténacités à température ambiante, par déflexion des fissures.



**Figure D-I-1 Structure lamellaire proposée par Kelly [KEL, 96].**

## **2. La déflexion des fissures.**

On se limitera aux systèmes alumine /zircone multicouches obtenus par coulage en bande et aux matériaux eutectiques alumine/zircone ( $Y_2O_3$ ) obtenus par solidification dirigée.

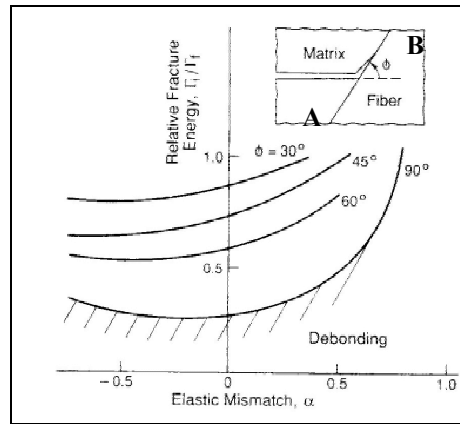
### **2.1. Déflexion des fissures par une interface faible (CMC).**

Une fissure rencontrant une interface entre deux matériaux dans un système de structure lamellaire, peut la traverser et continuer à se propager dans le matériau de seconde phase ou être déviée le long de l'interface.

Une fissure déviée de son plan de propagation initial n'est plus soumise à la contrainte maximale et sa force d'extension est diminuée [OEC, 96]. Différents paramètres influent sur le comportement futur de la fissure (pénétration dans la deuxième phase (B) ou déflexion). Ce sont par exemple, les énergies de fracture relatives de la phase pénétrée B et de l'interface, les constantes élastiques relatives des deux phases, les contraintes résiduelles introduites par les différences entre les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux et l'orientation de la fissure par rapport à l'interface. L'influence de ces

paramètres est résumée Figure D-I-2 où  $\alpha = \frac{\bar{E}_A - \bar{E}_B}{\bar{E}_B + \bar{E}_A}$  et  $\bar{E} = \frac{E}{1 - \nu^2}$  [EVA, 89]. Pour un angle donné,

l'aire sous la courbe correspondante, définit les conditions pour lesquelles, il y a bifurcation de la fissure à l'interface. Dans le cas de l'alumine/zircone,  $\alpha$  vaut  $\pm 0.3$  ( $\nu_{Al_2O_3} = 0.2-0.25$ ,  $\nu_{ZrO_2} = 0.3$ ).



**Figure D-I-2 Valeur limite du rapport des énergies de rupture de l'interface et de celle de la phase B en dessous de laquelle la fissure est déviée le long de l'interface, en fonction du coefficient  $\alpha$  et pour différentes orientations de la fissure par rapport à l'interface [EVA, 89].**

Si l'interface est soumise à des forces internes de compression créées par exemple, par des différences de coefficients de dilatation thermique entre les deux phases, la valeur maximale du rapport des énergies de rupture de l'interface et de la phase B pour laquelle il y a déflexion de la fissure le long de l'interface augmente [HE, 94]. En l'absence de contraintes internes de traction, quels que soient  $E_A$  et  $E_B$  et quel que soit l'angle d'attaque, il y a déflexion dès que l'énergie de fracture de l'interface est inférieure au quart de l'énergie de fracture en volume de la phase B.

A ce stade, il est important de rappeler que l'évolution des fissures dans ce type de matériau est étudiée de deux manières : i) par indentation ou ii) par flexion (3-points). Même si la première méthode est très commode pour étudier les comportements des fissures particulièrement aux interfaces, il ne faut pas oublier que les résultats obtenus sont dominés par les effets de bords et de surface. L'avantage de la seconde méthode est qu'elle fournit une information sur le comportement des fissures dans la masse.

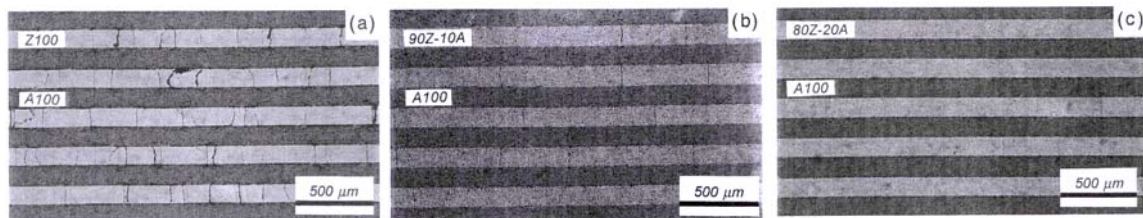
## 2.2. Déflexion des fissures par l'existence de contraintes internes (Multi-couches).

La réalisation par des techniques de coulage en bande, simples et peu onéreuses (par rapport à l'infiltration d'une préforme fibreuse), de structures composées alternativement de couches de deux phases de coefficients de dilatation thermique différents, permet également d'augmenter la ténacité du matériau. Lors de l'étape de densification du matériau (frittage), des contraintes internes de signes opposés se développent dans chacune des phases, permettant ainsi la bifurcation des fissures malgré l'existence de fortes énergies de rupture interfaciales et ce quel que soit le sens de propagation de la

fissure, parallèlement ou perpendiculairement à l'interface [MAR, 91]. Les mécanismes de renforcement dans ces matériaux sont donc distincts de ceux intervenant dans les CMC pour lesquels la déviation des fissures est assurée par des interfaces fibres/matrice faibles et pour lesquels, les contraintes de rupture transversales sont faibles. Notons aussi qu'un composite formé de couches de même composition voit lui-aussi ses propriétés améliorées dans des proportions bien moindres [CHA, 88].

L'espacement des couches joue un rôle non négligeable pour le comportement de la fissure [PRA, 95]. On peut aussi optimiser la bifurcation des fissures par un contrôle de la largeur des phases, de leur linéarité, de leur porosité, de la chimie des interfaces et aussi d'ajouts d'inclusion dans une des phases agissant comme des déviateurs de fissures. Obtenir de tels matériaux n'est pas si simple car beaucoup de défauts peuvent être introduits lors du frittage pour les mêmes raisons. De plus, les contraintes résiduelles peuvent être dues à une échelle microscopique, à un renforcement par transformation de phase de la zirconie dans le cas de matériaux multicouches alumine/zirconie, et à l'échelle macroscopique, à un effet d'interface [CHA, 97].

L'étude par Cai [CAI, 97] de composites symétriques (nombre impair de couches) ou antisymétriques (nombre pair)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , frittés sans charge appliquée et obtenus par coulage en bande, montrent que des défauts comme des chemins de fissures dans les couches de zirconie, des fissures d'effet de bord parallèles aux couches (dans l'alumine), du délaminage dans les couches d'alumine et du décollement entre les couches d'alumine et de zirconie, peuvent être attribués à la fois aux taux de frittage et aux vitesses de chauffage et de refroidissement.



**Figure D-I-3 Photographies optiques de la section transverse de multicouches symétriques  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  de composition a) 100/100, b) 100/90% en poids de  $\text{ZrO}_2$ +10% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  et c) 100/80% en poids de  $\text{ZrO}_2$ +20% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  [CAI, 97].**

En réalité, ces fissures sont formées au début de la densification du composite et sont accentuées pendant le frittage ou agissent comme des défauts pré-existants pour les fissures dues aux disparités des dilatations thermiques [GRE, 99]. On peut éviter la formation de ces fissures, en adaptant les coefficients de dilatation thermique mais aussi en réduisant ou en diminuant les vitesses de frittage et de refroidissement ou en ajoutant de l'alumine dans les couches de zirconie pour les multi-couches  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  (Figure D-I-3). En effet, la zirconie a un taux de frittage plus élevé que l'alumine, ce qui a pour conséquence des tensions résiduelles bi-axiales, responsables de la formation de fissures transverses dans les couches de zirconie [GRE, 99]. L'ajout de cette seconde phase alumine diminue ce



taux mais modifie aussi le coefficient de dilatation thermique de cette couche et permet de contrôler la taille des grains dans certains cas (cf. chapitre A). Marshall a lui aussi mis en évidence l'avantage d'utiliser des compositions mixtes ( $Al_2O_3/Ce-ZrO_2$ , [MAR, 91]) pour réduire les sources de contraintes résiduelles et éviter la formation de fissures pendant le processus de fabrication, conduisant toutefois à une augmentation de la ténacité (jusqu'à x3).

Le signe et l'amplitude de ces contraintes résiduelles, peuvent être adaptés en jouant sur les compositions mais aussi sur la largeur des couches. Il est possible d'avoir de fortes contraintes en compression dans des couches fines de la phase A alors que les forces de tension sont faibles dans les couches épaisses de la phase B. La propagation des fissures en mode I est entravée par les contraintes de compression. La propagation en mode I et III peut avoir lieu, conduisant à la bifurcation à l'interface et à une augmentation de la surface de rupture. Toute cette théorie est basée sur le fait que pour un composite pour lequel chaque couche a des dimension grandes par rapport à son épaisseur, il n'y a pas de contrainte normale à la surface des feuillets et les contraintes dans le plan sont égales. Les couches contraintes, le sont de telle façon que les forces soient équilibrées dans le matériau c'est à dire :  $\sum_i \sigma_i \cdot d_i = 0$  avec  $d_i$  l'épaisseur de la  $i^{ème}$  couche. On comprend aisément qu'en fonction du nombre de couches ( $2n+1$ ), de leur épaisseur relative et du fait qu'elles soient régulièrement alternées ou non, les contraintes dans chaque couche seront différentes.

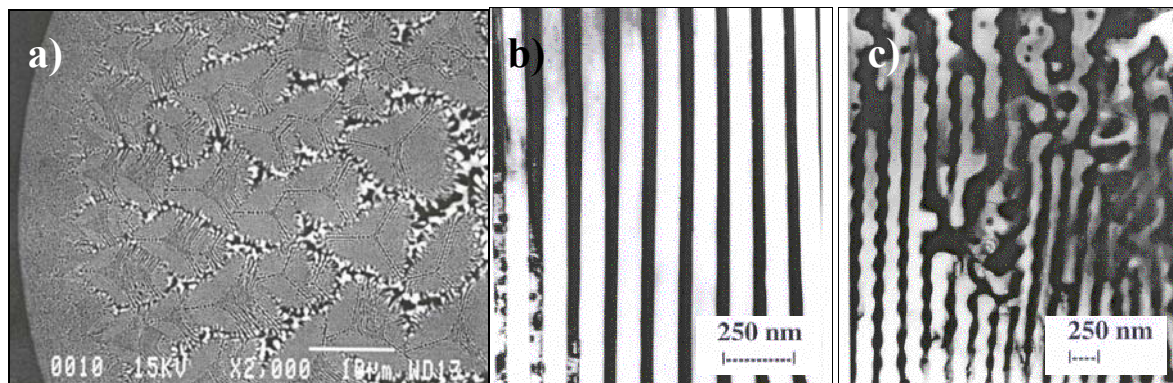
Par exemple, pour des couches régulièrement alternées et de même épaisseur on trouve :  $\sigma_1 = n \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot \Delta \varepsilon_{1,2} / A$  et  $\sigma_2 = -(n+1) \cdot E_1 \cdot E_2 \cdot \Delta \varepsilon_{1,2} / A$  avec  $A = (n+1) \cdot (1-\nu_2) \cdot E_1 + n \cdot (1-\nu_1) \cdot E_2$ ,  $\nu_i$  le coefficient de poisson du matériau  $i$  et  $\Delta \varepsilon_{1,2} = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$  la différence de dilatation thermique entre la température à laquelle le composite est non contraint et celle à laquelle les contraintes sont considérées [CHA, 95]. On retrouve bien le fait qu'une couche est en tension et l'autre en compression.

Pour des matériaux fragiles, très sensibles aux fissures sous tension, il est préférable d'avoir une épaisseur des couches en tension assez élevée afin d'éviter des ruptures catastrophiques car les contraintes de compression augmentent de pair avec le ratio  $d_2/d_1$  (couches régulièrement alternées et d'épaisseurs différentes) tandis que celles de tension décroissent.

### 2.3. Dans les matériaux eutectiques

Les matériaux eutectiques obtenus par solidification dirigée constituent une classe de composites in-situ avec de très fines microstructures et une excellente adhésion aux interfaces. Cette faible dimension des phases combinée à l'absence de joints de grains dans la direction transverse, limite la présence de défauts et augmente sensiblement les propriétés mécaniques. De plus, les phases en présence dans l'eutectique, sont thermodynamiquement compatibles jusqu'à des températures proches de la température de l'eutectique. Le système  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$  est un des systèmes les plus intéressants du point de vue des propriétés mécaniques car par contrôle de la microstructure, à

température ambiante, on atteint des contraintes de 1 à 1.5GPa [PAS, 01]. D'après le diagramme de phase du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , établi par Jerebtsov sous atmosphère inerte [JER, 00], l'eutectique se situe à 1866°C pour 40% en poids de zircone. La phase zircone est stabilisée sous sa forme cubique ou quadratique. La microstructure se compose de colonies (Figure D-I-4), consistant en un fin réseau des deux phases en interpénétration. La microstructure et les relations d'orientation entre les deux phases dépendent à la fois de la composition utilisée et/ou de la vitesse de croissance. Par exemple, sans ajout d'yttrium, la structure est lamellaire et au fur et à mesure que la quantité d'yttrium ou que la vitesse de croissance augmentent, la structure évolue vers des fibrilles facettées biphasées (Figure D-I-4, a). La phase alumine à l'intérieur d'une même colonie est continue.



**Figure D-I-4** Microstructure en colonie des eutectiques  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  [SAY, 00] a) Section, b) Région ordonnées et c) Région désordonnée.

Les relations d'orientation obtenues aux interfaces diffèrent de celles obtenues par Mazerolles (cf. Chapitre A) pour des eutectiques contenant beaucoup moins d'yttrium [SAY, 00]:

$$\{-2\ 1\ 1\ 0\} // \{1\ 0\ 0\} \text{ pour les interfaces planes}$$

$$[0\ 0\ 0\ 1] // \langle 0\ 1\ 1 \rangle \text{ selon l'axe de croissance.}$$

Ces interfaces hétérophases de faibles énergies, établies pendant la solidification dirigée, produisent en fait de fortes et stables adhésions aux interfaces.

Dans ce composite fortement anisotrope, les deux phases sont soumises à des contraintes résiduelles [DIC, 99]. Toutefois, l'origine des bonnes valeurs de contraintes à la rupture obtenues pour ce type de matériau est attribué à sa microstructure fine et à sa forte dureté [ORE, 00]. L'analyse des faciès de rupture montre que la rupture démarre à partir de fissures longitudinales formées pendant la solidification. Ces fissures apparaissent aux joints des colonies et semblent être associées à des décohésions des interfaces  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . C'est aux contraintes induites lors du refroidissement du matériau qu'est attribué ce comportement. Les plus longues fissures se développent et croissent dans les colonies où les grains de zircone sont les plus gros. Bien que certains auteurs ne trouvent pas d'augmentation de la contrainte à la rupture lors de la diminution de la taille des colonies [SAY, 00],

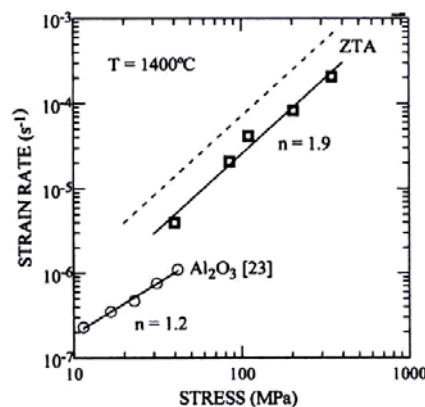
en première approximation, la taille des fibrilles de colonies peut être considérée comme un paramètre contrôlant la contrainte à la rupture [ORE, 00] surtout pour de petites tailles de colonies.

Quel que soit le matériau étudié, il faut trouver un compromis entre ténacité à l'ambiante et résistance au fluage.

### **3. Comportement à haute température.**

#### 3.1. Les matériaux multicouches

A haute température (1500°C) en compression, la rupture d'un composite  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(Y-TZP)}$  (15% en volume, coulage en bande) avec des interfaces fortes, est dictée par la rupture des couches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (400 $\mu\text{m}$ ) même si, la présence d'interfaces retarde la ruine du matériau [JIM, 97]. Si la taille des grains d'alumine est grande dans le composite (dizaines de  $\mu\text{m}$ ), la rupture a lieu à faible déformation par croissance d'une seule fissure dans la couche d'alumine grâce à la coalescence de cavités nucléées aux joints de grains et parallèles à la direction de chargement. Lorsque le composite est chargé perpendiculairement aux couches, les fissures s'arrêtent aux interfaces. Pour de petites tailles de grains (<5 $\mu\text{m}$ ), après avoir atteint de fortes déformations (35%), la rupture a lieu par coalescence de cavités inter-granulaires dont la distribution homogène dans la phase alumine est caractéristique d'un endommagement en fluage par glissement aux joints de grains. Cependant, les interfaces jouent un rôle majeur dans la redistribution des concentrations de contraintes à l'intérieur du matériau. Pour Jiménez-Melendo [JIM, 97], augmenter la contrainte et la ductilité d'un tel matériau revient à contrôler la taille de grain dans la phase alumine.



**Figure D-I-5 Evolution des vitesses de fluage en fonction de la contrainte appliquée à 1400°C, pour l'alumine (cercles), la ZTA monolithique (carrés) et la couche de ZTA dans le composite multicouche  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZTA}$  (pointillés) [JIM, 00].**

Cependant, l'amélioration des propriétés en fluage du matériau multicouche par rapport à celles des matériaux monolithiques à 1400°C, ne peut être expliquée par un modèle de fluage des composites

basé sur les propriétés individuelles de chacun des deux constituants. En réalité, ce sont les bonnes propriétés d'adhésion interfaciales entre les couches d'alumine et de ZTA (interfaces fortes) qui sont responsables de ce comportement (Figure D-I-5, [JIM, 00]).

Flacher et al. [FLA, 96] ont étudié le comportement superplastique à 1470°C, en compression de matériaux multicouches d'alumine (couches de largeur plus petite que précédemment, 140µm), contenant soit 10 soit 20% en poids de particules de zircon. La taille de grain de l'alumine était contrôlée à la fois en condition statique et dynamique par la présence de zircon (cf. Partie A). Ils ont constaté une diminution de la résistance au fluage des couches riches en zircon qu'ils ont attribué à un effet d'affinage des grains particulièrement si on considère que le glissement aux joints de phase est contrôlé par la diffusion aux joints de grains (ou entre les phases). Pour eux, au début, la déformation est due à un ré-arrangement des grains.

### 3.2. Les matériaux eutectiques

A haute température, le comportement en flexion des eutectiques alumine-zircon dans la direction longitudinale, a été étudié par Sayir [SAY, 00] et Pastor [PAS, 01]. Aucun ne mentionne de déformation non linéaire sur les courbes de chargement avant rupture. La rupture est catastrophique et initiée par un défaut en surface. Sur les faciès de rupture, il n'y a pas de différences notables avec ceux obtenus à température ambiante. La bifurcation de la fissure responsable de la rupture est liée à la décohésion des colonies.

Les propriétés en fluage sont fortement liées à l'orientation cristallographique du matériau testé dans la direction de chargement. Les interfaces hétéro-phases de faibles énergies établies pendant la solidification de l'eutectique, contribuent aux bonnes propriétés en fluage. La vitesse de fluage d'un eutectique est un ordre de grandeur inférieur à celui d'une alumine sollicitée à 45° de la direction [0 0 0 1] (Figure D-I-6) et à celui d'une zircon cubique stabilisée par la même quantité d'yttrium ([GOM, 96], [MAR, 93]).

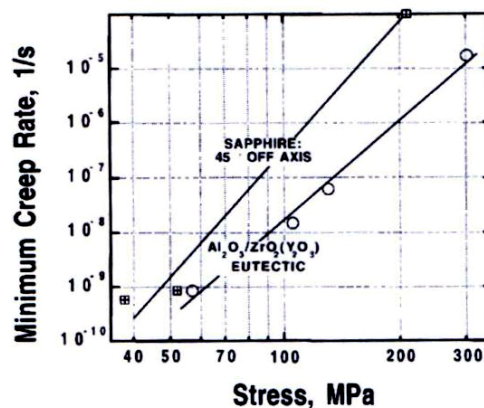


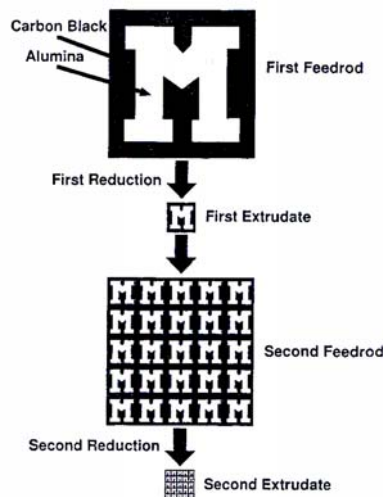
Figure D-I-6 Vitesses de fluage à 1400°C pour un matériau eutectique Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) [SAY, 00].

La phase zirconie en tension dans ce matériau, possède une énergie propre d'activation bien plus faible que celle de l'alumine. Non pré-contrainte, cette phase aurait tendance à se déformer bien plus vite que l'eutectique elle-même. C'est pourquoi, afin de maintenir des taux de fluage égaux pour les deux phases présentes, la phase zirconie doit relaxer par transfert de charge dans la phase alumine [SAY, 00].

Un moyen d'augmenter encore les propriétés de ces eutectiques serait soit de maintenir la faible taille des lamelles d'eutectique afin d'augmenter la résistance au mouvement des dislocations (augmenterait aussi la contrainte), soit d'essayer d'aligner le plus possible la direction de croissance de l'alumine avec son axe c (direction [0 0 0 1]) car même un écart de quelques degrés avec cette direction se traduit par une augmentation considérable du taux de fluage de l'alumine. L'élimination des joints de colonies serait alors aussi favorable à l'augmentation de la résistance au fluage et diminuerait la quantité de défauts présents souvent localisés dans ces zones et responsables de la rupture.

## **II. Présentation des matériaux de l'étude.**

Les deux techniques présentées précédemment permettent d'obtenir des matériaux avec des microstructures contrôlées et des bifurcations de fissures plus ou moins optimisées. Toutefois, chacune présente des inconvénients majeurs. Le coulage en bande par exemple, est très pratique pour obtenir des « objets » plans, fins jusqu'à 10µm en épaisseur, mais le « motif » obtenu est petit dans une seule dimension (épaisseur de la couche). La solidification dirigée qui permet d'obtenir un matériau « 2D » (eutectique) avec une microstructure fine, est surtout limité par son coût et sa lenteur.



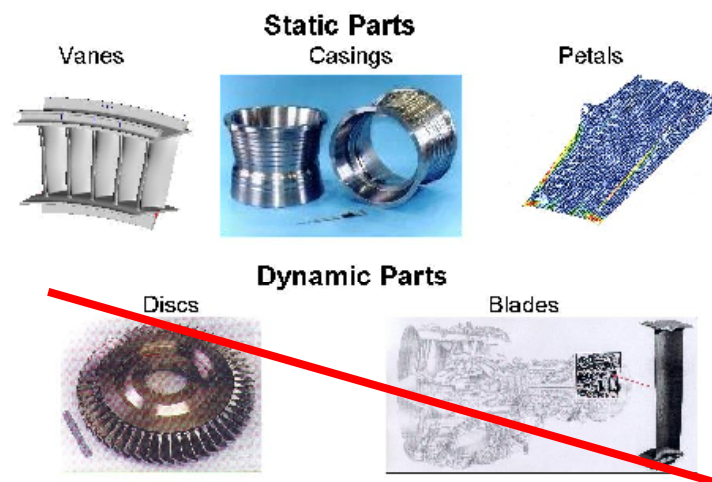
**Figure D-II-1 Schéma de principe de la réduction de taille d'un motif par multi-extrusion [VAN, 98].**

La co-extrusion est une méthode peu chère à mettre en œuvre et destinée à la fabrication d'« objets » céramiques axisymétriques avec un motif de taille micrométrique en « 2D ». Le principe de la réduction du motif 2D grâce à des extrusions multiples est présenté Figure D-II-1 [VAN, 98]. Ce n'est

pas un procédé classique d'extrusion pour lequel, les objets ne peuvent pas être de taille plus petite que la dimension de l'orifice de sortie de l'extrudeuse.

Dans cette étude, deux types de pâtes seront multi-extrudées : des sol-gels et des mélanges de poudres céramiques combinées à un thermoplastique. Nous reviendrons en détail sur les propriétés physiques (rhéologie) et les compositions de ces deux types de pâtes (présence ou non de thermoplastique, ajouts...) dans les paragraphes suivants.

Les matériaux obtenus à partir de poudres sont des matériaux pilotes initialement destinés à la modélisation des propriétés des matériaux co-extrudés biphasés à structure alignée. Les matériaux obtenus à partir d'une technologie sol-gel, sont destinés, à la réalisation de structures réelles de géométries simples pour des applications thermomécaniques. La société ITP (Instituto de turbo propulsiones, Zamudio, Espagne) partenaire du projet, a identifié des pièces de moteur d'avion susceptibles d'être fabriquées à partir de filaments co-extrudés. Les coefficients de sécurité imposés aux pièces dynamiques ne sont pas compatibles avec un remplacement des super-alliages par ces composés. Par contre, des pièces statiques comme les volets d'échappement peuvent avantageusement être conçues à partir de céramiques co-extrudées (gain de poids, tenue à la corrosion,...). Pour ces pièces, la température maximale à laquelle sera exposé le matériau n'excèdera jamais 1100°C et les charges supportées par les pièces seront inférieures à 500MPa.



**Figure D-II-2 Applications possibles pour le matériau multi-extrudé obtenu à partir d'un sol-gel.**

Nous allons donc dans une première partie, discuter de la composition de chacune des phases sélectionnées pour être co-extrudées, en se basant à la fois sur l'observation de la microstructure et sur les résultats d'essais mécaniques. La compréhension des différentes évolutions de la microstructure sera détaillée. Puis, on s'intéressera aux matériaux multi-extrudés, plus particulièrement aux conséquences de la multi-extrusion sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques à température ambiante comme à haute température. Pour ces matériaux co-extrudés, le comportement des interfaces lors des différents types de sollicitations, sera détaillé.

## **1. L'extrusion de pâtes.**

Le plus gros problème que l'on rencontre lors de cette étape, est lié à la force à appliquer en amont du système sur la pâte pour extruder un filament. Or, cette force est directement liée à la rhéologie de la pâte. Plus la pâte est liquide, plus il est facile de l'extruder (faible force), mais moins le filament obtenu aura de tenue et sera facile à manipuler (il ne faut pas oublier qu'on va devoir l'extruder avec d'autres donc le manipuler). Si la pâte est trop visqueuse, elle adhère aux parois du système, la force à appliquer devient considérable et en plus, des phénomènes d'obstruction par la pâte en sortie de système peuvent avoir lieu. Tous ces phénomènes sont aussi directement liés aux phénomènes de migration de l'eau au sein du filament pendant l'extrusion : une migration plus rapide de l'eau que de la pâte pendant l'extrusion rend progressivement le filament plus difficile à extruder (« shear thickening »). C'est pourquoi, on doit également adapter la charge solide de la pâte (i.e. quantité d'eau et/ou thermoplastique si nécessaire). Le filament extrudé doit aussi être le plus linéaire possible or plus la pâte est visqueuse, plus le filament sera courbé en sortie (frottement en sortie de filière). On doit donc trouver un compromis entre la force à appliquer, la rhéologie de la pâte et la linéarité du filament final.

Dans cette partie, la composition des filaments extrudés va être optimisée par des considérations de rhéologie des pâtes pour chacun des procédés de fabrication des matériaux.

### 1.1. L'extrusion de pâtes à base de poudres

On parle de pâte à base de poudres, pas de sol-gels, car les diamètres de poudres utilisés sont supérieurs à  $0.1\mu\text{m}$ . C'est aussi pourquoi l'utilisation d'un thermoplastique est indispensable. On parlera donc de procédé « classique » d'extrusion. Cependant, il faut adapter la rhéologie de la pâte afin d'obtenir après extrusion, des filaments de bonne qualité. Dans cette partie, l'idée n'est pas d'optimiser la composition des mono-filaments à co-extruder, mais de fabriquer des filaments monophasés pilotes, permettant par la suite de valider le procédé de co-extrusion, plus particulièrement, la possibilité d'obtenir une structure biphasée orientée, alignée et continue et d'en étudier le comportement mécanique.

Ce travail de mise au point de l'extrusion de pâtes à base de poudres a été effectué à l'Université de Warwick par Mr. Andrew WOOTTON.

#### 1.1.1. Présentation des matériaux sources

La pâte d'alumine est obtenue par mélange de trois poudres de diamètre variant de moins de  $0.1\mu\text{m}$  à  $1\mu\text{m}$ , conduisant à un diamètre moyen de poudres de  $0.8\mu\text{m}$ . Le Tableau D-II-1 présente les poudres oxydes utilisées, leur fournisseur et les proportions utilisées (% en poids). En ce qui concerne les filaments de zircon, on utilisera la poudre  $\text{ZrO}_2$  HSY3B (5.3% en poids de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) de Mandoval Ltd, de diamètre moyen  $0.75\mu\text{m}$ . Une cire polyéthylène de faible poids moléculaire (PEWAX E22,

0.94g.cm<sup>-3</sup>, T<sub>f</sub>=112-118°), fabriquée par Alfa Chemicals Ltd. (Preston, GB), a été sélectionnée comme liant thermoplastique pour tous ces types de filaments.

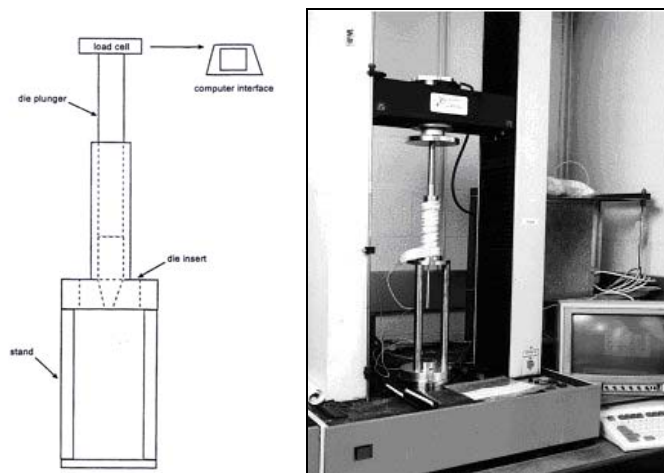
Nom	Fournisseur	Tailles de grains (µm)	Quantité (%poids)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , A16	Alcoa	1	65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Ceralox APA 0.5	MMT	0.4	30
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Dispersal 20/2	MMT	<0.1	5

**Tableau D-II-1 Composition des filaments d'alumine pour le matériau pilote.**

La faible viscosité de ce mélange permet d'avoir une forte charge en poudre (50% en volume) à condition que la taille moyenne des particules de poudres n'exécède pas 1µm. Dans un bûcher en acier, chauffé par une résistance et entouré par une feuille d'aluminium, on chauffe à 130°C environ la quantité de cire pré-pesée. Les poudres d'oxydes sont ajoutées petit à petit et mélangées à la cire. Au fur et à mesure que la charge en oxyde du mélange augmente, on ajoute aussi du polyéthylène glycol (PEG 400) afin d'aider à la fluidité du mélange. Lorsque l'on atteint 50% en volume de poudres, on utilise un mélangeur automatique afin d'uniformiser la distribution des poudres à l'intérieur du mélange puis le mélange est refroidi. On utilisera cette pâte lors de l'extrusion.

### 1.1.2. L'extrusion des gels.

Le système d'extrusion de pâte (Figure D-II-3) est monté sur une machine de traction INSTRON, équipée d'un ordinateur permettant d'enregistrer la valeur de la charge appliquée et le déplacement du piston. L'extrusion des pâtes se fait à chaud (130°C). Un système de chauffage est enroulé autour de la partie contenant le mélange thermoplastique/poudres. L'extrusion se fait à travers une filière de 4mm de diamètre, à la vitesse de 5mm/min. Les filaments obtenus sont linéaires et « lisses » grâce à la présence des aides à l'extrusion (II 1.1.1).

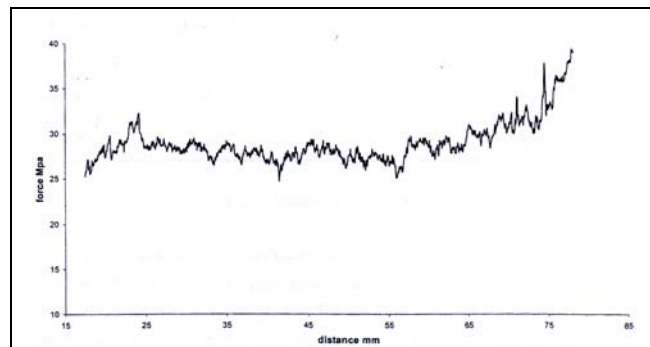


**Figure D-II-3 Schéma et photographie du système d'extrusion utilisé pour les pâtes à base de poudres et thermoplastiques : extrusion à chaud.**



Idéalement, chacun des mono-filaments doit se comporter de la même manière pendant l'extrusion afin de pouvoir être co-extrudés par la suite sans déformation, d'où l'importance de la rhéologie de la pâte. Une augmentation de la force appliquée pendant l'extrusion correspond à un changement de rhéologie de la pâte (migration de l'eau). La Figure D-II-4 montre un exemple de courbe force appliquée en fonction de la position du piston pour un mono-filament d'alumine, courbe sur laquelle, on note une modification de la rhéologie de la pâte (épaississement) en fin d'extrusion.

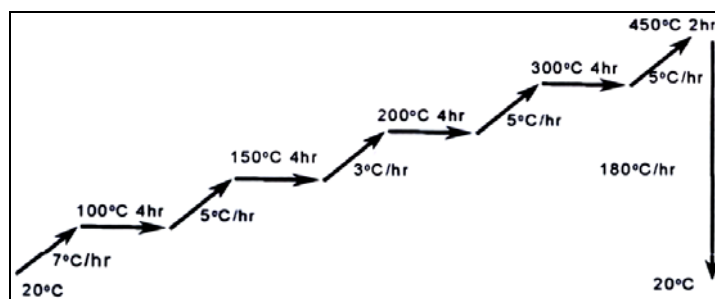
Les forces appliquées pendant l'extrusion des mono-filaments n'excéderont pas 40MPa pour ceux d'alumine et 20MPa pour ceux de zircone, valeurs témoignant de rhéologies différentes.



**Figure D-II-4 Force appliquée en fonction de la position du piston lors de l'extrusion d'un mono-filament de poudre d'alumine et de thermoplastique.**

### 1.1.3. Le traitement thermique avant frittage.

Avant d'être frittés, les filaments obtenus à partir des mélanges thermoplastique/poudres, doivent subir un traitement thermique destiné à éliminer les thermoplastiques présents sans distorsion du filament linéaire après extrusion. De cette étape dépend en grande partie la résistance mécanique future du mono-filament. C'est pourquoi, on utilise un cycle de traitement thermique avec des vitesses de montée en température très lentes et des paliers d'arrêt à température fixe. La Figure D-II-5 présente le cycle utilisé (durée totale environ 80 heures).



**Figure D-II-5 Cycle de température utilisé pour la destruction du thermoplastique présent dans les filaments après extrusion.**

1.1.4. Le passage à une céramique.

Après avoir ôté le thermoplastique, les filaments sont placés horizontalement sur des tuiles d'alumine, toujours dans l'idée de conserver leur linéarité. Pour le frittage, la vitesse de chauffage du four employée est de 180°C/h. Les filaments étudiés sont frittés à 1670°C pendant 2 heures. La vitesse de refroidissement à la fin du cycle de frittage est de 200°C/h.

1.2. L'extrusion de sol-gels

Par rapport aux procédés de fabrication conventionnels de céramiques (cf. Chapitre A), l'utilisation d'un procédé sol-gel a beaucoup d'avantages, comme par exemples : une plus grande pureté et une distribution de taille de particules ultra-fine (5-100nm). Utiliser un sol-gel lors de l'extrusion/co-extrusion de précurseurs de céramiques, permet de limiter les contaminations possibles pendant les mélanges mécaniques indispensables à la préparation de pâtes céramiques conventionnelles à base de poudres. L'utilisation d'un thermoplastique n'est plus nécessaire.

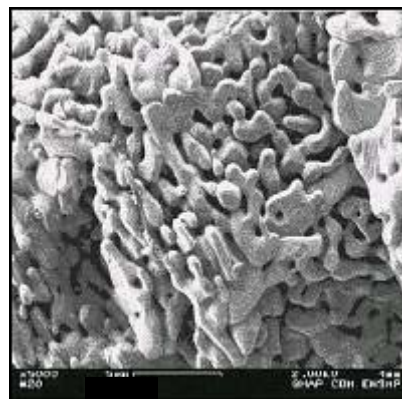
La bonne qualité du filament céramique final obtenu après frittage, dépend beaucoup des propriétés du sol-gel utilisé (composition et rhéologie). Dans cette partie, consacrée à l'extrusion, nous allons nous intéresser à la rhéologie des pâtes et aux conséquences sur le procédé d'extrusion, ce qui nous conduira à une première sélection de compositions pour les futurs filaments. Bien que contenant parfois plusieurs phases, ils seront appelés mono-filaments ou filaments monophasés par opposition aux co-extrudés qui par la suite seront appelés filaments biphasés.

Ce travail de mise au point de l'extrusion d'un sol-gel a été effectué à l'Université de Birmingham par Mr. Cengiz KAYA.

1.2.1. Présentation des sols-gels utilisés

1.2.1.1. Préparation du sol précurseur d'alumine- $\alpha$ .

Un sol commercial de boehmite ( $\gamma$ -AlOOH), a été utilisé (Remal A20, Remet corp.,USA). La taille moyenne des particules est de 50nm. Dans ce sol, 20% en poids de charges solides sont présentes.



**Figure D-II-6 Structure vermiculaire d'un sol-gel de boehmite fritté à 1600°C pendant 3 heures.**

Le frittage à 1600°C, pendant 3 heures d'un gel obtenu directement à partir de ce sol, conduit à une structure vermiculaire (Figure D-II-6) à cause de la difficulté à densifier l'alumine- $\alpha$  lors du frittage (cf. Partie A-I). C'est pourquoi, différents ajouts seront faits avant l'élaboration du sol-gel (5% en poids du total de poudre présent) ce qui permettra aussi d'abaisser les températures de frittage.

Les poudres choisies, produites par la société Degussa (Allemagne), sont des poudres: a) d'alumine- $\alpha$ , BaikaloX SM8,  $d_{50}=250\text{nm}$  b) de zircone stabilisée  $\text{ZrO}_2(3\text{Y})$ ,  $d_{50}=150\text{nm}$  et c) de zircone  $\text{ZrO}_2$ ,  $d_{50}=30\text{nm}$ . Chacune de ces poudres sera préalablement dispersée dans de l'eau, avant d'être ajoutée au sol de boehmite. De plus, afin de limiter les problèmes de frottement lors de l'extrusion, 1% en poids de glycérol sera ajouté. En résumé, la composition que l'on va mélanger pendant 2 jours à l'aide de billes de zircone de haute pureté, sera composée de boehmite, de 5% en poids de poudre d'ajout et de 1% en poids de glycérol.

#### 1.2.1.2. Préparation du sol de zircone.

La plupart des sols précurseurs de zircone existants, nécessitent d'être séchés et calcinés afin d'obtenir une poudre de zircone après broyage et des suspensions stables après dispersion dans l'eau. Pour éviter des problèmes de contamination, on a choisi d'utiliser directement une poudre de zircone très fine (30nm) et très pure : la VP zirconia (Degussa, Allemagne). L'homogénéisation du mélange de cette poudre (20% en poids) à de l'eau, se fait à l'aide d'un agitateur magnétique. Le pH permettant la meilleure stabilité est de 8.5. On appellera cette composition Z0.

#### 1.2.1.3. Passage aux sol-gels.

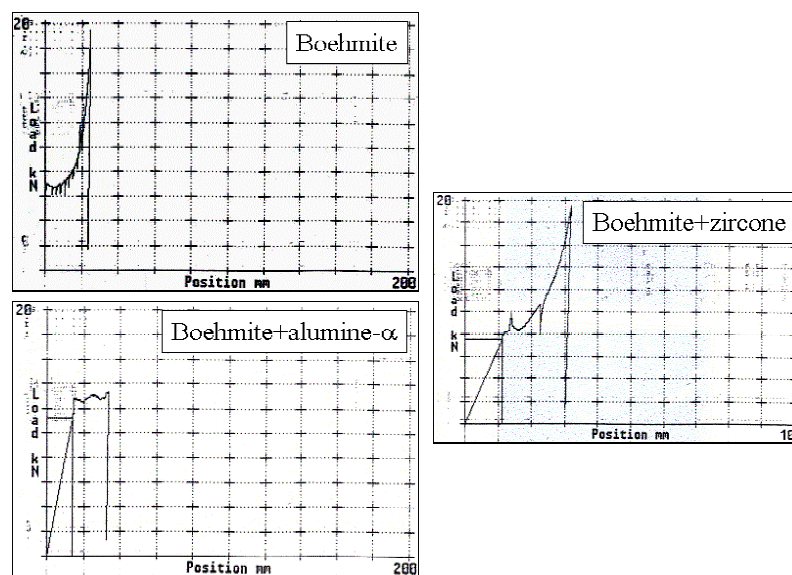
L'obtention d'une structure gélifiée se fait par séchage dans un micro-onde pendant 30 à 50 minutes avec arrêt toutes les 5 minutes pour mélanger. Le gel blanc et crémeux obtenu est ensuite filtré sous charge afin d'éliminer l'excès d'eau présent (Système présenté annexe DSG-1). Même si, augmenter la force appliquée pendant le filtrage, augmente aussi la concentration de charges solides dans le sol-gel, permettant d'atteindre jusqu'à 85% en poids (force appliquée de 70kN), on utilisera uniquement dans cette étude des forces de l'ordre de 20 kN. Pour le sol-gel de zircone, l'étape de séchage au micro-onde a été éliminée car elle conduisait à une microstructure non uniforme du gel (présence d'agglomérats). Il sera donc tout d'abord filtré sous vide puis filtré sous charge de la même manière que celui de boehmite.

#### 1.2.2. L'extrusion des sol-gels.

Le schéma de principe de l'extrudeuse est donné annexe DSG-1. La vitesse d'extrusion des filaments est de 0.5mm/min. Les filaments peuvent être carrés ou cylindriques et de diamètre variant de 1 à 3mm, en fonction de la filière choisie en sortie. Pour l'étude des mono-filaments avant co-extrusion, on utilisera une filière circulaire de diamètre 3mm. L'extrusion des sol-gels est très facile à mettre en œuvre (système de chauffage inutile, cf. extrusion en présence d'un thermoplastique II 1.1).

Le comportement rhéologique des sol-gels est étudié pendant l'extrusion à l'aide d'un ordinateur lié à une machine de traction (Instron) sur laquelle est montée le système d'extrusion. On enregistre la position du piston en fonction de la charge appliquée. Par exemple, pour les gels à base de boehmite, le comportement est totalement différent en fonction de la présence d'ajouts ou non et du type d'ajout. Les pâtes à base de boehmite, sans ajouts ou avec des ajouts de zircon, montrent un comportement différent de celui observé pour des ajouts d'alumine- $\alpha$  (Figure D-II-7): apparition du phénomène de « shear thickening ». Ce comportement attribué à la migration plus rapide de l'eau pendant l'extrusion, est à éviter (source de problèmes pendant la co-extrusion).

Le but étant de co-extruder les filaments, il faut que leur comportement pendant l'extrusion soit le même. Or, si on extrude avec une vitesse de 0.5mm/min et une charge appliquée de 20kN, conditions pour lesquelles, on n'a pas de « shear thickening » pour la boehmite avec des ajouts d'alumine- $\alpha$ , le sol-gel de zircon montre un très faible « shear thickening » et même si des filaments très linéaires sont obtenus, ils sèchent entièrement, perdent leur plasticité et donc leur facilité de manipulation après extrusion.



**Figure D-II-7 Rhéologie des pâtes à base de boehmite pendant l'extrusion.**

C'est pourquoi, on a dû mettre au point une nouvelle composition pour la pâte de zircon nommée Z1 qui contient un liant, le Celacol, permettant d'avoir après extrusion d'assez bonnes propriétés de plasticité. Le Celacol est tout d'abord dissout dans de l'eau chaude (80°C) puis ajouté à la suspension. La boehmite dont la structure fine peut recouvrir les particules de zircon, est également utilisée comme liant dans cette composition. Les filaments bruts ont alors une résistance mécanique augmentée. Du glycérol ainsi que de la cyclohexanone seront ajoutés afin de servir de lubrifiant et de limiter les problèmes de rugosité en surface des filaments extrudés. De plus, la cyclohexanone diminue les problèmes de « shear thickening ». La quantité d'yttrium ajoutée doit partiellement stabiliser la

zircono sous forme quadratique. L'ajout d'alumine- $\alpha$  en poudre, est destiné à contrôler la microstructure en terme de taille de grain et de porosité.

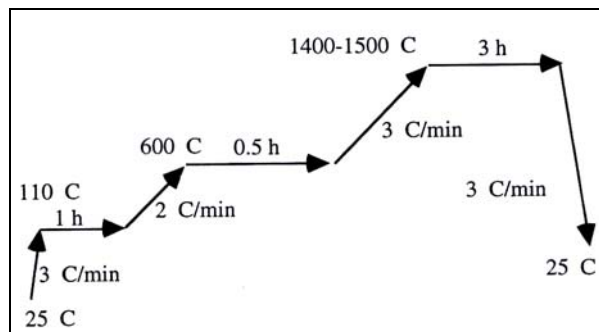
<b>Composition Z1</b>	
Eau distillée 200mL	Boehmite (Remal A20, 50nm), 1g
Poudre de zircono (30nm, Degussa), 40g	Alumine- $\alpha$ , 2g
Poudre d'Yttrium, 2.2g	Glycerol, 1% en poids du total de poudres ajoutées
Celacol, 2g	Cyclohexanone, 1g

**Tableau D-II-2 Composition optimisée des filaments de zircono (Z1).**

On étudiera aussi une autre composition nommée Z2, différente de Z1 par le seul fait que l'on utilise deux tailles de poudres de zircono (30 et 200nm) afin de modifier lors du frittage le phénomène de retrait. On utilisera 80% de poudre de zircono Degussa (30nm) et 20% de poudre de zircono HSY8 (Mandoval Ltd.) de taille moyenne de grains 200nm.

### 1.2.3. Passage à une céramique.

Après extrusion, les filaments sont laissés dans une boîte à taux d'humidité contrôlé (1 jour), puis mis à sécher à l'air pendant 1 jour et enfin, sont frittés sous air sans charge à différentes températures pendant 2 ou 3h. Le détail des paliers de températures suivis lors du frittage, est donné Figure D-II-8, seule la durée et la température du dernier palier seront modifiées selon les cas.



**Figure D-II-8 Cycle de température suivi lors du frittage des filaments.**

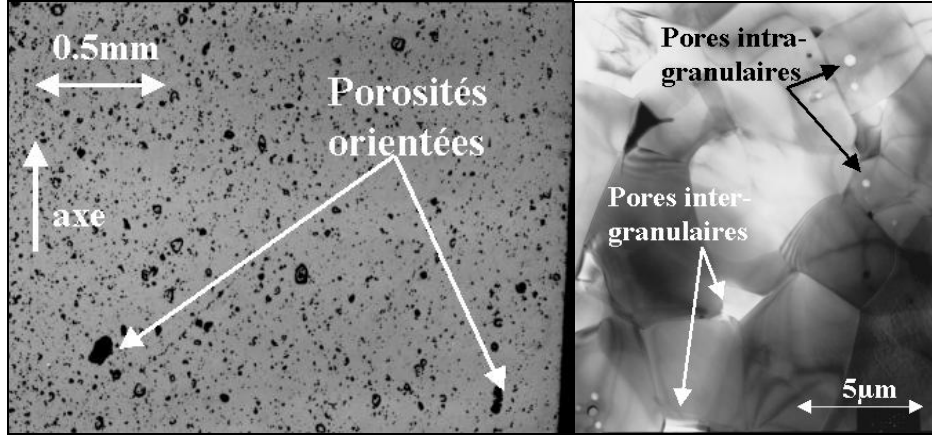
## 2. Etude de la microstructure des mono-filaments.

### 2.1. Les mono-filaments à base de poudres

Après frittage, les mono-filaments ont un diamètre de  $2.9\pm 0.2$ mm et une longueur d'environ 100mm mais ne peuvent être considérés comme rectilignes que sur de faibles longueurs (quelques centimètres).

2.1.1. Les filaments d'alumine- $\alpha$ .

L'analyse par diffraction des rayons X, révèle uniquement la présence de la phase  $\alpha$  de l'alumine dans ces filaments (annexe DP1). Aucune texture n'a été notée.



**Figure D-II-9 Photographies optique et en transmission des différents types de porosités rencontrées au sein d'un filament d'alumine- $\alpha$  fritté à 1670°C.**

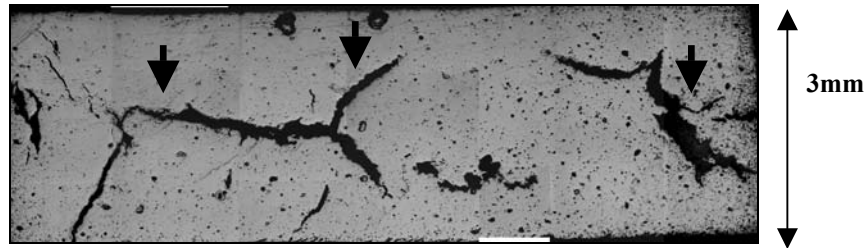
L'observation de sections polies de filaments (Figure D-II-9, gauche), montre l'existence d'un grand nombre de petits pores (quelques dizaines de  $\mu\text{m}$ ) plutôt de forme circulaire et distribués uniformément. D'autres porosités plutôt de formes allongées et alignées avec l'axe du filament (i.e. la direction d'extrusion) sont observables. Elles sont de taille supérieure aux pores précédents (quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) et sont distribuées de manière aléatoire au sein du filament. La quantification par analyse d'image de ce type de pores, montre que les petits pores représentent  $4.5 \pm 0.5\%$  en volume du matériau alors que les plus gros représentent  $12 \pm 0.5\%$ . Ces défauts sont attribués à la qualité de la pâtes après mélange (présence de bulles d'air) ainsi qu'à la rhéologie des pâtes (pores alignés).

Les observations à l'échelle de la microscopie en transmission, révèlent également de la porosité intergranulaire (de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) et de la porosité intra-granulaire ( $< 1 \mu\text{m}$ , Figure D-II-9, droite).

Cependant, à l'échelle optique, il existe un autre type de porosité beaucoup plus grand qui n'a pas été pris en compte dans les calculs précédents : ce sont de larges fissures localisées au centre du matériau dont la formation a lieu pendant l'étape de frittage (Figure D-II-10). Leur formation peut être attribuée à la présence au cœur du filament, d'un reste de thermoplastique au début de l'étape de frittage, même après l'étape préalable de traitement thermique destinée à sa totale élimination. Ces gros défauts rendent les filaments très fragiles, d'où de nombreuses pertes en matériau lors de leur préparation pour l'observation.

La taille moyenne des grains est de  $7 \pm 2 \mu\text{m}$ . Quelques petits grains de zirconium ont été notés aux interfaces dans ces matériaux composés uniquement de poudres d'alumine sans aucune mention de la présence d'impureté de zirconium. On attribue leur présence à une pollution pendant le mélange des

différentes poudres, due à l'utilisation de billes de zircone. Des pointés EDX à l'intérieur des grains d'alumine- $\alpha$ , ne révèlent pas la présence d'impuretés. Aucune phase silicatée n'a été notée aux joints de grains.

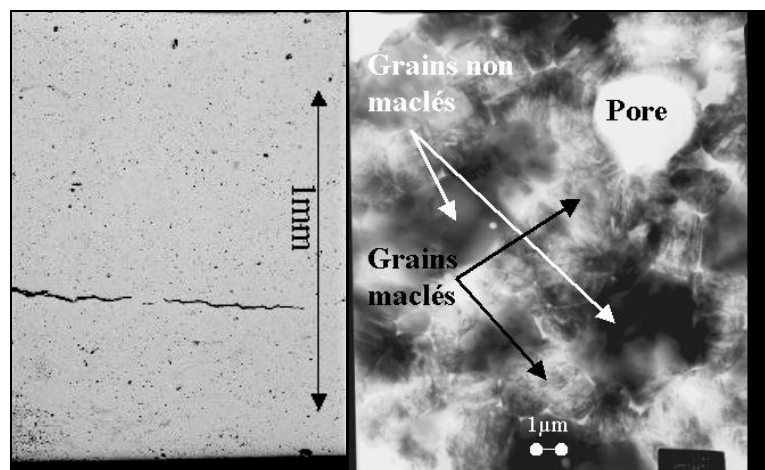


**Figure D-II-10** Vue optique d'une section de filament d'alumine- $\alpha$ .

### 2.1.2. Les filaments de zircone.

L'analyse par diffraction des rayons X, révèle la présence de la phase monoclinique et de la phase quadratique de la zircone dans ces filaments ainsi que celle de l'alumine- $\alpha$  (annexe DP1). Cependant, les pics représentant la phase monoclinique seule, sont d'intensité faible voir négligeable comparée à celle des pics représentant la zircone quadratique. Si on considère le pic pour lequel,  $2\theta$  vaut  $33^\circ$ , c'est-à-dire celui correspondant à 100% d'intensité pour la phase monoclinique et en se basant sur les calculs de Green [GRE, 82], on estime la zircone monoclinique présente à hauteur de 2 à 3% dans le matériau.

Aucune texture n'a été notée dans ce type de filaments.



**Figure D-II-11** Photographies optique et en transmission des différents types de porosités rencontrés au sein d'un filament de zircone.

Les types de porosités présents à l'intérieur des mono-filaments de zircone sont comparables avec ceux des mono-filaments d'alumine (petites porosités et larges fissures au cœur du matériau). Cependant, la porosité est de plus petite taille ( $<0.1\text{mm}$ ) et de forme beaucoup plus sphérique (Figure

D-II-11). La quantification par analyse d'image sur les clichés optiques permet d'estimer cette porosité cumulée à  $5\pm 1\%$  en volume.

A l'échelle de la microscopie en transmission, on note aussi la présence en très faible quantité, d'une porosité inter-granulaire plus fine (quelques  $\mu\text{m}$ ). La taille moyenne des grains de zircon est estimée à  $0.5\pm 0.1\mu\text{m}$  lorsqu'ils sont maclés et à  $3\pm 1\mu\text{m}$  lorsqu'il ne le sont pas. L'analyse EDX des différents types de grains de zircon montre que tous contiennent de l'yttrium.

2.2. Les mono-filaments à base de sols.

Après frittage, les filaments ont un diamètre de l'ordre de  $2\pm 0.2\text{mm}$ , une longueur d'environ 60mm et ne sont rectilignes que sur de faibles longueurs ( $< 20\text{mm}$ ).

2.2.1. Les filaments d'alumine- $\alpha$ .

Composition	Conditions de frittage	Tailles de grains ( $\mu\text{m}$ ) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ZrO <sub>2</sub>
Boehmite + 5%poids $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1450°C/2h	4
Boehmite + 5%poids $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1500°C/2h	4.5
Boehmite + 5%poids $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1550°C/2h	5.5
Boehmite + 5%poids ZrO <sub>2</sub>	1450°C/2h	2.3/ <b>0.6</b>
Boehmite + 5%poids ZrO <sub>2</sub>	1500°C/2h	2.41/ <b>0.6</b>
Boehmite + 5%poids ZrO <sub>2</sub>	1550°C/2h	3/ <b>0.6</b>
Boehmite + 5%poids ZrO <sub>2</sub>	1550°C/3h	3.2/ <b>0.6</b>

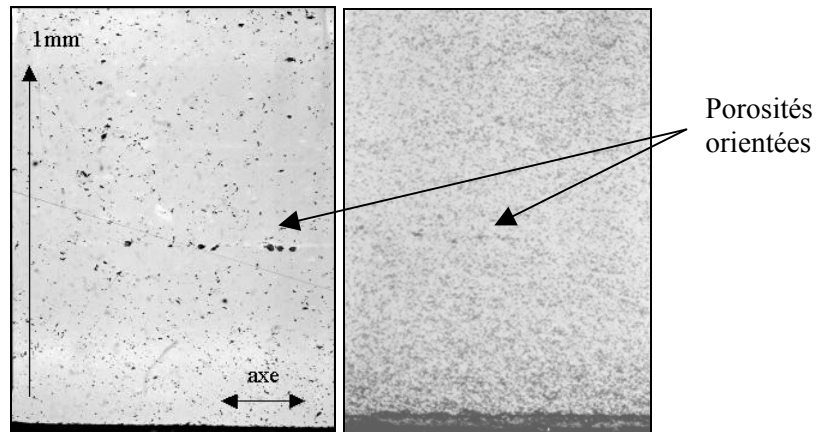
**Tableau D-II-3 Influence du traitement thermique sur la taille des grains.**

L'influence de deux type d'ajouts à hauteur de 5% en poids (poudres d'alumine- $\alpha$  250nm et de zircon 150nm) sur la microstructure des grains d'alumine- $\alpha$  est étudiée en parallèle avec celle du choix de la température de frittage du matériau.

Les températures de frittage ont pu être diminuées par rapport à celles utilisées pour un sol-gel de boehmite seul (cf. effet d'ajouts Chapitre A) et varieront de 1450 à 1550°C. Le Tableau D-II-3 résume les tailles de grains obtenues pour les différentes températures de frittage et les différentes compositions étudiées.

Quel que soit le traitement thermique subi par le matériau et le type de poudre ajoutée, il existe une porosité orientée dans le sens de l'extrusion, localisée la plupart du temps, près des bords ou au cœur des filaments (Figure D-II-12). Cette porosité de taille variable (quelques dizaines à quelques centaines de  $\mu\text{m}$ ) doit son existence à la fois à la rhéologie des pâtes et à la présence de bulles d'air dans la pâte après mélange avec les poudres d'ajouts.





**Figure D-II-12 Photographie optique de la porosité dans un filament de composition Boehmite + 5% en poids d'alumine- $\alpha$  (gauche) et + 5% en poids de zircone (droite), fritté à 1450°C pendant 2 heures.**

- Les ajouts d'alumine- $\alpha$

L'augmentation de la taille des grains d'alumine- $\alpha$ , de paire avec l'augmentation de la température de frittage, a pour conséquence l'augmentation de la quantité de pores intra-granulaires, leur taille restant de l'ordre de 0.3 $\mu$ m. Même si, pour une température de 1450°C, on trouve encore des zones (très localisées), présentant une structure vermiculaire peu dense, les grains sont majoritairement facettés et la microstructure est isotrope. Pour 1550°C, on note une plus forte proportion de grains rectangulaires mais toujours aucune orientation préférentielle.

L'annexe DSG-2 présente la microstructure (observée en microscopie à transmission) de ce type de filaments pour les différentes températures de traitement thermique.

- Les ajouts de zircone

Pour une même température de frittage, la taille des grains d'alumine- $\alpha$  est approximativement divisée par 2 dans la cas d'ajouts de zircone, par rapport à la taille obtenue avec des ajouts d'alumine- $\alpha$ . La microstructure est isotrope. La porosité intra-granulaire précédemment observée dans les grains d'alumine- $\alpha$ , n'est pas développée dans ces matériaux à cause de la plus faible taille de grain.

L'effet de l'augmentation de la température de frittage de 1450 à 1550°C, est négligeable sur la taille des grains de zircone répartis de manière homogène au sein des différents matériaux (Figure D-II-13). Pour ce type de matériaux, la porosité inter-granulaire reste importante (Figure D-II-13) même si on ne peut pas parler de structure vermiculaire. Toutefois, elle est légèrement réduite par l'augmentation de la taille des grains d'alumine- $\alpha$ .

L'annexe DSG-2 présente la microstructure de ce type de filaments, observée en microscopie à transmission.

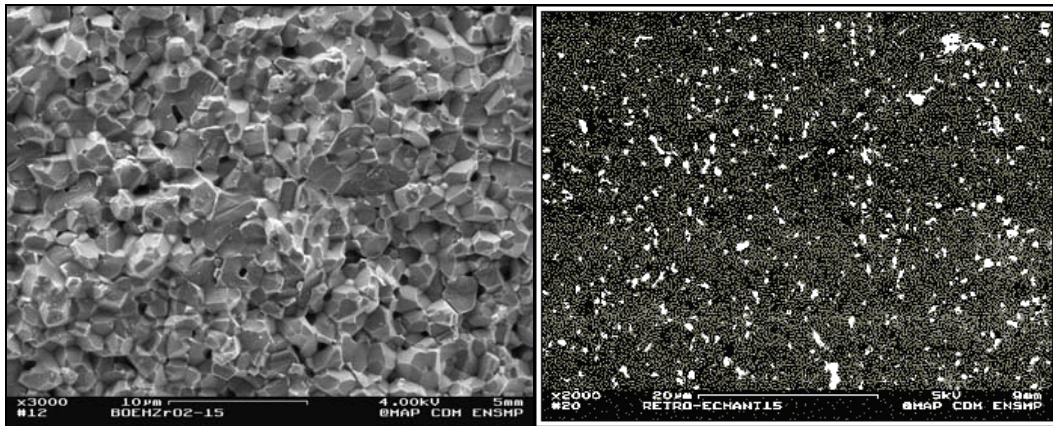


Figure D-II-13 Observations en microscopie à balayage de la porosité inter-granulaire (faciès de rupture) et de la répartition de la zirconie (électrons rétro-diffusés) pour un filament de composition boehmite+5% en poids de zirconie, fritté à 1450°C pendant 2h.

L'étude des spectres RX obtenus pour ces filaments confirme la présence d'alumine sous la forme  $\alpha$  uniquement et de zirconie quadratique et monoclinique. D'après l'intensité des pics observés sur le spectre présenté Figure D-II-14, on peut considérer que la quantité de zirconie monoclinique par rapport à celle de zirconie quadratique, est faible.

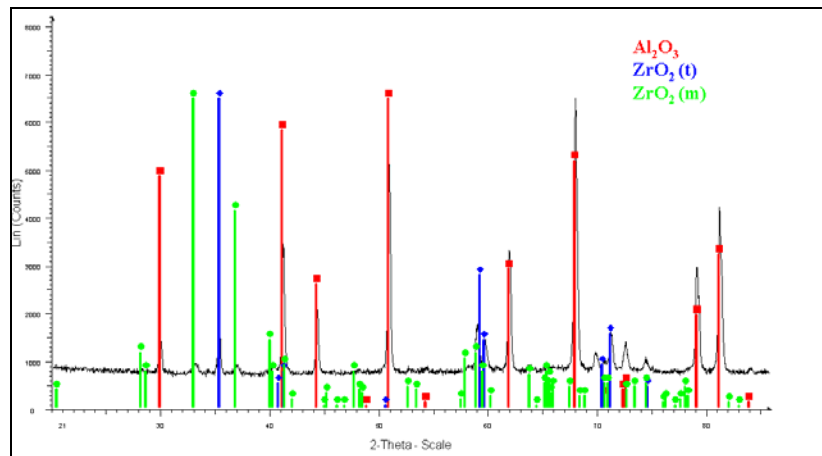
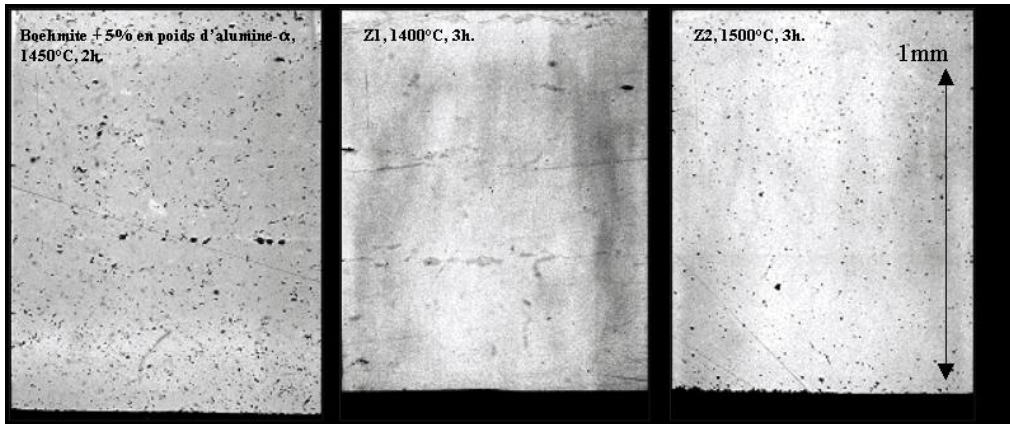


Figure D-II-14 Spectre RX d'un mono-filament de composition boehmite+5% en poids de zirconie, fritté à 1450°C pendant 2h.

### 2.2.2. Les filaments de zirconie.

Les photographies optiques (Figure D-II-15) révèlent aussi une porosité partiellement orientée dans les filaments de zirconie (compositions Z1 et Z2), mais la densité de ces filaments est considérablement plus élevée que celle des filaments d'alumine. On peut attribuer cet effet à une meilleure qualité de la pâte (moins de bulles pour une rhéologie comparable).

Notons tout de même, une porosité plus importante dans les filaments de composition Z2 que dans ceux de composition Z1.



**Figure D-II-15 Comparaison de la quantité de porosité observée en optique pour un filament d'alumine et des filaments de zircone de compositions Z1 et Z2.**

Le Tableau D-II-4 résume les tailles des grains de zircone et d'alumine- $\alpha$  en fonction des différentes conditions de frittage et des différentes compositions. Pour ces filaments, l'augmentation de la température de frittage se traduit par une augmentation de la taille des grains de zircone et d'alumine- $\alpha$ . Une augmentation de 100°C de la température de frittage, double la taille des grains de zircone comme d'alumine- $\alpha$ . La taille des grains d'alumine- $\alpha$  reste toutefois, 10 fois plus petite que celle estimée dans les filaments d'alumine.

	Conditions de frittage	Taille de grains ( $\mu\text{m}$ ) $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
<b>Z1</b>	1400°C, 3h	0.36/0.45
<b>Z1</b>	1450°C, 3h	0.51/0.62
<b>Z1</b>	1500°C, 3h	0.66/0.76
<b>Z2</b>	1300°C, 3h	0.22/0.24
<b>Z2</b>	1350°C, 3h	0.30/0.36
<b>Z2</b>	1400°C, 3h	0.37/0.53
<b>Z2</b>	1450°C, 3h	0.77/0.87
<b>Z2</b>	1500°C, 3h	0.53/0.57

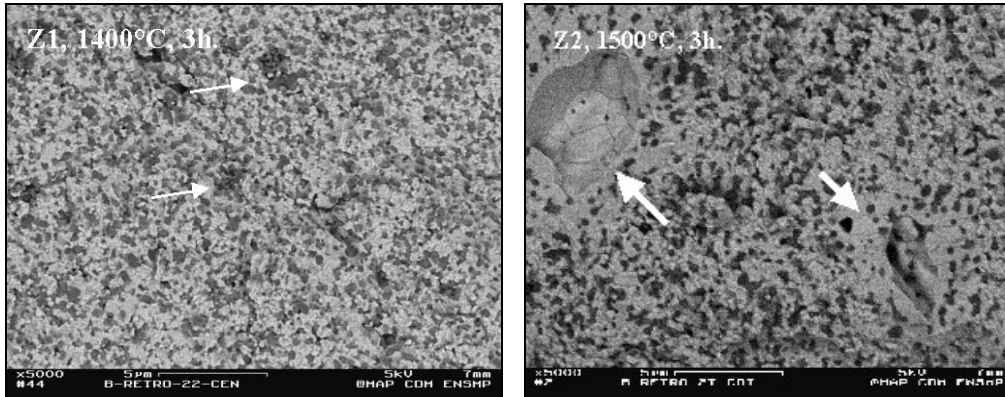
**Tableau D-II-4 Evolution des tailles de grains de zircone et d'alumine- $\alpha$  pour les filaments de zircone.**

L'étude de ces filaments par électrons retro-diffusés, met en évidence dans les filaments de composition Z1, l'existence de petits pores ( $<1\mu\text{m}$ ) entourés par de larges grains d'alumine sans forme particulière (en noir, Figure D-II-16), alors que pour la composition Z2, des pores de taille comparable, sont entourés de gros grain de zircone (en blanc, Figure D-II-16).

En ce qui concerne la composition Z1, l'augmentation de la température de frittage conduit à la disparition de ce type de défaut. Ce n'est pas le cas pour la composition Z2.

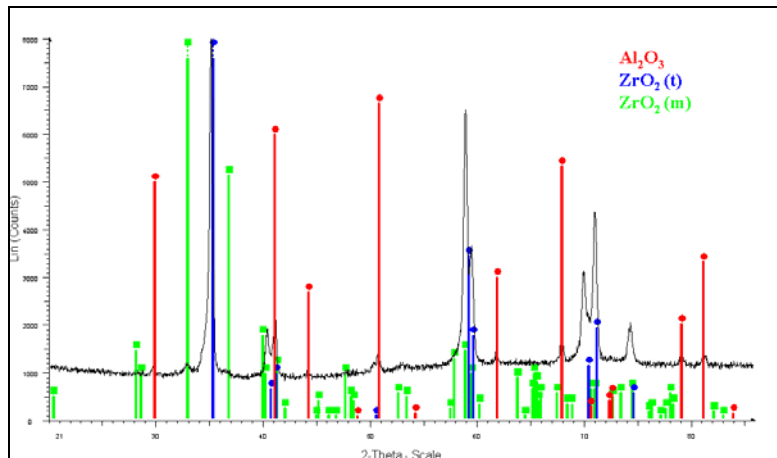
L'étude de la microstructure par microscopie en transmission, montre que les porosités intergranulaires sont quasi inexistantes dans les filaments de zircone. On retrouve la distribution bi-modale de la taille des grains de zircone dans les filaments de composition Z2. Il y a présence à la fois de grains maclés et non maclés (de taille supérieure et de forme irrégulière). La proportion de grains

maclés est plus importante dans les filaments de composition Z2. En ce qui concerne les grains d'alumine- $\alpha$ , leur croissance au sein des matériaux est isotrope. Seuls quelques grains de forme allongée ont été notés dans les filaments de composition Z1, frittés à 1500°C pendant 3 heures. L'annexe DSG-3 présente la microstructure, observée en microscopie à transmission, pour chacune des compositions des filaments de zircon.



**Figure D-II-16** Microstructures du voisinage des pores pour les filaments de zircon de compositions Z1 et Z2, étudiées par électrons rétro-diffusés.

L'étude des spectres RX confirme la présence de la phase  $\alpha$  de l'alumine et des phases monoclinique et quadratique de la zircon. Ici aussi, la zircon monoclinique peut être considérée comme présente en quantités négligeables (Figure D-II-17).



**Figure D-II-17** Spectre RX d'un mono-filament de composition Z2, fritté à 1450°C pendant 3h.

### 2.2.3. Etude des interfaces.

On s'est intéressé aux relations d'orientation pouvant exister entre les grains d'alumine et de zircon (intra comme inter-granulaire) mais aussi aux relations d'orientation entre deux grains d'alumine- $\alpha$

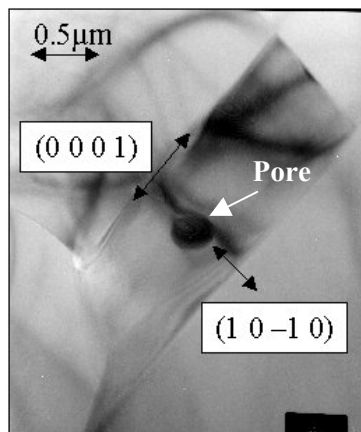
lorsque leur interface commune est plane et plus particulièrement lorsque ces grains sont aussi allongés (orientés ou non avec l'axe d'extrusion).

Pour chaque grain étudié, on a réalisé trois clichés de diffraction des électrons en microscopie à transmission en ne changeant chaque fois qu'un seul angle de tilt sur le porte échantillon. On a ensuite reconstitué l'état cristallographique du grain à partir de ces données, sur un canevas de Wulf. Une fois, la même chose réalisée pour le grain voisin, on a pu déterminer s'il existait des directions communes aux deux grains en superposant les deux canevas. Dans le cas de deux grains d'alumine- $\alpha$ , à l'aide d'un programme réalisé sous MATH CAD, ceci a ensuite permis à partir des positions de trois directions simples de chaque grain, de déterminer de manière automatique et plus rapide le trièdre de référence dans le repère du microscope pour chaque grain ainsi que la rotation (axe et angle) faisant passer d'un trièdre à l'autre. Pour chacun des cas, une vingtaine d'interfaces ont été choisies arbitrairement, ceci ne permettant pas de réaliser une très bonne statistique mais étant suffisant pour dégager des tendances.

Ici, sont présentés les résultats cumulés obtenus à la fois pour les filaments d'alumine (interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ) et de zircon (interfaces  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ ).

- Les interfaces planes  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les seuls couples de grains pour lesquels, le joint de grain étudié correspond à un plan commun simple, sont ceux qui ont une interface plane. Dans 100% de ces configurations, les plans communs observés sont :  $(0\ 1\ -1\ 0)$  ou  $(1\ 1\ -2\ 0)$  ou le plan basal  $(0\ 0\ 0\ 1)$ . La Figure D-II-18 présente un grain avec deux interfaces planes qui correspondent à des plans simples.



**Figure D-II-18 Grain allongé dans un mono-filament d'alumine de composition : boehmite+5% en poids d'alumine- $\alpha$  fritté à 1450°C pendant 2 heures.**

- Les interfaces  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Les grains de zircon peuvent présenter une symétrie quadratique ou monoclinique dans les deux types de mono-filaments. Les grains de zircon lorsqu'ils sont intra-granulaires, sont de forme sphérique.

Dans ce cas, pour tous les grains étudiés, il existe une relation d'orientation entre le grain d'alumine- $\alpha$  et celui de zircon. Pour les grains de zircon inter-granulaires, seuls 50% des couples de grains étudiés présentaient des relations d'orientation.

De manière plus générale, les plans cristallographiques des couples de grains alumine/zircon (quadratique ou monoclinique) sont alignés suivant l'une des relations suivantes :

$$\begin{array}{l} (0\ 0\ 0\ 1)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (1\ 0\ 0)_{\text{ZrO}_2} \\ (2\ -1\ -1\ 0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (1\ 0\ 0)_{\text{ZrO}_2} \\ (0\ 1\ -1\ 0)_{\text{Al}_2\text{O}_3} // (0\ 0\ 1)_{\text{ZrO}_2} \end{array}$$

Ces relations d'orientation sont aussi valables dans les filaments de zircon.

Pour les grains maclés présents dans ces matériaux, les grains de zircon monocliniques ont pour plan de macle le plan (1 1 1). Toutes les relations trouvées sont en accord avec celles de la littérature (cf. Chapitre A, [MAZ, 86]).

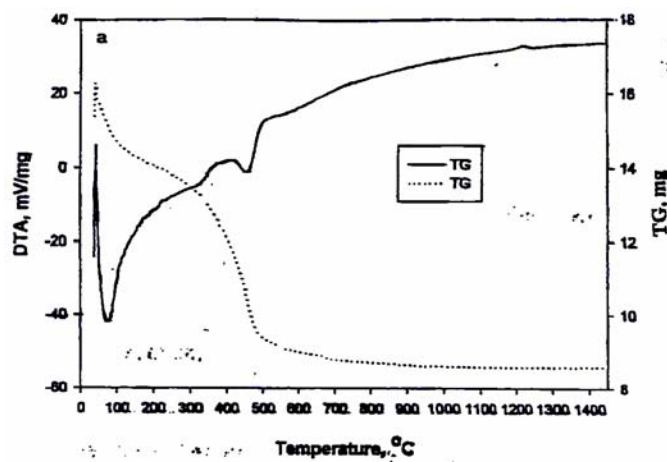
#### 2.2.4. Discussion.

Un des objectifs principaux de cette étude était de développer et de contrôler la microstructure d'une alumine- $\alpha$  obtenue à partir d'un sol de boehmite constitué de fines particules (30nm). Grâce à la littérature, on savait que réaliser une alumine- $\alpha$  de fine microstructure à de faibles températures de frittage était possible mais il était indispensable d'optimiser le procédé de manière à l'adapter à l'extrusion de filament manipulables et suffisamment chargés en particules.

- Passage à l'alumine- $\alpha$

Nos partenaires de l'Université de Birmingham, ont suivi la transformation de la boehmite en alumine- $\alpha$  par analyse thermique différentielle (ATD) et par thermo-gravimétrie (TG). Nous ne nous intéresserons qu'aux cas de la boehmite contenant des ajouts de poudres d'alumine- $\alpha$  (200nm) ou de zircon (30-150 $\mu\text{m}$ ). La Figure D-II-19 présente une analyse réalisée pour une boehmite contenant des ajouts d'alumine- $\alpha$ . On voit de manière évidente deux pertes de poids significatives à 100 et à 450°C correspondant respectivement au départ de l'eau présente sur la surface des particules de boehmite et à la déshydratation des groupement OH pendant l'étape de transition de  $\gamma\text{-AlOOH}$  à  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La température de transition à l'alumine- $\alpha$  est abaissée à 1225°C (1210°C si on utilise une taille de grains pour les ajouts de 30nm). Rappelons que sans ajout, frittée à 1600°C (3heures), la boehmite conduit à une structure vermiculaire (II-1.2.1.1). On trouve un effet comparable avec des ajouts de zircon (cf Partie A). Pour des ajouts de poudre de 200nm, à partir d'une température de frittage de 1125°C appliquée pendant 2 heures (1100°C si 30nm), la seule phase détectable sur les spectres RX est l'alumine- $\alpha$ . Différents mécanismes peuvent être tenus responsables de cette transition précoce vers l'alumine- $\alpha$ . En effet, la microstructure des sols utilisés (boehmite et boehmite+ajouts) ne présente

aucun gros agglomérat; les particules en forme de lattes de la boehmite sont très bien dispersées. Cette microstructure uniforme des sols avec des particules de petite taille (les ajouts d'alumine- $\alpha$ ), accroît la réactivité et réduit la température de transition. De plus, la plus grande quantité de groupement OH dans la boehmite diminue la « cristallinité » de l'alumine- $\gamma$ . La reconstruction d'une structure hexagonale du réseau d'oxygène à partir d'une structure cubique, lors du passage de la phase  $\theta$  à  $\alpha$  de l'alumine, a lieu à une plus faible température lorsque la « cristallinité » est diminuée [TSU, 98]. C'est la petite taille des cristallites (2-3nm) utilisés dans cette étude qui justifie l'accélération de la déshydratation de  $\gamma$ -AlOOH et de la formation de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ayant pour conséquence la transition précoce (<1200°C) de l'alumine- $\theta$  en alumine- $\alpha$ .



**Figure D-II-19 TG et ATD d'un sol de boehmite contenant des ajouts de poudre d'alumine- $\alpha$ .**

- Le rôle des ajouts d'alumine- $\alpha$

En ce qui concerne la morphologie des grains d'alumine- $\alpha$  après frittage, on voit clairement d'après nos résultats que les ajouts de poudres ont eu pour conséquence d'éviter d'obtenir la forme vermiculaire de l'alumine résultant de la croissance de grains d'alumine- $\alpha$  dans la matrice d'alumine- $\theta$  et ce même en frittant à des températures « faibles » (1300-1550°C). Les poudres ajoutées jouent le rôle de nucléant, diminuant les énergies d'activation et les températures de transition de phase.

Pour le cas d'ajouts d'alumine- $\alpha$ , au début, les nucléants apparaissent sur certains sites dans la phase  $\theta$ , puis ils commencent à croître aux alentours de la phase  $\theta$ . Au fur et à mesure que les grains d'alumine- $\alpha$  grandissent, l'interface entre les matrices d'alumine- $\alpha$  et - $\theta$  migrent dans la matrice d'alumine- $\theta$ , on parle de mécanisme contrôlé par les interfaces. Ces résultats ont été confirmés par des observations en microscopie à transmission.

La diffusion de l'oxygène dans le réseau d'alumine, est probablement le mécanisme principal qui contrôle la transformation de phase  $\theta$ - $\alpha$ . A travers le choix des ajouts, on a réussi à optimiser cette transition.

- La densification

Il est intéressant d'arriver à estimer l'effet des procédés de consolidation du filament quel qu'en soit la composition (effet du filtrage sous pression et de l'extrusion), sur la microstructure finale des mono-filaments en fonction des conditions de frittage. Que ce soit l'étape de filtrage sous pression ou celle d'extrusion, l'effet principal est l'augmentation de la densité du matériau. L'utilisation d'un procédé de consolidation en deux étapes, a pour avantage de resserrer la distribution de taille des pores [LIN, 97] ce qui conduit à une augmentation de la densité après frittage et pour les alumines de transition, à une diminution des températures de frittage. Avoir avant frittage un matériau bien densifié permet l'augmentation des aires en contact entre les particules voisines et une réduction du volume des micropores, d'où la diminution possible des températures de frittage. C'est la réduction de l'énergie libre de surface des particules qui est la principale force motrice lors du frittage. C'est pourquoi plus les particules sont petites, plus les rayons de courbure sont petits, plus l'énergie libre de surface est grande, plus la diffusion des atomes en surface entre les particules voisines est facilitée et plus la température de frittage peut être abaissée. De plus, les deux jours de mélange des sols avec les différents ajouts de poudres, optimisent encore la qualité du matériau car l'utilisation de poudres ultra-fines a aussi pour effet de réduire la température de cristallisation et d'augmenter la densification.

La « faible » porosité notée dans les mono-filaments, si on fait abstraction de la porosité orientée liée à la rhéologie de la pâte (présence de bulles d'air), est donc tout à fait justifiée pour ces matériaux obtenus à partir de sol-gels pour lesquels, on a su optimiser toutes les étapes d'obtention. La comparaison avec le matériau pilote pour lequel, il y a existence d'une fissure centrale liée au départ du thermoplastique (utilisé pour l'extrusion) mais jamais observée sur les mono-filaments à base de sol-gels, montre clairement les avantages de l'utilisation de tailles de poudres sub-microniques.

- Les ajouts de zircon

En ce qui concerne les mono-filaments d'alumine, l'effet de l'utilisation de grains de zircon comme inhibiteur de croissance des grains d'alumine est incontestable. De plus, dans ce type de filaments biphasés, il n'a été notée aucune croissance anormale ou fortement anisotrope des grains alors que pour des ajouts de poudres d'alumine- $\alpha$ , ont été notés des grains de forme rectangulaire très allongés et faisant de manière générale un angle compris entre 0 et 40° avec la direction d'extrusion. La faible quantité de silice présente dans les sols utilisés, peut avec la température élevée de frittage utilisée, expliquer la formation de ces grains observables dès 1450°C.

On peut aussi considérer que les ajouts de poudres de zircon, sont responsables de la disparition de la porosité intra-granulaire présente dans les grains d'alumine (liée à la diminution de la taille des grains). De manière générale, il n'y a aucun alignement préférentiel des grains avec la direction d'extrusion, on parlera donc de matériaux à microstructure isotrope.

Les spectres RX n'ont pas non plus permis de détecter d'anisotropie cristallographique dans ces matériaux.



- Les mono-filaments de zircone

Pour les mono-filaments de zircone, le peu d'influence des grains d'alumine- $\alpha$  sur la taille des grains de zircone est évidente malgré une distribution homogène de ces grains à l'intérieur du filament. Pour la composition Z1, on peut facilement parler de distribution uniforme de la taille des grains de zircone alors que pour la composition Z2, le fait d'avoir deux tailles de grains initialement conduit à une distribution bimodale. La densification de ces matériaux est bonne comme on peut le voir sur les photographies faites en transmission. On note aussi l'aspect maclé des grains quel que soit le traitement thermique subi. Il ne faut pas oublier que la préparation des lames minces (polissage mécanique + amincissement ionique) ou des surfaces polies mécaniquement, peut entraîner pour la phase zircone, des changements de phase. C'est pourquoi, ces observations semblent contredire les conclusions obtenues sur les spectres RX, à savoir que la phase quadratique est majoritairement présente dans le matériau. L'étude du diagramme de phase  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  (Partie A-III-1.2) sachant que l'yttrium est présent à environ 5% en poids, permet de valider les résultats obtenus en RX.

Tous les résultats obtenus dans ce paragraphe sont en accord avec ce que l'on pouvait attendre au vu de la littérature. L'effet des impuretés présentes n'est palpable que dans les mono-filaments d'alumine- $\alpha$ . A ce stade, leur importance au sein de la microstructure des filaments est négligeable.

### **3. Propriétés mécaniques à température ambiante.**

Les propriétés mécaniques (contrainte à la rupture, module d'Young) ont été déterminées par flexion 3-points. Seule la sélection des mono-filaments pour les matériaux obtenus à partir des sols, se fera à l'aide du test brésilien (mesure de la contrainte à la rupture en tension pour un matériau isotrope par un test simple de compression, le module d'Young n'est pas estimé).

#### 3.1. Les mono-filaments à base de poudres.

##### 3.1.1. Les résultats de flexion 3-points.

Les valeurs obtenues pour les contraintes à la rupture (Tableau D-II-5) sont comparables pour les deux types de filaments, seule la dispersion des résultats varie (3 essais par type de filaments): 15% de la valeur moyenne de la contrainte à la rupture dans le cas des filaments d'alumine, 45% pour ceux de zircone (un filament sans fissure centrale très bon i.e. 500MPa et deux similaires).

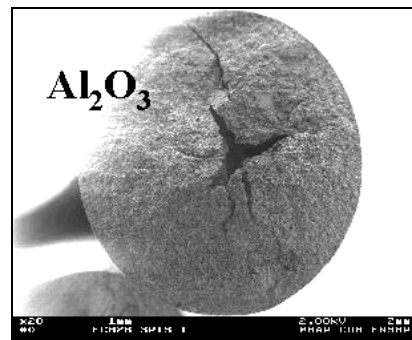
	$\sigma_R$ (MPa)	E (GPa)
<b>Alumine</b>	303 $\pm$ 46	276 $\pm$ 28
<b>Zircone</b>	316 $\pm$ 147	192 $\pm$ 18

**Tableau D-II-5 Résultats de flexion 3-points pour les mono-filaments à base de poudres.**

Alors que la valeur du module d'Young obtenue pour les filaments de zircone est comparable à celle que l'on trouve dans la littérature pour ce type de matériaux (210GPa), celle correspondant à

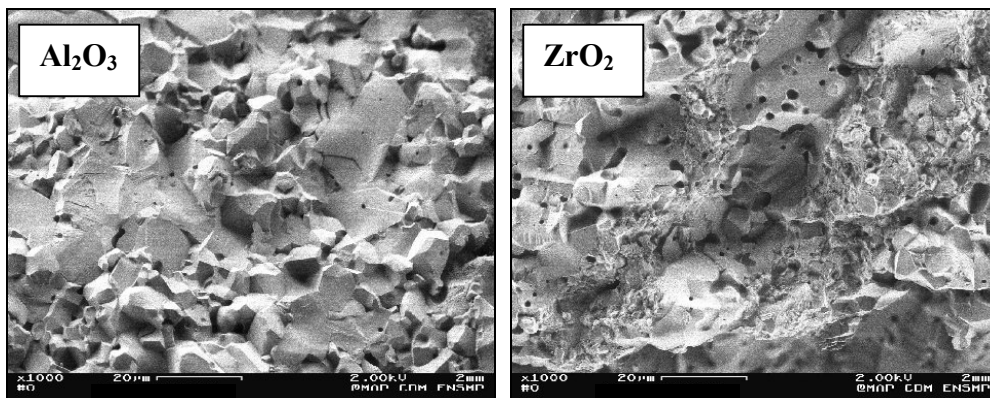
l'alumine- $\alpha$  est très inférieure (390GPa). L'observation des faciès de rupture (Figure D-II-20) montre qu'au centre des filaments, il y a une fissure en étoile, rayonnant du cœur du filament jusqu'à ses bords. Pour 100% des filaments d'alumine observés, ce type de fissure est présent, seule la longueur des fissures rayonnantes diffère alors que pour ceux de zircon ce type de fissure n'est pas présent systématiquement et est de manière générale de taille inférieure.

L'étude des sections transverses des filaments avant test révèle aussi l'existence de cette fissure centrale dans les matériaux. Son existence peut être attribuée à un phénomène de retrait lors du frittage du matériau, lié à la présence d'un reste de thermoplastique à cœur du filament (II-2.1).



**Figure D-II-20 Photographie d'une fissure en étoile obtenue sur un faciès de rupture en flexion 3-points pour un mono-filament d'alumine.**

Pour les deux types de filaments, la rupture est en mode mixte (Figure D-II-21). L'observation des faciès obtenus pour ces filaments permet de voir une porosité importante en intra-granulaire.



**Figure D-II-21 Observation des modes de rupture obtenus en flexion 3-points pour les mono-filaments d'alumine et de zircon.**

### 3.1.2. Discussion.

Le fait qu'il n'y ait pas réellement de différence entre les valeurs moyennes de contrainte à la rupture obtenues pour les différents types de filaments, semble confirmer que la rupture est initiée proche des fissures radiales dans les deux cas. Ces fissures sont de taille suffisamment importante pour être au

dessus de la valeur de défauts critique responsable de la rupture. La forte dispersion des résultats pour la zirconne peut aussi s'expliquer par la présence ou non d'une importante fissure dans le tronçon testé. En ce qui concerne, les différences observées sur les valeurs des modules d'Young par rapport à celles fournies par la littérature, on peut les attribuer à la porosité importante présente dans ces matériaux. Si on considère la loi empirique de Macenzie [MAC, 51], on peut remonter à une estimation de la porosité. Le module d'Young d'un matériau poreux peut s'exprimer en fonction de son module d'Young théorique et de P, le taux de porosité présent selon :

$$E_{\text{poreux}} = E_{\text{théorique}} \cdot (1 - 1.9P + 0.9P^2)$$

Ce qui après calcul fournit une estimation de la porosité de 17% pour les filaments d'alumine et de 5% pour ceux de zirconne.

La dispersion sur les valeurs de contraintes à la rupture pour les mono-filaments de zirconne peut être liée à la présence ou non de la fissure centrale dans l'échantillon testé car comme on peut le voir Figure D-II-10, ce type de fissure est présent de manière discontinue au seins des filaments. C'est pourquoi, en fonction du type de matériau et du choix aléatoire d'une longueur de filament à solliciter mécaniquement, ce genre de défaut peut être représenté plusieurs fois ou être absent.

Cependant, tous ces résultats sont en accord avec les valeurs de taux de porosité, obtenues par analyse d'image sur des échantillons polis (II-2.1).

Si on se base sur la théorie de Griffith pour estimer la taille de défaut critique ( $a_c = 2c$ ) dans ces matériaux, on a pour expression de la contrainte à la rupture et de la ténacité :

$$\sigma_R = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi c}} \quad \text{et} \quad K_{Ic} = \sigma_R \sqrt{\pi c}$$

avec  $\gamma$  l'énergie surfacique par unité de surface et E le module d'Young.

Pour une alumine, la ténacité est de l'ordre de  $2.5 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , ce qui correspond pour nos mono-filaments d'alumine- $\alpha$  à une taille de défauts  $a_c$  de l'ordre de  $40 \mu\text{m}$  et à une énergie surfacique de rupture  $\gamma$  de l'ordre de  $8 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$  c'est à dire de l'ordre des énergies de clivage des plans (1 0 -1 0) et (1 0 -1 2) de l'alumine à température ambiante [IWA, 83].

Dans le cas de la zirconne ( $3 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ), on trouve  $a_c = 60 \mu\text{m}$  et  $\gamma = 21 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ .

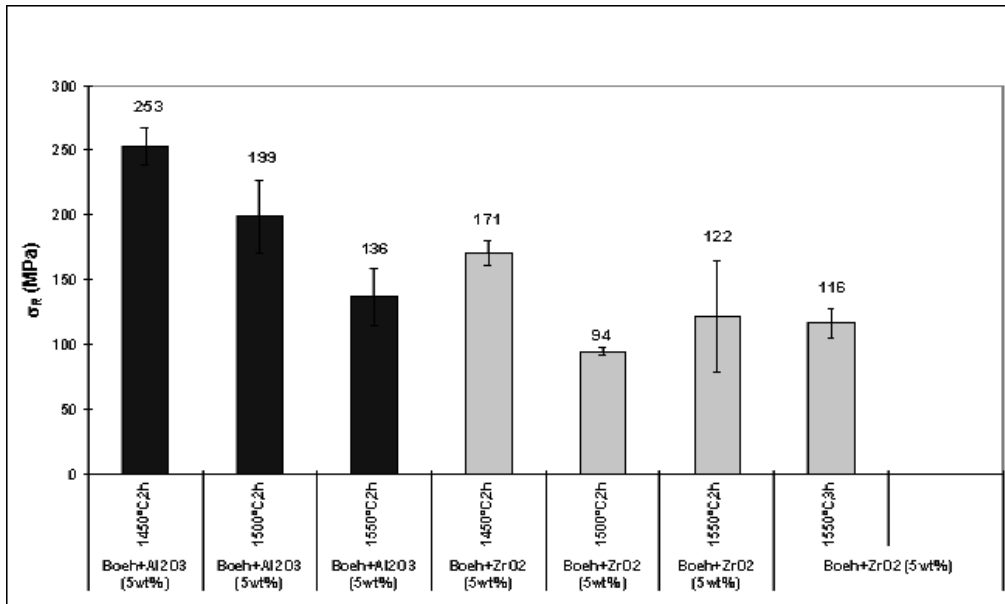
Ces résultats confirment le fait que la rupture a une forte probabilité d'être initiée par la fissure centrale lorsque cette dernière est présente dans le matériau.

### 3.2. Les mono-filaments à base de sols.

Aucune valeur de module d'Young ne sera donnée suite aux tests de compression diamétrale (i.e. test brésilien). Ce test est destiné à sélectionner une composition de manière rapide et simple, en se basant sur des propriétés mécaniques.

3.2.1. Le test brésilien.

La Figure D-II-22 présente les valeurs des contraintes à la rupture obtenues pour les filaments d'alumine et la Figure D-II-23 présente celles pour les filaments de zircon.



**Figure D-II-22 Résultats du test brésilien pour les mono-filaments d'alumine.**

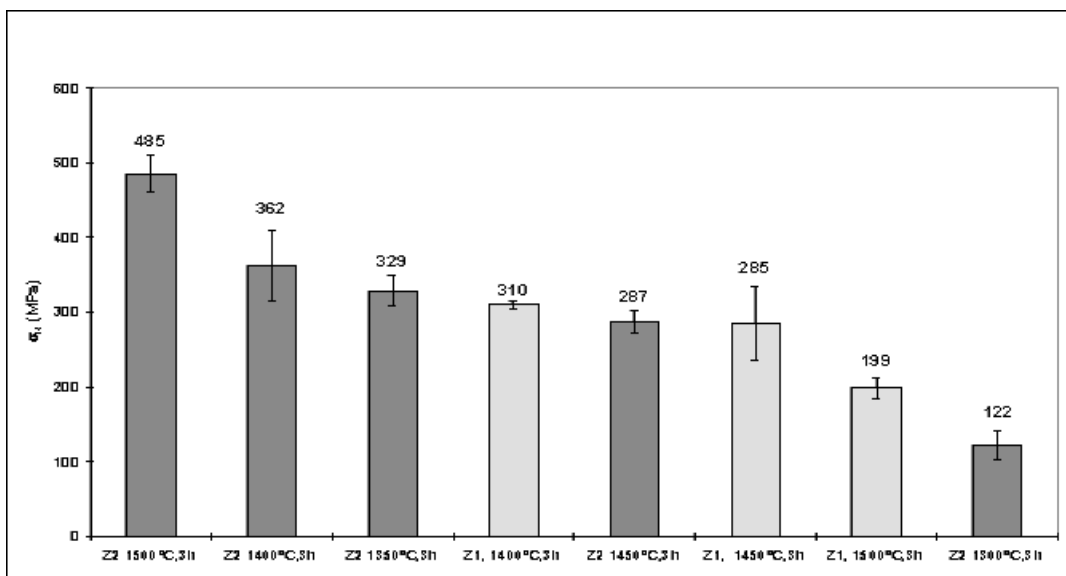
De manière générale, une augmentation de la taille des grains (i.e. une augmentation de la température de frittage), se traduit par une diminution de la valeur de la contrainte à la rupture sauf pour les filaments de composition Z2 pour lesquels, on a l'effet inverse. On peut aussi noter que la valeur maximale de contrainte à la rupture atteinte pour les filaments d'alumine (253MPa) de composition boehmite+5% en poids d'alumine- $\alpha$ , frittée à 1450°C pendant 2 heures, est la moitié de la valeur maximale atteinte pour ceux de zircon (composition Z2, 1500°C, 3h, 485MPa).

Pour la composition boehmite+alumine- $\alpha$ , la chute des propriétés mécaniques va de paire avec l'augmentation de la porosité au sein du matériau, augmentation due à la croissance des grains (porosité intra-granulaire). L'étude des faciès de rupture obtenus montre un mode mixte de rupture. L'annexe DSG-4 présente les différents modes de rupture (flèches noires pour inter-granulaire, blanches pour intra-granulaire) dans le cas d'un des filaments ayant le meilleur comportement mécanique à température ambiante (composition boehmite +alumine- $\alpha$ , fritté à 1450°C, 2 heures). On pourra noter la présence d'une forte porosité intra-granulaire dans les longs grains d'alumine- $\alpha$ .

Pour les filaments de composition boehmite+zircon, la rupture est très majoritairement de type inter-granulaire pour les deux populations de grains. L'annexe DSG-4 présente le type de faciès obtenu pour le filament ayant les meilleures propriétés mécaniques (boehmite +5% en poids de zircon, 1450°C, 2h).

Si on compare les deux séries de résultats obtenues pour les filaments d'alumine, les contraintes à la rupture sont plus faibles lorsque l'on ajoute de la zircone à la boehmite. Pour ces filaments biphasés, le renforcement des propriétés mécaniques attendu du fait de la présence des grains de zircone (phase quadratique i.e. renforcement par transformation de phase q-m) et de la réduction de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  n'a pas lieu. L'importante quantité de porosités inter-granulaires présentes dans ces matériaux (conditions de frittage à revoir) explique ce mauvais comportement mécanique.

L'utilisation de deux tailles de grains dans les filaments de zircone (composition Z2) semble être bénéfique du point de vue des propriétés mécaniques même si, on a noté lors de l'observation de la microstructure de ces filaments, des pores entourés de grains d'alumine- $\alpha$  ou de gros grains de zircone. Le traitement thermique responsable de la croissance des grains provoque également la disparition de ces pores et on comprend mieux pourquoi pour cette composition, c'est de manière générale, l'augmentation de la taille des grains qui est associée mais non corrélée à une augmentation de la contrainte à la rupture. La rupture est majoritairement mixte pour les deux compositions avec une proportion plus importante de rupture intra-granulaire pour la composition Z2 autour des pores. L'annexe DSG-4 présente le type de faciès de rupture obtenu pour les filaments de type Z2 frittés à 1500°C pendant 3 heures.



**Figure D-II-23 Résultats du test brésilien pour les mono-filaments de zircone (Z1 i.e. 1 taille de poudre 30nm, Z2 i.e. 2 tailles 30 et 200nm).**

### 3.2.2. Comparaison des résultats entre le test brésilien et le test de flexion 3-points.

En parallèle des essais de compression diamétrale, des tests de flexion 3-points ont été réalisés à l'Université de Birmingham, sur les mêmes compositions mais uniquement pour certains traitements thermiques. On peut tout de même, en comparant les deux séries de tests, valider l'utilisation du test

brésilien comme test de sélection, les classements obtenus étant similaires au sein d'une même série. On peut aussi utiliser la comparaison entre ces tests pour estimer les valeurs du paramètre de Weibull  $m$  pour ces matériaux à partir d'une description statistique (valeurs réutilisées par la suite).

- L'approche de Weibull

Rappelons que la sollicitation du matériau ne se fait pas selon les mêmes plans au sein du filament (parallèlement à l'axe du filament pour le test brésilien et perpendiculairement pour le test de flexion 3-points, Figure D-II-24) et que les échantillons testés sont de volumes différents.

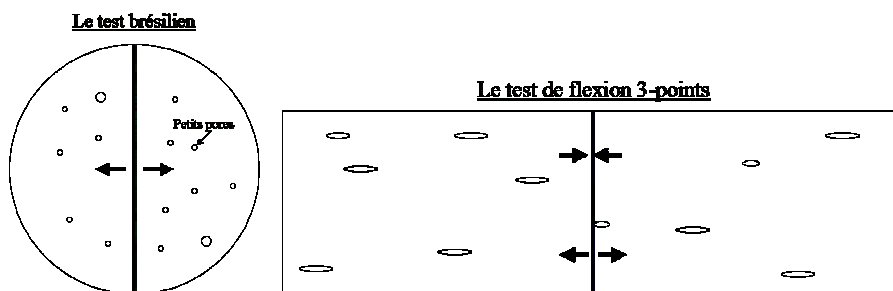


Figure D-II-24 Schématisation de la sollicitation du matériau pour chacun des tests.

Le comportement mécanique des céramiques à basse température est de type élastique-fragile. La rupture en traction intervient à partir de défauts pré-existants dans le matériau. La résistance à la rupture en traction de ces matériaux est contrôlée par la distribution des défauts et présente un caractère aléatoire. C'est pourquoi, une approche statistique s'avère nécessaire. La description de la distribution de contrainte à la rupture pour un matériau fragile se fait à l'aide de la statistique de Weibull. C'est la théorie du maillon le plus faible : le matériau est assimilé à une chaîne d'éléments de volume dont la rupture du plus faible conditionne la ruine de l'ensemble. Une distribution de Weibull à deux paramètres pour un élément rompant à cause d'une contrainte en tension  $\sigma$  sera alors écrite :

$$P=1-\exp\left[-\int_V\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \cdot dV\right]$$

avec  $P$  la probabilité de rupture,  $m$  le module de Weibull et  $\sigma_0$  la contrainte caractéristique. Plus la valeur de  $m$  est grande et plus la distribution de contrainte sera étroite. De manière générale pour des céramiques, la valeur de  $m$  est comprise entre 2 et 20. On peut aussi écrire cette expression sous la forme :

$$\ln\left(\frac{1}{1-P}\right)=L_F V\left(\frac{\sigma_{\max}}{\sigma_0}\right)$$

avec  $\sigma_{\max}$  la contrainte appliquée maximale,  $V$  le volume sollicité et  $L_F$  un facteur de chargement. Le produit  $L_F V$  est aussi appelé volume effectif  $V_{\text{eff}}$ . Ce facteur égal à 1 dans le cas de la traction uniaxiale, est exprimé de manière générale par :

$$L_F = \int_V \left( \frac{\sigma}{\sigma_{\max}} \right)^m \frac{dV}{V}$$

Dans le cas de la flexion 3-points, on obtient après calculs l'expression suivante:  $L_{3\text{-pts}} = 1/(2(m+1)^2)$ .

D'après Neergaard [NEE, 97], pour le test de compression diamétrale, on peut utiliser l'expression suivante:  $V_{\text{effBrésilien}} = L_{FB} V_B = 0.21209 \cdot D^2 \cdot t \cdot m^{-0.48338}$  avec D le diamètre et t la longueur du cylindre. Cette loi empirique conduit à une erreur de 2% sur la valeur réelle de ce volume.

L'intérêt de ce type d'approche est aussi de voir directement comment la contrainte d'un matériau fragile varie avec la taille de l'échantillon testé et la manière de le charger en remontant au module de Weibull. La relation précédente peut être modifiée afin de calculer la relation existant entre la contrainte  $\sigma_1$  pour un type de géométrie de chargement  $L_{1F}$  et une taille d'échantillon  $V_1$  et les mêmes données pour une autre configuration ( $\sigma_2, L_{2F}, V_2$ ).

Elle peut être écrite (pour une probabilité équivalente de rupture) :  $\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \left( \frac{L_{2F} V_2}{L_{1F} V_1} \right)^{1/m}$ .

- Estimation du paramètre de Weibull

Connaissant les valeurs de contraintes moyennes à la rupture pour les différents échantillons ainsi que leurs classements respectifs pour chaque série de tests, et considérant le volume moyen des échantillons testés dans chaque cas, on peut estimer la valeur de m. Seuls quatre échantillons de la série alumine et un de la série zirconne seront utilisés. Ces échantillons sont ceux pour lesquels le classement est identique en flexion 3-points et en compression diamétrale. Rappelons que même si, au sein d'une même série, le classement est identique quel que soit le type de test, pour les filaments de zirconne, c'est la composition Z1 qui donne les meilleurs résultats en flexion 3-points alors qu'avec le test brésilien, c'est la composition Z2. Le mono-filament de zirconne sélectionné est donc celui qui fournit les moins bons résultats dans les deux cas. Pour les filaments d'alumine, le classement est identique mais seuls quatre traitements thermiques sont identiques.

On validera le choix du paramètre m pour une série de compositions, lorsque celui-ci fournira les valeurs calculées de contraintes à la rupture en flexion 3-points, les plus proches de la valeur expérimentale fournie par nos partenaires (Tableau II-6).

Pour une valeur de m variant de 4 à 6 pour les filaments d'alumine (en fonction du traitement thermique) et pour une valeur de m égale à 2 pour celui de zirconne, on a quasi égalité des contraintes à la rupture calculées et expérimentales. Rappelons que chaque valeur moyenne annoncée ne correspond qu'à la moyenne de trois essais donc la valeur moyenne réelle peut être sous ou surestimée. De plus, pour les calculs, on utilise un volume moyen d'échantillon sollicité pour les échantillons testés en flexion 3-points.

Composition/ $\sigma_{3\text{-pts}}$ calculé	m=2	m=3	m=4	m=5	m=6	$\sigma_{3\text{-pts}}$ Expérimental
<i>Boehmite + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <i>1450°C, 2h</i>	288	293	305	403	386	308
<i>Boehmite + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> <i>1500°C, 2h</i>	209	227	237	308	297	294
<i>Boehmite + ZrO<sub>2</sub></i> <i>1500°C, 2h</i>	182	148	152	199	190	211
<i>Boehmite + ZrO<sub>2</sub></i> <i>1550°C, 2h</i>	196	121	123	158	151	144
<b>Z2 1300°C, 3h</b>	103	124	133	156	155	91

**Tableau II-6 Récapitulatif des valeurs calculées de  $\sigma_{3\text{-pts}}$  pour différentes compositions, m variant de 2 à 5.**

Toutefois, la différence des valeurs obtenues lorsque la valeur du paramètre de Weibull est modifiée, permet de dire que ces calculs sont une approximation mais ne permettront pas de faire une analyse statistique. L'erreur commise sur l'estimation de m par ces calculs, est négligeable par rapport à celle qui serait calculée en prenant en compte le faible nombre de tests. Vu la précision de ces calculs, il serait présomptueux de directement les relier à nos observations de la microstructure et des défauts de chaque type de filament. Cependant, ils semblent en accord avec celles-ci, à savoir que pour les filaments d'alumine, la distribution des défauts est plus homogène que pour les filaments de zircon pour lesquels, on observe une distribution en taille des défauts plus étendue.

Les compositions sélectionnées en se basant à la fois sur des considérations micro-structurales et mécaniques sont : pour les mono-filaments d'alumine, la composition boehmite+5% en poids d'alumine- $\alpha$ , frittée à 1450°C pendant 2h et pour les filaments de zircon, la composition Z2, frittée à 1500°C pendant 3h.

#### **4. Propriétés mécaniques à haute température.**

##### 4.1. Les mono-filaments à base de poudres.

Ces filaments ont été testés en flexion 3-points jusqu'à 1200°C. Seule la contrainte à la rupture et le module d'Young ont été déterminés. Aucun essai de fluage n'a été réalisé sur ce type de matériau. Pour tous les essais, la rupture a lieu dans le domaine élastique, même pour les mono-filaments de zircon. Le Tableau D-II-7 résume les valeurs de contraintes à la rupture obtenues pour chaque type de filaments à température ambiante, 1000°C et 1200°C. Dans tous les cas, l'effet de la température se traduit par une chute des valeurs.

Si à 1000°C, 70 à 80% de la valeur de la contrainte à la rupture à température ambiante est conservée, à 1200°C, seuls 35% le sont. Sur les faciès de rupture obtenus à 1000 et 1200°C, présentés en annexe DP-2, la rupture se fait en mode mixte (idem à température ambiante) quel que soit le type de filament observé. Dans les mono-filaments de zircon à 1200°C, on notera une augmentation sensible du nombre de ruptures inter-granulaires.



Composition	$\sigma_{RTamb}$ (MPa)	$\sigma_{R1000^{\circ}C}$ (MPa)	$\sigma_{R1200^{\circ}C}$ (MPa)	$\sigma_{R1000^{\circ}C}/\sigma_{Rtamb}$ (%)	$\sigma_{R1200^{\circ}C}/\sigma_{Rtamb}$ (%)
Alumine	303	220	110	72	36
Zircone	316	262	112	82	35

**Tableau D-II-7 Valeurs des contraintes à la rupture en fonction de la température pour les mono-filaments à base de poudres (1000 et 1200°C).**

L'évolution de la valeur du module d'Young en fonction de la température est présentée Tableau D-II-8. Il y a une diminution des valeurs des modules d'Young dès 1000°C, phénomène couramment observé avec ces types de systèmes. Nous reviendrons sur ces résultats lors de l'étude des filaments co-extrudés.

Composition	$E_{Tamb}$ (MPa)	$E_{1000^{\circ}C}$ (MPa)	$E_{1200^{\circ}C}$ (MPa)
Alumine	276	174	150
Zircone	192	150	110

**Tableau D-II-8 Evolution de la valeur du module d'Young en fonction de la température pour les mono-filaments à base de poudres.**

#### 4.2. Les mono-filaments à base de sols.

Seuls les filaments correspondant aux compositions sélectionnées (II-3.2) ont été testés en flexion 4-points à haute température par nos partenaires du CEIT. Rappelons que les compositions choisies sont la boehmite + 5% en poids d'alumine- $\alpha$  pour les mono-filaments d'alumine et la composition Z2 pour ceux de zircone. Cependant, ces mono-filaments étant destinés à être co-extrudés, les conditions de frittage doivent être prises identiques pour les deux types de filaments afin de pouvoir estimer sur la microstructure, l'effet de la multi-extrusion. Le choix des conditions de frittage a été fait par nos partenaires de l'Université de Birmingham à partir des résultats précédents sur la microstructure et les propriétés mécaniques des matériaux. Le choix définitif de ces conditions a eu lieu suite aux observations sur les matériaux co-extrudés (cf. paragraphe suivant). C'est pourquoi, dans cette partie, on s'est limité à l'étude du comportement mécanique de matériaux frittés à 1500°C pendant 2 heures.

Notons que pour des raisons, que nous justifierons lors de l'étude des matériaux co-extrudés, la quantité de cyclohexanone présente dans ces filaments de zircone est augmentée à 5g (au lieu de 1g). On a aussi testé la composition boehmite +5% en poids de zircone appelée par la suite ZTA, dans le but de comparer son comportement en tant que matériau biphasé alumine/zircone présentant une distribution homogène des grains de zircone, avec celui des matériaux co-extrudés biphasés (à structure alignée).

La contrainte à la rupture ainsi que le comportement en fluage ont été déterminés. Aucune estimation du module d'Young n'a été faite.

4.2.1. Evolution de la contrainte à la rupture à haute température.

Le Tableau D-II-9 présente les valeurs de contraintes à la rupture obtenues à 1300°C, en flexion 4-points (1 essai par valeur), ainsi qu'un rappel des valeurs obtenues en flexion 3-points à température ambiante (3 essais par valeur) et qu'une estimation de la contrainte à la rupture en flexion 4-points à température ambiante basée sur des calculs statistiques faisant intervenir à la fois la notion de volume effectif (II 3.2.2) et les résultats obtenus en flexion 3-points. Pour ce faire, on utilise l'expression :

$$\sigma_{3\text{-pts}}(L_{F3\text{-pts}}V_{3\text{-pts}})^{1/m} = \sigma_{4\text{-pts}}(L_{F4\text{-pts}}V_{4\text{-pts}})^{1/m}$$

avec  $L_{F3\text{-pts}}=1/(2(m+1)^2)$ ,  $L_{F4\text{-pts}}=(mL_i+L_o)/(2L_o(m+1)^2)$ ,  $L_i$  et  $L_o$  les valeurs des distances entre les couteaux intérieurs et les extérieurs (Resp. 20 et 40mm).

Contraintes à la rupture (MPa)	$\sigma_{R3\text{-points}}$ $T_{\text{Ambiante}}$	m	$\sigma_{R4\text{-pointsEquivalent}}$ $T_{\text{Ambiante}}$	$\sigma_{R4\text{-points}}$ $T=1300^\circ\text{C}$
Type de mono-filament				
Cerasol, 1500°C, 2h	500±100	6	332	139
Z2 1500°C, 2h	900±100			Pas de rupture
ZTA, 1500°C, 2h	358±50	5	225	111

**Tableau D-II-9 Contraintes à la rupture à température ambiante à 1300°C (Flexion 3 et 4-points).**

On constate à 1300°C, une chute de la contrainte à la rupture pour les filaments d'alumine et de ZTA. Seul le filament de zircon ne casse pas à la fois à cause du déplacement limité du système et de phénomènes de plasticité (Figure D-II-25), comportement classique de la zirconne à grains fins à haute température. On note aussi un début de plasticité pour les filaments d'alumine et de ZTA, phénomène classique à cette température pour des alumines polycristallines.

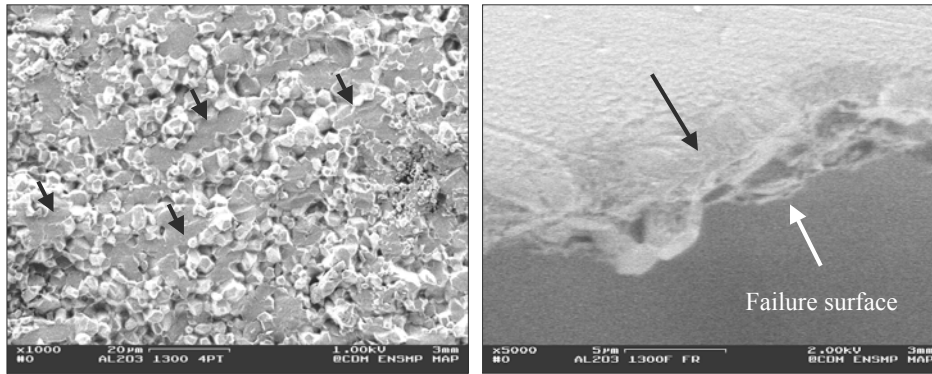


**Figure D-II-25 Photographie optique du filament de zirconne après essai.**

4.2.2. Etude des faciès de rupture et de la microstructure des mono-filaments.

- Les filaments d'alumine-α

A partir de 1000°C, l'alumine-α voit sa contrainte à la rupture diminuer. C'est pourquoi, il est normal qu'à 1300°C, on note une forte chute des propriétés mécaniques. En effet, si on se base sur les calculs réalisés lors de la comparaison du test de flexion 3-points avec le test brésilien, on doit considérer comme valeur de la contrainte à la rupture à température ambiante  $\sigma_R=332\text{MPa}$ , valeur estimée pour  $m=6$ . On a alors une chute de la contrainte de 60%.



**Figure D-II-26 Vues du faciès de rupture et de la section transverse proche du faciès après polissage.**

L'étude du faciès de rupture montre l'existence d'un mode mixte de rupture comparable à celui obtenu à température ambiante (Figure D-II-26, gauche). Une coupe transverse de ce faciès met en évidence, proche de la surface, l'existence d'une zone d'aspect différent du reste du filament (Figure D-II-26, droite). L'étude en microscopie à transmission de cette zone, présentée annexe DSG-5, révèle l'existence de long grains ( $>10\mu\text{m}$ ) non présents initialement dans le filament et identifiés par diffraction des électrons comme étant des grains d'alumine- $\alpha$ . Ces croissances de grains au niveau du faciès peuvent être expliquées par la combinaison de la charge et de la présence d'une phase silicatée aux joints de grains comme il a été noté aux points triples dans le matériau après frittage. On peut aussi remarquer l'importante porosité dans cette zone, liée à la forme des grains et qui peut expliquer l'aspect « rugueux » de cette zone (observé en microscopie à balayage). Le reste du filament présente la même taille de grain et la même porosité que les filaments avant test.

- Les filaments de zircon

Même s'il n'y a pas eu rupture des filaments, on s'est intéressé à la microstructure après test. La comparaison à la fois de la taille des grains et de la porosité montre que la microstructure obtenue est comparable à celle initialement présente dans le filament. L'annexe DSG-5 montre cette microstructure ainsi qu'un faciès de rupture obtenu après rupture manuelle du filament, sur lequel on peut noter l'existence de pores comparables à ceux existant après frittage. L'accommodation à la déformation se fait sans cavitation.

- Les filaments de ZTA

Pour ces filaments biphasés, la rupture se fait majoritairement en inter-granulaire (annexe DSG-5). La valeur de la contrainte à la rupture obtenue à haute température est comparable à celle obtenue pour les filaments d'alumine. Si on compare avec la valeur estimée à température ambiante ( $\sigma_R=225\text{MPa}$ , pour  $m=5$ ), on a alors une chute de la contrainte de 50%. A cette température, l'ajout d'une seconde phase (la zircon), influence peu la chute des propriétés mécaniques qui se fait dans des proportions comparables à celles obtenues pour l'alumine seule.

L'étude de la microstructure proche du faciès de rupture ne révèle aucune croissance extraordinaire de grains. On a une taille de grain et une porosité comparables à celles précédemment observées dans les filaments après frittage (annexe DSG-5).

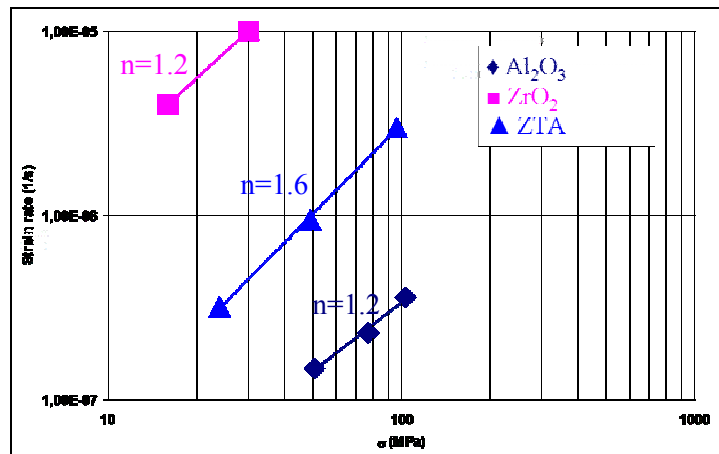
4.2.3. Le comportement en fluage des mono-filaments.

Le Tableau D-II-10 présente la durée totale  $t_f$  de chaque essai et la valeur de la flèche  $w_f$  pour chacune des conditions de chargement et chacune des compositions. Aucun des filaments testés n'a été jusqu'à la rupture, la durée des essais étant trop courte : environ 7 heures pour les filaments d'alumine et de ZTA et environ 1 heure pour ceux de zircon (à cause de la limitation en déplacement du système).

	Force appliquée (MPa)	$t_f$ (h)	$w_f$ (mm)
$Al_2O_3$	50	7.2	0.411
	77	5.9	0.539
	103	8.0	1.160
$ZrO_2$	16	0.7	1.413
	30	1.0	4.605
ZTA	24	6.5	0.783
	49	7.1	2.576
	96	6.5	5.273

**Tableau D-II-10 Récapitulatif des durées totales des tests de fluage et des valeurs de la flèche pour chacune des conditions de chargement et chacune des compositions.**

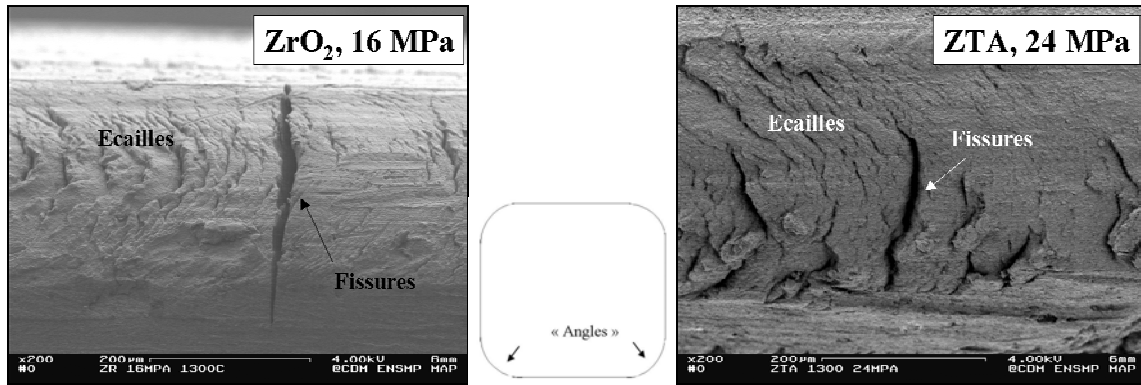
La Figure D-II-27 présente les vitesses de fluage et les valeurs des exposants de contrainte obtenus par le CEIT sur les mono-filaments. Chaque point correspond à un essai.



**Figure D-II-27 Vitesses de fluage des mono-filaments à base de sols, obtenus à 1300°C.**

Les valeurs d'exposant de contrainte varient de 1.2 à 1.6 pour ces matériaux. La faible quantité de phase amorphe notée aux points triples et l'absence quasi générale de films amorphes en intergranulaire, nous permet d'exclure un mécanisme de glissement des grains par présence d'une phase liquide ( $n=1$ ). Dans notre cas, les valeurs des exposants de contrainte correspondent à priori, à des mécanismes de fluage diffusion.

Avant de s'intéresser à la microstructure obtenue et aux mécanismes de fluage, on a observé la surface des filaments testés. Cette dernière est très endommagée par le temps passé dans le four mais on note des particularités.



**Figure D-II-28 Défauts observés en surface des filaments après fluage.**

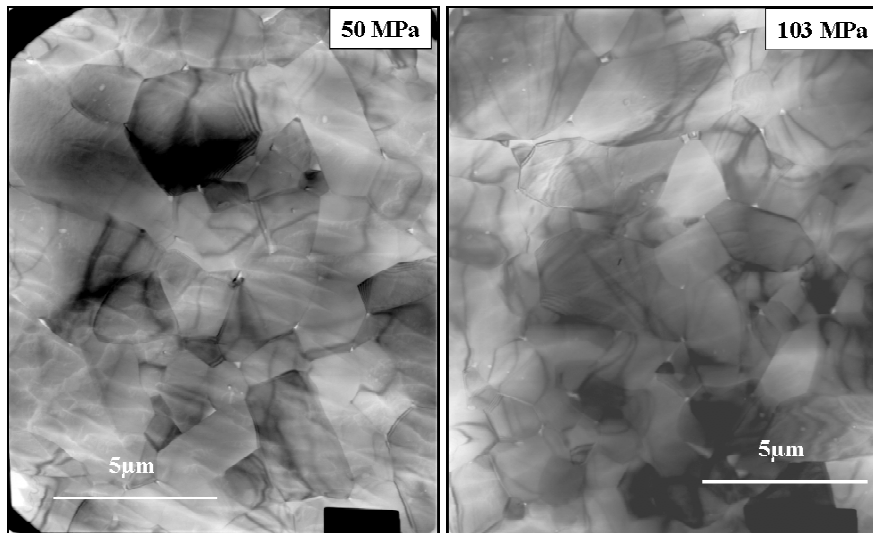
Comme le montre la Figure D-II-28, sur les « angles » des filaments testés de forme carrée, on a deux types de défauts caractéristiques : les écailles et les fissures. On peut attribuer l'existence d'écailles au procédé d'extrusion. De plus, leur « ouverture » pendant la déformation est responsable de l'initiation de fissures. Pour une même composition, la taille et le nombre des fissures de ce type augmentent de paire avec une augmentation de la charge appliquée.

- Les filaments d'alumine- $\alpha$

Quelles que soient les conditions de chargement, aucune croissance ni aucun alignement préférentiel des grains n'a été noté. L'observation de la microstructure à l'échelle de la microscopie en transmission (Figure D-II-29), met en évidence l'apparition d'une quantité considérable de petits pores, majoritairement localisés aux points triples.

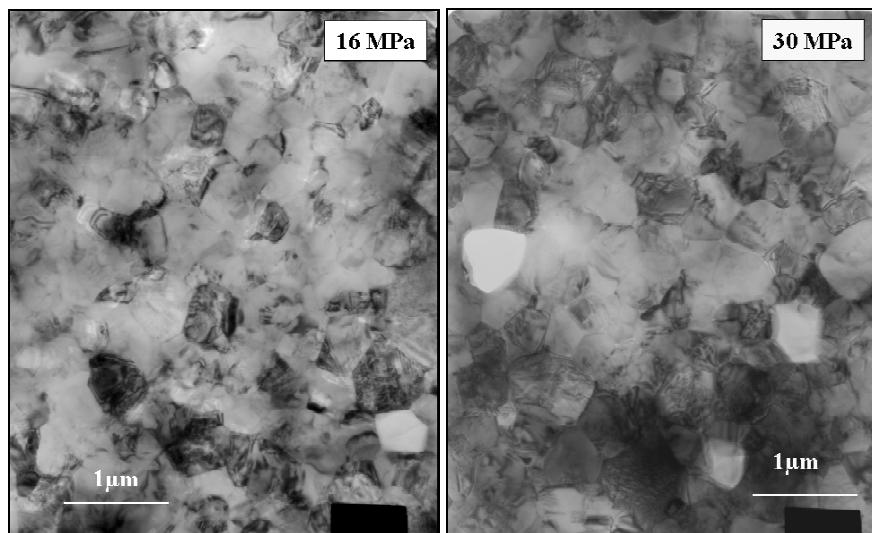
La déformation en fluage se fait par glissement aux joints de grains et est accommodée par les phénomènes de diffusion inter-granulaire. Le développement de cavités inter-granulaires est caractéristique de l'endommagement lié à ce type de mécanisme. C'est la courte durée des essais qui explique qu'aucune coalescence des cavités n'ait été notée, même à l'intérieur du filament chargé à 103MPa, pour lequel le déplacement atteint est maximum (pour ce type de composition). Toutefois, l'endommagement est général dans le matériau.

Ces résultats sont en accord avec tout ce qui se trouve dans la littérature sur les mécanismes de fluage pour une alumine poly-cristalline de taille de grains micronique.



**Figure D-II-29** Microstructure après fluage des mono-filaments d'alumine pour des forces appliquées de 50 et 103MPa.

- Les filaments de zircon



**Figure D-II-30** Microstructure après fluage des mono-filaments de zircon pour des forces appliquées de 16 et 30MPa.

Il n'y a pas de croissance de grains notable après fluage. Pour une même contrainte appliquée, les taux de fluage obtenus pour ces filaments sont approximativement trois décades au dessus de ceux obtenus pour l'alumine. Cela est dû à des glissements de grains plus aisés et mieux accommodés par les grains sub-microniques (de l'ordre de  $0.6\mu\text{m}$ ) des matériaux de zircon (coefficients de diffusion intergranulaires plus élevés que ceux des alumines). On ne note pas la présence de cavités dues au fluage après déformation (Figure D-II-30). Les pores observés sont entourés de gros grains comme nous l'avons déjà noté, dans les filaments après frittage. Ceux de petites tailles sont ponctuels et non liés à la déformation en fluage mais plus à la « disparition » d'un grain par amincissement dans ces zones

très fines. L'annexe DSG-6 montre qu'il y a aux interfaces des phénomènes localisés de dé-cohésion des grains même pour de faibles charges. Le fluage est dû au glissement des joints de grains combiné à un ré-arrangement des grains de zirconie pendant la déformation.

- *Les filaments de ZTA*

Les valeurs de taux de fluage reportées Figure D-II-27 sont intermédiaires entre celles des filaments de zirconie et celles des filaments d'alumine. On aurait pu s'attendre à trouver des taux de fluage inférieurs à ceux des filaments d'alumine grâce à l'effet d'épinglage des joints de grains attendu. A cette température, l'ajout de grains de zirconie n'est plus efficace pour épingle les joints. De plus, la taille des grains d'alumine étant inférieure à celle de ceux des filaments d'alumine, il est normal de trouver des taux de fluage supérieurs, ceux-ci étant proportionnels à l'inverse de la taille des grains à l'exposant  $m$  (exposant de taille de grains).

Avant fluage, ces matériaux contiennent déjà beaucoup de pores, c'est pourquoi, il est difficile de différencier l'endommagement dû à la déformation en fluage. Si phénomène de cavitation il y a, il est impossible à différencier de la porosité initiale. Toutefois, on peut noter une ré-organisation des grains de zirconie au sein du matériau (annexe DSG-6). La taille des grains de zirconie de l'ordre de  $0.6\mu\text{m}$  initialement, peut atteindre plus de  $1\mu\text{m}$ . Pour ce type de composition, la déformation est accommodée par le glissement aux joints de grains.

Nous reviendrons sur tous ces résultats lors de l'étude du comportement en fluage des filaments co-extrudés.

### **III. Les matériaux co-extrudés.**

Dans le chapitre II, nous avons étudié pour les matériaux à base de poudres et ceux à base de sols, les problèmes liés à l'extrusion d'un filament. On a essayé de choisir des compositions optimisées en se basant à la fois sur la microstructure et sur les propriétés mécaniques, tout en adaptant les compositions pour que chacun des filaments par la suite co-extrudé, présente la même rhéologie de pâte. Mais cette précaution est-elle suffisante? La microstructure de chacun des filaments présent dans le filament co-extrudé est-elle modifiée par rapport à celle du mono-filament après frittage dans les mêmes conditions? Qu'en est-il de l'alignement des phases? Et des propriétés mécaniques à température ambiante et à haute température? Nous allons essayer dans ce chapitre de répondre à toutes ces questions et de dégager les avantages et inconvénients liés à notre procédé de fabrication.

Le principe de la co-extrusion a été présenté Figure D-II-1. Il faut noter qu'entre chaque co-extrusion et quel que soit le type de filaments (poudres ou sol-gels), il y a eu manipulation des filaments par l'élaborateur puisqu'il doit les positionner dans le système avant de les co-extruder. Ces manipulations

peuvent endommager les filaments même si on a choisi des rhéologies de pâtes destinées à « résister » à cette étape.

## **1. La co-extrusion.**

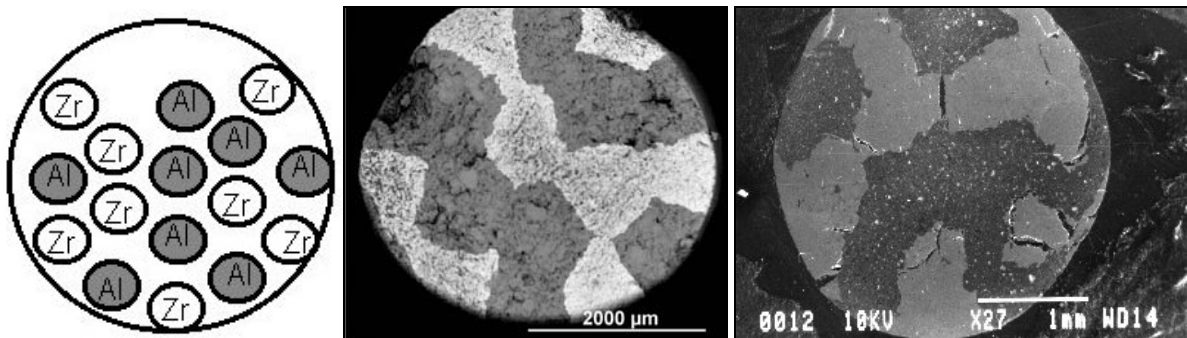
Dans cette partie, on va s'intéresser à l'optimisation du procédé de co-extrusion lorsque cela se révélera nécessaire, optimisation qui va de pair avec la modification des compositions précédemment sélectionnées. La microstructure des filaments obtenus sera observée.

### **1.1. Les filaments à base de poudres.**

#### **1.1.1. Première tentative.**

La première idée est de créer à partir des mono-filaments d'alumine et de zircone précédents, un filament co-extrudé contenant 50/50% de filaments d'alumine et de filaments de zircone. On va donc co-extruder huit filaments de chaque phase (diamètre initial 4mm). Le principe de géométrie choisie pour la répartition des filaments circulaires de chaque phase, est présentée Figure D-III-1 (gauche) ainsi que la distribution réelle de ces filaments après co-extrusion mais avant traitement thermique (centre) et celle obtenue après traitement thermique puis frittage à 1650°C pendant 2 heures (droite). La force utilisée lors de l'extrusion varie de 15 à 30MPa et le retrait mesuré après frittage pour ce type de filament est de 23%.

Juste après co-extrusion, même si on reconnaît bien la position initiale des filaments, la forme cylindrique initiale est perdue. A partir de ce stade, on parlera de fibrilles lorsque l'on parlera de filaments à l'intérieur d'un matériau co-extrudé qu'il soit fritté ou non. Cette structure reflète à la fois de la distorsion du thermoplastique visqueux pendant l'extrusion et celle lors du passage à l'intérieur de la filière (réduction du diamètre du filament et de la taille des phases).



**Figure D-III-1 Schéma de la distribution des filaments de chaque phase à l'intérieur du filament co-extrudé et photographies de la section de filament réellement obtenue avant traitement thermique (centre) et après l'étape de frittage (droite).**

Si on regarde la section obtenue après frittage, on note de larges fissures localisées dans la phase zircone (blanche). Il en existe de deux types principaux: celles qui suivent une interface jusqu'à



parfois encercler une fibrille et celles qui traversent une fibrille. Un autre type de fissures dans ce matériau semble être localisé dans les interstices laissés lors de l'empilement des filaments cylindriques. Ces zones de « non-contact » entre les phases sont accentuées par la différence de rhéologie des pâtes pendant l'extrusion couplée à une différence de comportement des deux phases lors du traitement thermique destiné à faire disparaître le thermoplastique présent. Les fissures présentes aux interfaces sont plutôt dues à un retrait différent de chacune des phases lors du frittage (18.6% pour l'alumine, 25.1% pour la zircone).

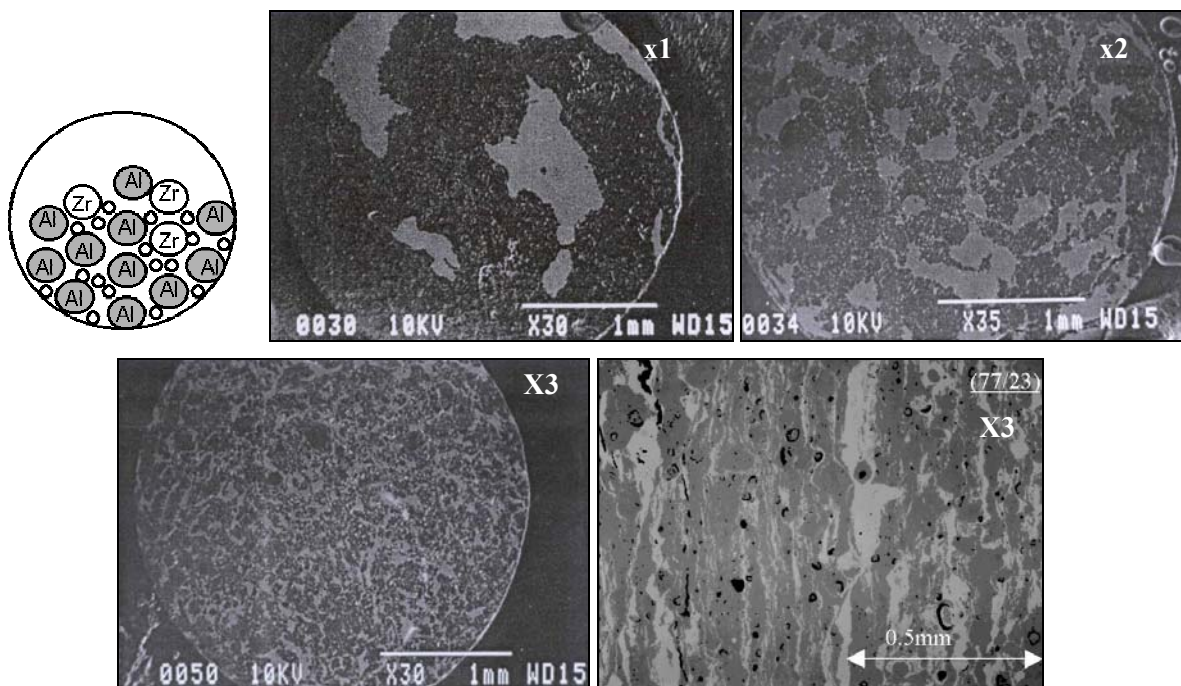
### 1.1.2. Les filaments co-extrudés.

L'idée retenue pour éviter les zones de non-contact et minimiser les problèmes liés à la différence de rhéologie des pâtes c'est à dire, les problèmes de distorsion, a été de modifier la distribution volumique des phases à l'intérieur du filament final et le diamètre des filaments. On se base sur l'observation qu'une pâte de plus faible viscosité peut plus facilement se déformer. C'est pourquoi, l'alumine qui est la phase de viscosité apparente la plus forte est employée comme phase majoritairement présente en volume alors que la phase zircone sera distribuée à l'intérieur du filament. On choisira deux ratio : 77/23% (configuration présentée Figure D-III-2 gauche) et 98.8/1.2% en volume pour les fibrilles  $Al_2O_3/ZrO_2$ . Pour diminuer les interstices existants liés à la forme cylindrique des filaments, on utilisera deux diamètres de filaments pour la phase zircone. Concrètement, cela se traduit dans le cas du ratio 77/23% en volume par la co-extrusion de trois filaments de 4mm de diamètre pour la phase zircone avec onze filaments de même diamètre pour la phase alumine. Entre ces gros filaments seront placés vingt filaments de phase zircone de diamètre 0.5mm de manière à réduire l'espace laissé entre les filaments. Cette configuration est extrudée avec une filière conduisant à un taux de réduction de diamètre de 4.75 :1.

Notons que la composition de la phase alumine a été modifiée ici (55% en poids de A16, 40% de Ceralox et 5% de Disperal) dans le but de mieux densifier pour une température de frittage légèrement supérieure mais une durée comparable, en jouant sur la distribution de la taille des poudres.

La Figure D-III-2 montre la microstructure obtenue selon une section de filament après 1, 2 et 3 co-extrusions ainsi que celle observée selon une section longitudinale après 3 co-extrusions (frittage à 1650°C, 2h). On distingue aisément la phase zircone (blanche) et la phase alumine (grise) ainsi que la distribution non homogène de la taille des filaments de zircone se traduisant par une distribution bimodale de la largeur des fibrilles de zircone. On peut aussi noter que même si les fibrilles semblent alignées avec l'axe du filament, elles n'ont pas une largeur constante ni une continuité évidente. Toutefois, on peut voir que la phase zircone même en étant fortement distordue à cause de son réarrangement au sein du filament lors de la co-extrusion, ne présente plus de fissures et est bien densifiée. Il n'y a plus de phénomène de dé-cohésion aux interfaces lié à l'existence de différents taux

de retrait lors du frittage. La majorité de la porosité est localisée à l'intérieur de la phase alumine et liée à la rhéologie de cette pâte.

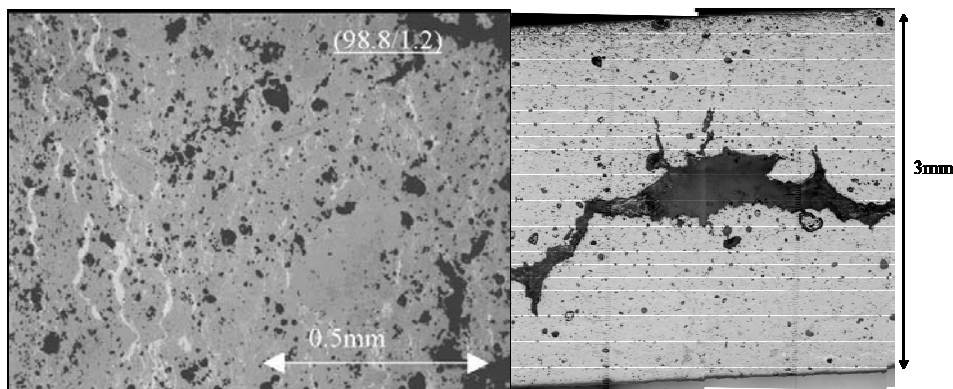


**Figure D-III-2 Schéma de la distribution modifiée (77/23) des filaments de chaque phase à l'intérieur du filament co-extrudé et photographies des sections transverse et longitudinale du filament obtenu après frittage et 1, 2 ou 3 co-extrusions.**

Un calcul simple, montre qu'après trois co-extrusions, la largeur des fibrilles de zirconie doit être de 5 ou  $37\mu\text{m}$  en fonction du diamètre initial de la fibrille considérée. La photographie de la section longitudinale montre clairement qu'il existe des fibrilles dont la largeur varie de 1 à  $100\mu\text{m}$  voir plus. En réalité, la distribution des filaments de zirconie se fait de manière aléatoire et semi-continue d'où les variations de diamètre des fibrilles le long du filament. Il en est de même lorsque l'on s'intéresse au ratio 98.8/1.2 (Figure D-III-3) utilisant des filaments de 4mm pour la phase alumine et 0.5mm pour la phase zirconie. La largeur théorique de la phase zirconie est inférieure à  $5\mu\text{m}$  alors que l'on note des fibrilles de largeur variant de 1 à  $30\mu\text{m}$ . La porosité est toujours localisée dans la phase alumine et la continuité des fibrilles de zirconie est encore moins évidente. La distribution des fibrilles à l'intérieur du filament n'est pas uniforme mais ceci peut s'expliquer par leur positionnement initial lors de la première co-extrusion. De plus, on note de longues fissures dans cette phase ainsi qu'une fissure centrale importante (Figure D-III-3, gauche) existant aussi pour l'autre ratio (Cf. annexe DP3) mais en moindres proportions. Cette « fissure centrale », est de taille et d'aspect comparable à celle observée dans les mono-filaments d'alumine lorsque le taux de zirconie présent diminue (cf. II 2.1). Cela confirme le fait que son existence est liée à la difficulté d'évacuer le thermoplastique pour les pâtes à base d'alumine (plus facile dans le cas d'une rhéologie de pâte type zirconie).

Les rhéologies différentes des pâtes co-extrudées combinées à des vitesses d'extrusion non homogènes au sein de la filière, conduisent à la déformation des filaments pendant l'extrusion mais aussi à des regroupement et/ou à des séparations de filaments d'où des tailles et des formes variables pour les fibrilles de zircon dans le filament final.

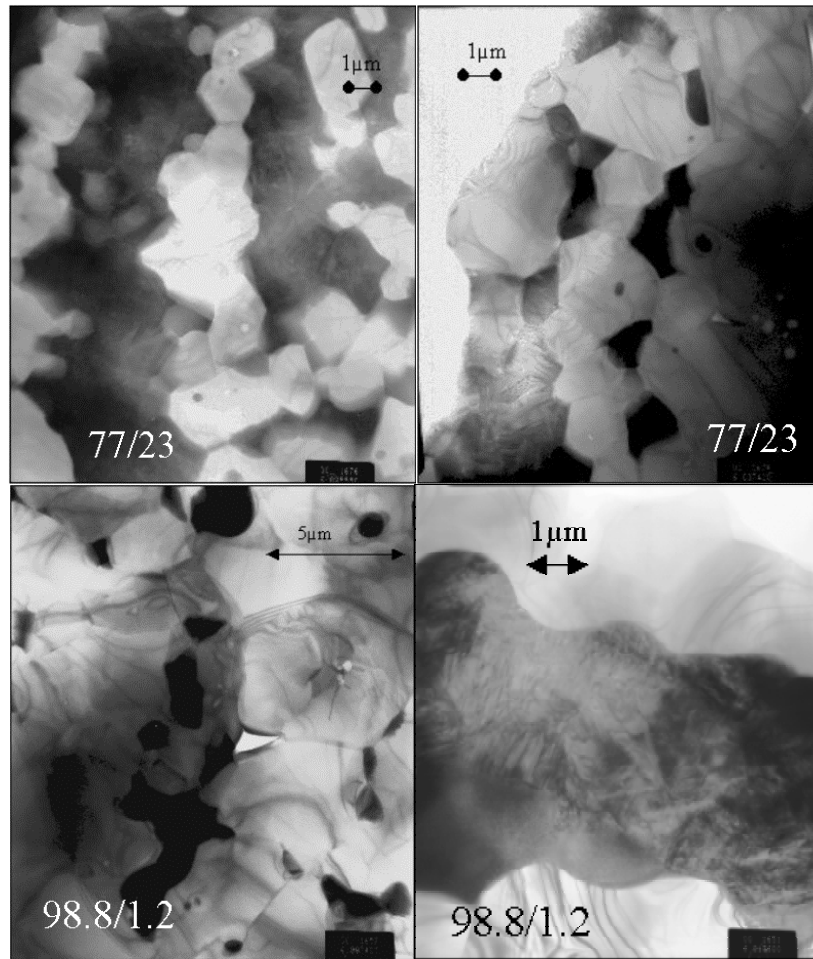
La quantification de la porosité par analyse d'image permet d'estimer la porosité à  $15\pm 5\%$  en volume pour un ratio de 77/23 contre  $20\pm 5\%$  pour un ratio de 98.8/1.2. La variation de taille et la discontinuité de la fissure centrale ainsi que le fait de sélectionner une zone que l'on veut représentative de tout le filament, conduit à des erreurs lors de l'estimation par analyse d'image, de la porosité présente dans les matériaux.



**Figure D-III-3 Photographies des sections longitudinales du filament (98.8/1.2) obtenues après 3 co-extrusions et une étape de frittage.**

Les observations par microscopie en transmission, montrent que les fibrilles très fines ( $< 5\mu\text{m}$ ) sont en fait non continues mais constituées de grains de zircon plus ou moins juxtaposés les uns aux autres (Figure D-III-4). La présence des fibrilles de zircon ne modifie pas la taille moyenne des grains d'alumine (environ  $10\mu\text{m}$ ) estimée pour un mono-filament d'alumine, si on utilise un ratio de 98.8/1.2. Par contre si la quantité de fibrilles de zircon est augmentée (77/23), deux cas de figures se présentent. Soit il n'y a pas d'influence sur la taille des grains d'alumine car la fibrille les contenant est de taille supérieure à la dizaine de  $\mu\text{m}$ , soit pour des fibrilles de plus petite taille ( $< 10\mu\text{m}$ ), suffisamment proches les unes des autres et séparées par des fibrilles de zircon continues, on a diminution de cette taille de grains ( $2\mu\text{m}$  en moyenne). Il n'y a pas pour autant un alignement notable des grains d'alumine avec l'axe de la fibre quels que soit le ratio et la largeur de la fibrille contenant les grains observés. De plus, lorsque les fibrilles sont suffisamment larges pour être considérées comme continues, les interfaces entre fibrilles ne sont pas planes car les grains d'alumines présents sont orientés aléatoirement.

Ces observations montrent qu'il n'y a pas de fissures aux interfaces confirmant les observations en microscopie à balayage.



**Figure D-III-4** Microstructures de fibrilles fines ( $<5\mu\text{m}</math>) dans les matériaux co-extrudés (ratios 77/23 et 98.8/1.2).$

Des analyses EDX ont été conduites proches des interfaces alumine/zircone afin de déterminer s'il existe un phénomène d'interdiffusion des éléments dans ces matériaux. L'annexe DP-4 présente quelques spectres caractéristiques obtenus. Aux joints entre deux grains d'alumine proches d'une interface (distance  $<10\mu\text{m}</math>), un pic représentatif de l'élément zirconium apparaît sans toutefois toujours aller de paire avec un pic détectable d'yttrium comme c'est le cas dans la phase zircone. Aucune phase silicatée n'a été détectée avec cette méthode aux joints de grains, un faible pic de Si est parfois détecté aux points triples.$

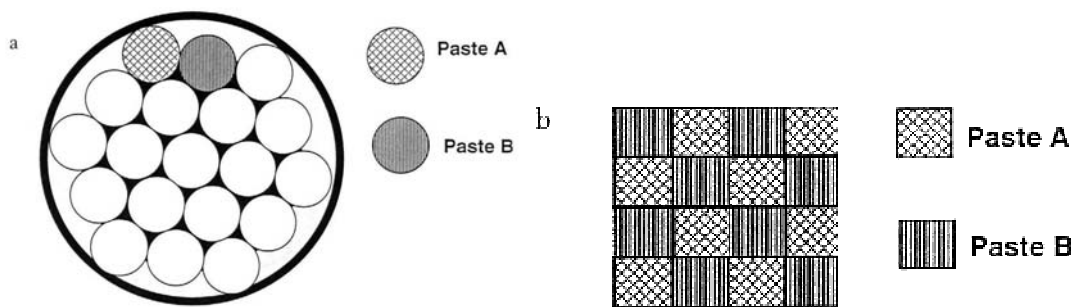
Les résultats présentés annexe DP-4 concernent le ratio 77/23 mais les observations sont identiques pour le ratio 98.8/1.2.

Pour ces matériaux, même si on note un effet sur la microstructure des grains d'alumine- $\alpha$  dû à la présence de fibrilles de phase zircone, on ne peut pas conclure à un réel contrôle de la microstructure grâce à la co-extrusion. De plus, le nombre de co-extrusions est limité à trois car après, il y a réellement dispersion de la phase zircone dans la phase alumine et on perd totalement l'alignement et la structure lamellaire biphasée. C'est à la taille des poudres utilisée qu'est liée cette limitation : on ne

peut co-extruder que jusqu'à ce que la taille des fibrilles atteigne la taille initiale des poudres présentes dans les pâtes. Après, on a dispersion de la seconde phase dans la première et on perd la notion de fibrilles.

1.2. Les filaments à base de sol-gels.

Riches de l'expérience de co-extrusion des filaments cylindriques précédents, on a voulu réduire la quantité de défauts liés au fait qu'il y a toujours existence de trous entre les filaments en contact si ceux-ci sont de même diamètre. On a vu que ce type de défauts pendant la co-extrusion était responsable de la distorsion des filaments au même titre que la différence de rhéologie des pâtes. On a donc co-extrudé des filaments de section carrée (4mm de coté). La Figure D-III-5 montre de manière évidente la diminution de porosité inter-filaments pour cette configuration. La configuration de l'extrudeuse a été aussi légèrement modifiée comme on peut le voir sur la figure DSG-2 de l'annexe DSG1, créant un angle dans la filière de 60°. Les dimensions de la filière de sortie carrée sont de 4mm de coté.

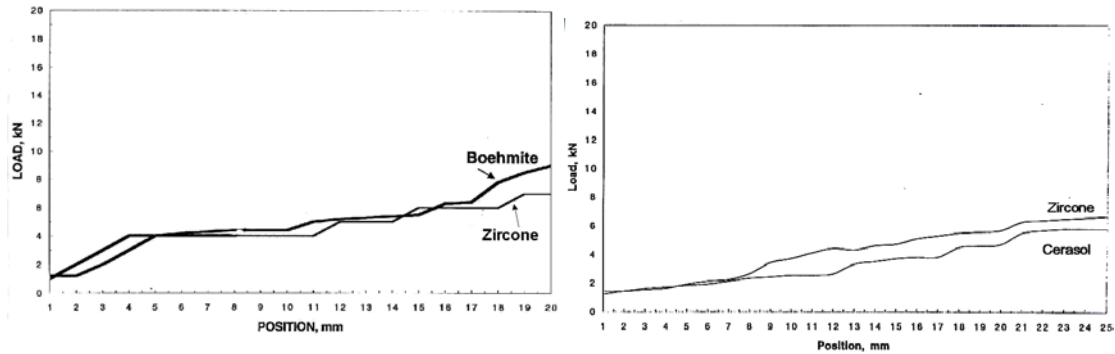


**Figure D-III-5 Schémas comparatifs de la distribution de filaments cylindriques (a) et carrés (b) afin de mettre en évidence la diminution de la présence de trous dans le cas des filaments carrés.**

Les filaments de coté 4mm sont réduits à 1mm après la première extrusion avec cette configuration. Après la seconde extrusion, c'est à dire l'extrusion de 16 filaments extrudés une première fois et positionnés côte à côte dans l'extrudeuse (configuration de la Figure D-III-5 avec un seul type de pâte biphasée à structure alignée), on obtient un filament contenant 256 fibrilles de taille 250µm en théorie. La troisième extrusion mène à une structure de 4096 fibrilles de taille 60µm. Le filament final pourra être extrudé une dernière fois seul de manière à réduire son diamètre à 2mm et/ou à modifier sa section (carrée ou cylindrique).

Le sol de boehmite précédemment utilisé dans les mono-filaments, a vu son prix de vente fortement augmenter pendant la première période du projet (2L de boehmite=100\$), c'est pourquoi on a choisi d'utiliser un autre sol fourni par notre partenaire, la société M2T, ayant la même taille moyenne de particules (50nm) : le Cerasol (British. Alcan). La sélection a bien sûr été basée sur la rhéologie de pâte obtenue afin qu'elle soit comparable à celle des mono-filaments de zircone sélectionnés. Il y a toutefois, des différences essentielles avec l'autre sol lors du passage à la céramique. En effet, la perte

de poids principale a lieu entre 100 et 450°C, indiquant le départ de l'eau et des groupement OH à l'intérieur des poudres de boehmite et la première transformation de phase de la boehmite se fait alors à 750°C. La transformation finale en alumine- $\alpha$  se passe entre 1200 et 1250°C. Le procédé d'obtention de la pâte n'a pas été modifié et comme on peut le voir Figure D-III-6 pendant l'extrusion le comportement rhéologique est comparable à celui du sol de zircon Z1.

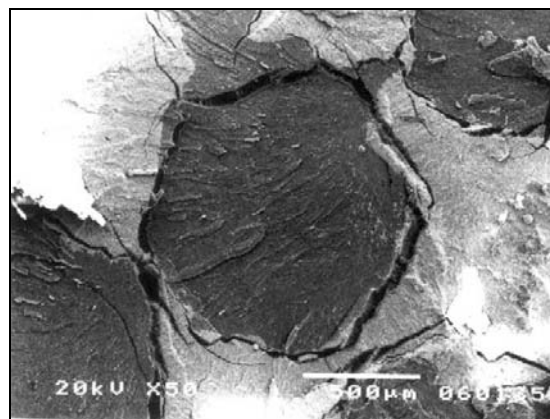


**Figure D-III-6 Comparaison des rhéologies des pâtes de zircon Z1 et d'alumine ancienne (boehmite) et nouvelle « génération » (Cerasol).**

### 1.2.1. Premières tentatives.

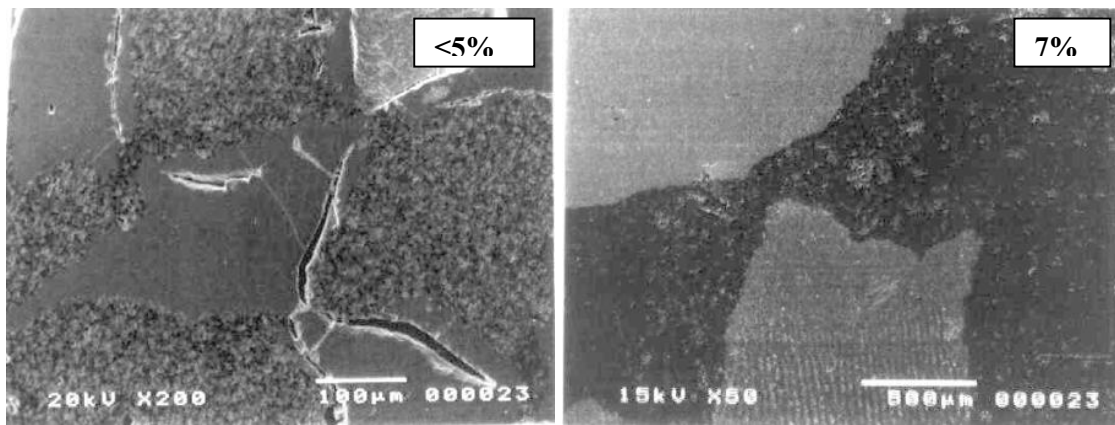
Les rhéologies des pâtes étant comparables pendant le procédé d'extrusion, on a donc co-extrudé 16 fibrilles de composition Cerasol/Z1. Pendant l'étape de co-extrusion, aucun problème particulier n'a été noté.

L'observation de la section du filament obtenu (Figure D-III-7) révèle après frittage (1400°C, 3h), que même si la forme et la position initiales des filaments sont à peu près conservées après extrusion (alumine en gris, zircon en blanc), il apparaît de larges fissures aux interfaces liées aux différences de retrait des phases en présence (différence de l'ordre de 12%). L'observation d'une section longitudinale montre que la fissure se propage parallèlement à l'interface et reste localisée dans la phase zircon (annexe DSG-7).



**Figure D-III-7 Section d'un filament co-extrudé une fois de composition Cerasol/Z1 (frittage 1450°C, 3h).**

Pour limiter ce phénomène de dé-cohésion des interfaces alumine/zircone, on essaye de réduire le taux de retrait de la phase zircone en ajoutant de grosses poudres de zircone (200nm) à hauteur de 5, 10 et 15% en poids. Cela a pour effet de diminuer la différence de taux de retrait estimée initialement à 12% puis respectivement à 9, 7 et 5%. Mais la rhéologie des pâtes est fortement modifiée comme le montre la figure DSG-15 de l'annexe DSG-8. C'est pourquoi après co-extrusion il est plus difficile de déterminer la position initiale des filaments mais aussi leur forme. Un ajout inférieur à 10% en poids de poudre de zircone est insuffisant pour réduire efficacement la dé-cohésion. De plus, il y a formation de pores à l'intérieur des fibrilles de zircone en plus de la perte de forme des filaments (annexe DSG-8). La composition choisie à partir de maintenant pour les filaments de zircone destinés à être co-extrudés, correspond à la composition Z2 du paragraphe II 1.2.2.



**Figure D-III-8 Influence de la différence de taux de retrait (7% et <5%) sur la dé-cohésion des interfaces.**

Une fois de plus, la composition du filament de zircone doit être modifiée pour adapter sa rhéologie, tout en conservant les ajouts de poudre de zircone indispensables à un bon comportement des interfaces lors du frittage. On a donc fait varier la quantité de cyclohexanone présente dans le sol de 1g (initialement dans Z1) à 8g. Dès 5g ajoutés à la composition précédente, il y a diminution de l'effet de « shear thickening » responsable de la déformation des filaments. L'annexe DSG-9 présente la rhéologie de cette nouvelle pâte de zircone ainsi que la vue d'une section transverse d'un filament après frittage à 1450°C pendant 3h.

On note qu'après co-extrusion et frittage, les fibrilles de zircone et d'alumine dans le filament final, sont de même forme et il n'y a pas de dé-cohésion aux interfaces.

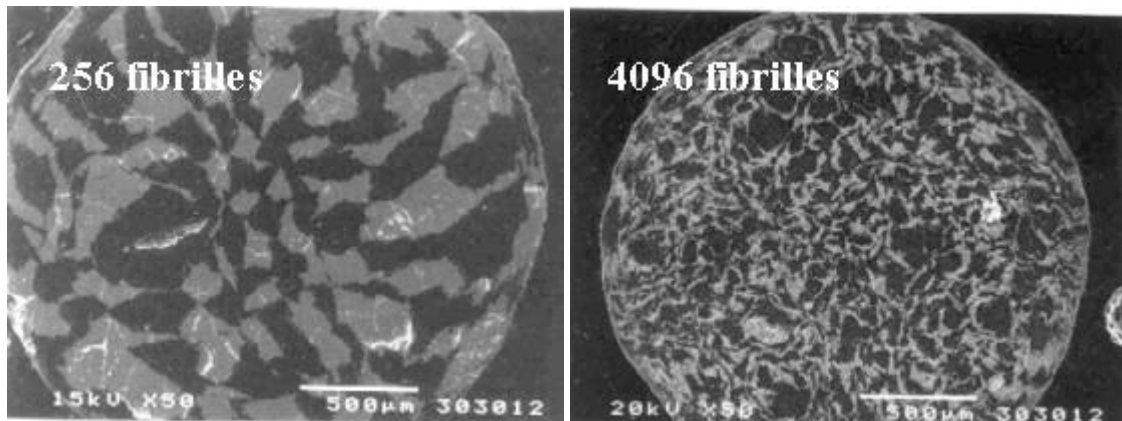
A partir de maintenant, on appellera Z2 la composition du filament de zircone contenant 5g de cyclohexanone.

Toutefois, un autre paramètre joue sur la formation ou non de fissures aux interfaces: le séchage des filaments avant frittage. En effet, on a constaté que les filaments séchés sous air pendant deux jours contenaient plus de fissures que ceux laissés le même temps sous une atmosphère contenant 70%

d'humidité relative (annexe DSG-10). Cet effet est attribué à un départ plus rapide de l'eau lors du séchage sous air. C'est pourquoi, le séchage se fait en deux étapes: un jour sous atmosphère contrôlée et un jour sous air (cf. II 1.2.3).

1.2.2. Les matériaux co-extrudés à base de sol-gels.

Le procédé de co-extrusion mis au point, on peut étudier l'effet de la multi-extrusion sur la microstructure des filaments. La Figure D-III-9 présente les sections transverses de filaments extrudés 2 ou 3 fois (Resp. 256 et 4096 fibrilles) de composition cerasol/Z2. L'augmentation du nombre de co-extrusion diminue l'homogénéité de la distribution des fibrilles à l'intérieur du filament final. De plus, on note dès la seconde extrusion, la perte de la forme initialement carrée des fibrilles. Par contre, la bonne adhésion des fibrilles entre elles est conservée.



**Figure D-III-9 Microstructures des filaments après 2 et 3 extrusions (1450°C, 3h).**

Nous allons maintenant comparer les microstructures de deux compositions de filaments : cerasol/Z1 et cerasol/Z2 co-extrudés 1 et 3 fois puis frittés à 1500°C pendant 3h.

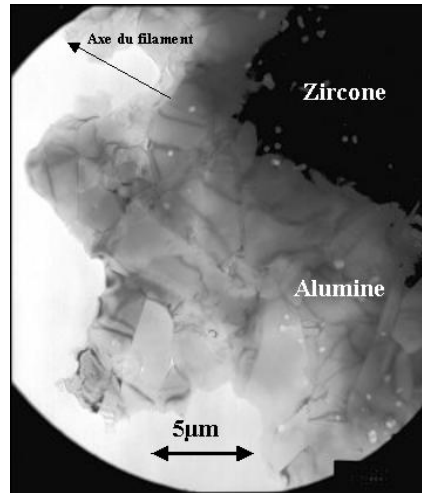
- Les filaments cerasol/Z1.

Malgré la quantité importante de fissures aux interfaces alumine/zircone pour ce type de composition, on a pu réaliser une lame mince permettant d'observer leur structure. A l'échelle de la microscopie à transmission, les interfaces ne sont pas linéaires (problème de rhéologie de pâte cf. paragraphe précédent) mais plutôt courbes et accidentées (dû à la forme des grains aux interfaces).

Après une seule co-extrusion, les grains de zircone comme d'alumine, sont comparables en taille et forme à ceux du mono-filament correspondant (0.7µm pour la zircone et 4.5µm pour l'alumine). Les grains d'alumine en contact avec des grains de zircone, ne présentent pas d'orientation particulière avec le sens d'extrusion (axe du filament).

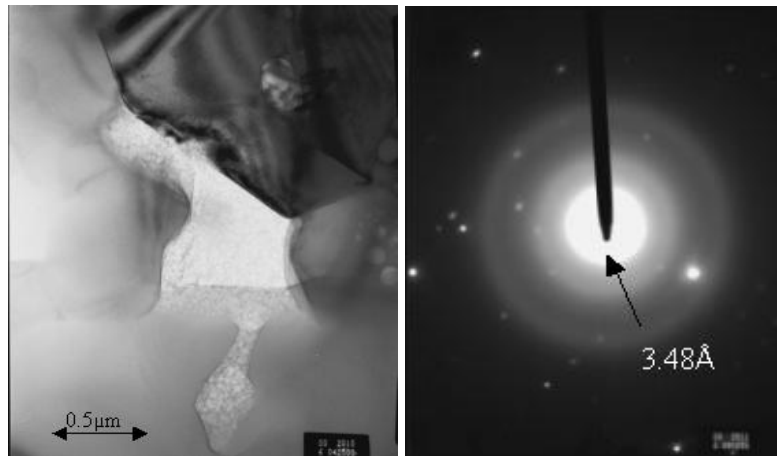
Par contre, il est intéressant de noter que dans la zone large d'une dizaine de microns autour de l'interface, on peut trouver la présence de grains isolés de zircone dans la phase alumine. Ces résultats ont été confirmés par des clichés de diffraction des électrons dans le type de grains correspondant.





**Figure D-III-10** Microstructure d'une interface alumine/zircone pour un filament cerasol/Z1 (1500°C,3h).

Des pointés EDX ont été réalisés aux joints de grains dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$  afin de déterminer s'il existe des phénomènes d'inter-diffusion des éléments entre les phases. Dans la phase alumine, le pic correspondant à l'yttrium n'est pas détecté mais la présence de zirconium est mise en évidence aux joints de grains sur une distance de l'interface d'une dizaine de microns (annexe DSG-11). Aux points triples, on a aussi pu mettre en évidence la présence d'un pic correspondant au silicium. Ce résultat va de pair avec l'observation de zones de taille de l'ordre de  $0.5\mu\text{m}$  d'apparence vitreuse aux points triples (Figure D-III-11). La présence sur les clichés de diffraction des électrons d'un anneau diffus confirme la présence de cette phase amorphe.

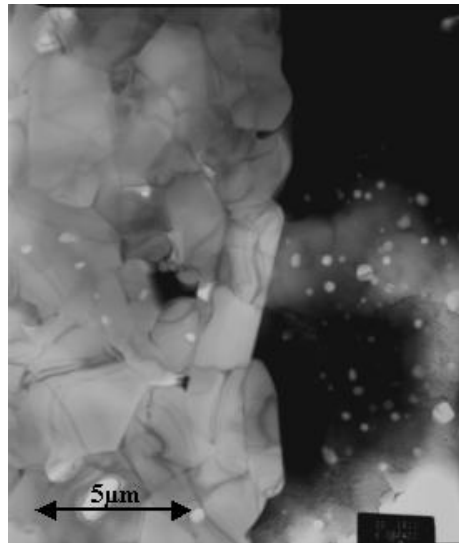


**Figure D-III-11** Photographie et cliché de diffraction d'une zone d'apparence vitreuse localisée à un point triple dans le filament cerasol/Z1.

- Les filaments cerasol/Z2.

L'observation optique d'une section longitudinale de filament (annexe DSG-12) met déjà clairement en évidence la non linéarité des interfaces à l'échelle des fibrilles. De plus, pour cette composition, on remarque que les interfaces qui pourraient être qualifiées de linéaires à cette échelle, ont une

microstructure particulière à l'échelle du grain. Comme on peut le voir Figure D-III-12, les grains d'alumine- $\alpha$  ont une forme allongée sans pour autant toujours être alignés avec l'axe du filament. La micro-analyse nous a permis d'identifier aux joints de grains dans la phase alumine proche d'une interface la présence des éléments Zr et Y (annexe DSG-12). Des poches vitreuses ont ici aussi été mises en évidence (annexe DSG-12). De plus, aux interfaces planes entre deux grains d'alumine- $\alpha$ , il y a aussi présence de silice. On peut noter la porosité accrue dans la phase alumine due à la forme allongée des grains.



**Figure D-III-12 Microstructure d'une interface qualifiée de linéaire alumine/zircone pour un filament cerasol/Z2 (1500°C,3h).**

L'étude des relations d'orientation entre les grains d'alumine- $\alpha$  et ceux de zircone montre que pour ce type d'interfaces, elles sont identiques à celles identifiées précédemment lors de l'étude des mono-filaments (II 2.2.3, [MAZ, 86]). Une dizaine d'interfaces a été étudiée et pour chacune une relation d'orientation a pu être mise en évidence, faisant intervenir le plan basal lorsqu'il était question d'interface plane. Cette recherche de relations d'orientation entre deux grains en contact de phases différentes étant réalisée en microscopie à transmission, elle ne permet pas une très bonne statistique. De plus, lors de l'étude, on a sélectionné certains types d'interfaces. C'est pourquoi, on a voulu mener une étude pouvant fournir une meilleure statistique à l'aide de pointés EBSD.

- *Etude des interfaces alumine/zircone en EBSD pour les filaments cerasol/Z2.*

Pour chaque couple de grains étudié, on a déterminé une paire axe-angle calculée dans le repère de l'alumine (4 indices) correspondant à la rotation d'angle minimale équivalente pour passer du trièdre de référence du grain d'alumine à celui du grain de zircone adjacent (cinquantaine de couples de grains).

Le Tableau III-1 récapitule les résultats obtenus avec une tolérance de  $\pm 5^\circ$  pour les angles.

Axe/Angle	20	30	40	50	60	Autres
1 -1 0 0	2%	33%	13%	7%	2%	
1 1 -2 0		14%	12%			
divers		10%		5%	2%	2%

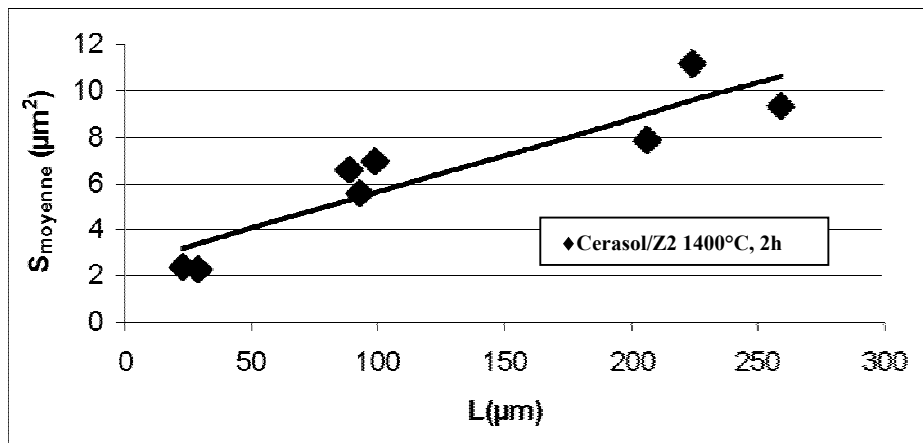
**Tableau III-1 Statistiques (%) sur les couples paire axe-angle obtenus grâce aux résultats des pointés EBSD de part et d'autre des interfaces alumine/zircone d'un filament cerasol/Z2 (1500°C, 3h).**

Seules les paires axe-angle représentant plus de 10% des cas rencontrés ont été étudiées plus en détail. Pour l'alumine, on a reconstitué le cristal sur des projections stéréographiques ayant pour centre la direction correspondant à l'axe de rotation de la paire. Le cristal de zircone (quadratique) est reconstitué à partir du trièdre de l'alumine après rotation autour de l'axe central d'un angle correspondant aux résultats obtenus.

Dans le cas de l'axe (1 -1 0 0), quel que soit l'angle, la direction (0 1 0) de la zircone est parallèle à la direction (1 -1 0 0) de l'alumine. Pour un angle de 30°, la direction (0 0 0 1)<sub>Al2O3</sub> est à 6° de la direction (1 0 2)<sub>ZrO2</sub> (pour un angle de 40°, (0 0 0 1)<sub>Al2O3</sub> à 4° de (-1 0 1)<sub>ZrO2</sub>). Dans le cas de l'axe (1 1 -2 0), quel que soit l'angle, la direction (0 1 0) de la zircone est parallèle à la direction (1 1 -2 0) de l'alumine. Pour un angle de 40°, la direction (0 0 0 1)<sub>Al2O3</sub> est à 5° de la direction (1 0 1)<sub>ZrO2</sub> (pour un angle de 30°, (0 0 0 1)<sub>Al2O3</sub> à 4° de (2 0 3)<sub>ZrO2</sub>).

Il y a donc existence de relations d'orientation aux interfaces ce qui va avoir pour conséquence des propriétés particulières des interfaces dans le cas où le plan du joint correspond à un plan dense. Actuellement, cette information n'est connue que lorsque l'on a une direction commune avec (0 0 0 1)<sub>Al2O3</sub>, configuration pour laquelle le plan du joint est le plan basal. Dans ce cas, on aura à faire à des interfaces fortes.

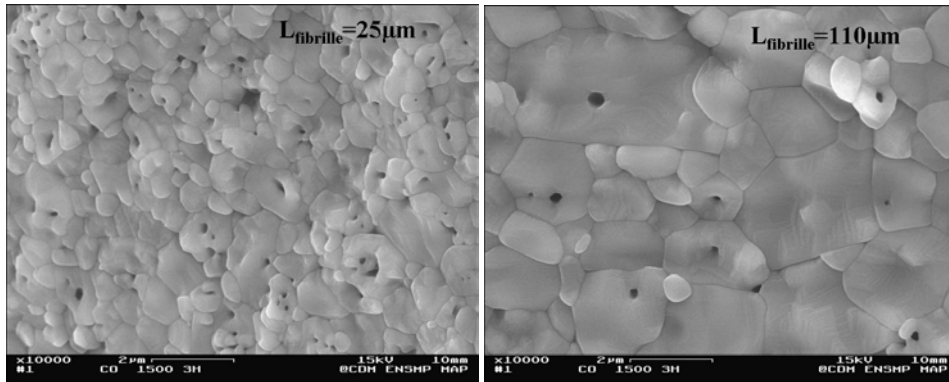
1.2.3. Lien entre la largeur des fibrilles et la taille des grains.



**Figure D-III-13 Evolution de la taille des grains d'alumine-α en fonction de la largeur des fibrilles les contenant pour les filaments cerasol/Z2 (1400°C, 2h).**

On a constaté lors de l'étude des matériaux co-extrudés 2 fois, que la taille des grains de zircone au sein des fibrilles de zircone était inchangée quelle que soit la largeur de la fibrille observée (annexe

DSG-13). Pour les grains d'alumine- $\alpha$ , la taille des grains présents dans une fibrille donnée dépend de la largeur de cette dernière. La Figure D-III-13 présente les valeurs de taille de grains d'alumine- $\alpha$  en fonction de la largeur de la fibrille considérée pour la composition cerasol/Z2 (frittage à 1400°C, 2h). On note une augmentation de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  de paire avec l'augmentation de la taille des fibrilles. La Figure D-III-14 montre un exemple de l'influence de la largeur des fibrilles sur la taille des grains d'alumine- $\alpha$ , pour la composition cerasol/Z2 co-extrudé 3 fois (1500°C, 3h).



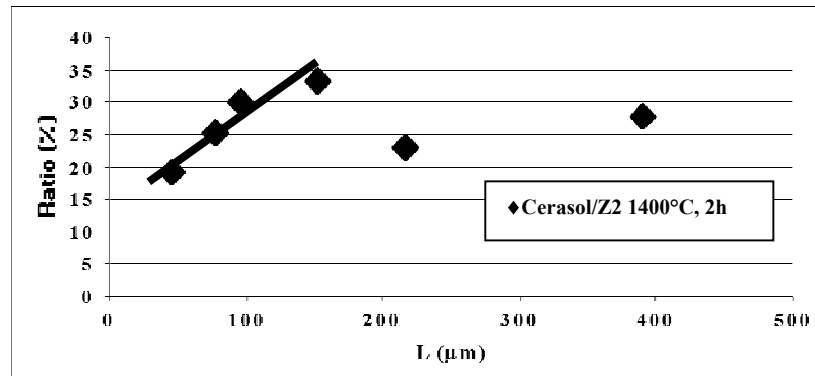
**Figure D-III-14 Photographies des grains d'alumine- $\alpha$  dans des fibrilles de largeurs respectives 25 et 110 $\mu\text{m}$  (cerasol/Z2, 1500°C, 3h).**

D'après nos différentes observations, on peut considérer qu'à partir d'une largeur de fibrille de taille supérieure à 200 $\mu\text{m}$ , la taille des grains d'alumine est comparable à celle estimée dans les mono-filaments d'alumine pour un même traitement thermique. L'influence de la présence des fibrilles de zircon est négligeable.

On peut aussi se demander si une réduction de la taille des fibrilles a pour conséquence un meilleur alignement des grains d'alumine- $\alpha$ . On considère qu'un grain dont l'axe principal (le plus long) fait un angle avec l'axe de la fibre indiqué sur les calques de  $\pm 20^\circ$ , est orienté dans le sens de l'extrusion. On s'intéresse à la quantité de grains (pourcentage relatif par rapport au nombre total de grains étudiés dans chaque fibrille) dans cette configuration en fonction de la largeur de la fibrille considérée (Figure D-III-15). De ce fait, un ratio de 22% est à associer à une distribution isotrope des grains dans la fibrille.

La tendance à l'alignement va de paire avec une augmentation de la taille des fibrilles c'est à dire, de la taille des grains. Pour des largeurs supérieures à 250 $\mu\text{m}$ , les taux obtenus sont comparables.

Pour la composition cerasol/Z2 (1400°C, 2h), jusqu'à ce que la taille des fibrilles atteigne 150 $\mu\text{m}$  environ, on a une forte augmentation de l'alignement des grains avec l'axe du filament, puis pour de plus larges fibrilles même si la tendance se confirme, elle est moins évidente.

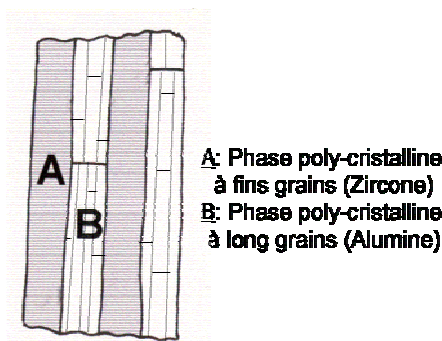


**Figure D-III-15** Quantité relative de grains présentant une orientation de  $\pm 20^\circ$  avec l'axe du filament.

1.2.4. Discussion

La multi-extrusion de filaments alumine/zircone, de manière à obtenir un matériau final contenant 50% en volume de chaque phase est un succès à partir de sol-gels (après les quelques modifications de compositions réalisées). Après l'étape de frittage, on a réussi à obtenir un filament qui ne semble présenter aucun défaut majeur (déformation des filaments initiaux, porosité, dé-cohésions aux interfaces, fissures à l'intérieur d'une phase...) grâce à l'optimisation de paramètres tels que l'utilisation de filaments carrés, l'adaptation des rhéologies de pâte et des coefficients de dilatation des matériaux par exemple. Toutefois, on ne peut pas réellement parler d'un contrôle de la microstructure. Même si la multi-extrusion a pour conséquence la réduction de la taille des fibrilles d'alumine et de zircone à l'intérieur du filament final, la non uniformité de la distribution de taille de ces dernières conduit à la non uniformité de la distribution de taille des grains d'alumine- $\alpha$  à l'intérieur du matériau.

La microstructure idéale représentée Figure D-III-16, devait être composée à la fois de longs et fins filaments continus de chaque phase de manière à augmenter la ténacité à température ambiante par bifurcation aux interfaces et à accroître les propriétés en fluage par la diminution des émissions de dislocations et par l'allongement des chemins de diffusion. Les deux phases devaient être polycristallines mais les fibrilles de phase alumine devaient idéalement être constituées de longs grains d'alumine- $\alpha$ , parallèles à l'axe du filament (i.e. à la direction d'extrusion).



**Figure D-III-16** La microstructure idéale d'un filament multi-extrudé alumine/zircone.

Les matériaux multi-extrudés ne peuvent pas être considérés comme des matériaux constitués de filaments continus. Même si l'interpénétration des deux phases mises en contact a été limitée par un énorme travail sur la rhéologie des pâtes à co-extruder, le long d'une même fibrille, il y a variation de la largeur et discontinuité.

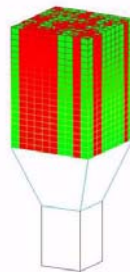
Ces résultats sont confirmés par des calculs réalisés au CEIT. On a à la fois modélisé la viscosité des pâtes de manière à corréliser les paramètres microscopiques des sols (chargement en poudre, rugosité de surface) avec leur comportement macroscopique et simulé par un programme développé spécialement pour notre étude, tout le procédé de co-extrusion des deux pâtes.

On a dû établir pour la viscosité, une équation constitutive capable de décrire le comportement de la pâte dans n'importe quel régime d'écoulement. On a utilisé l'expression :

$$\eta = \eta_{hs} \cdot (1 + (k \cdot \dot{\phi}^n / (1 + b \cdot d^p)))$$

avec  $\eta$  la viscosité,  $\eta_{hs}$  la viscosité de la suspension d'après Krieger et Dougherty (1959) pour de forts taux de déformation par cisaillement (elle-même dépendant à la fois de la viscosité du solvant, de la fraction volumique de poudre dispersée dans la suspension ainsi que de paramètres liés directement à la forme de la poudre),  $k$ ,  $n$ ,  $b$  et  $p$  des paramètres (Resp. 2100, 2.9, 50 et 0.8).

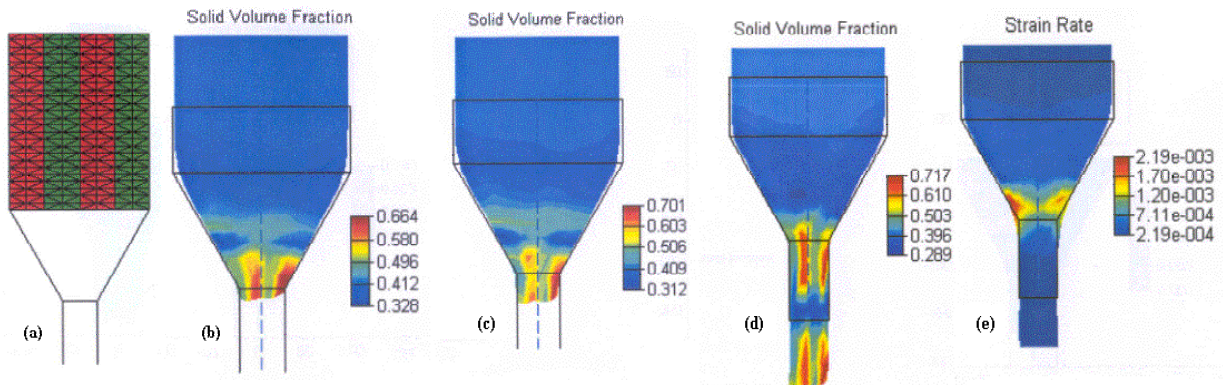
Nous ne rentrerons pas dans les détails du programme (méthode itérative) mais la description de son fonctionnement et de quelques hypothèses de travail sont indispensables à la compréhension des résultats de simulation.



**Figure D-III-17 Etat initial utilisé pour la simulation de la co-extrusion.**

Comme on peut le voir Figure D-III-17, le volume initial considéré constitué de deux pâtes est partagé en éléments de volumes tétraédriques égaux quelle que soit la phase représentée et positionnés au début du cône de sortie représentant la filière. A chaque incrément, le champ de déplacement est modifié de manière à minimiser l'énergie dépensée pendant l'étape de déformation. Le volume de chaque petit élément est inchangé pendant la déformation (1 pas), seule leur forme change de manière à s'adapter à la nouvelle géométrie tout en conservant une déformation homogène. Les hypothèses de calcul les plus importantes sont qu'aucun glissement le long des faces d'éléments adjacents n'est autorisé, il ne peut pas avoir formation de pores entre les éléments alors que cela est possible entre les éléments et le système d'extrusion, durant le procédé d'extrusion, il est nécessaire de modifier le volume des éléments ce qui peut être interprété d'un point de vue expérimental comme la migration du

liquide présent dans chaque élément (on suppose une perméabilité infinie des éléments) et enfin, la charge en solide totale de chaque élément est gardée constante de manière à ce qu'un changement de volume d'un élément reflète une variation de la fraction volumique de charge solide pour celui-ci. On peut donc suivre l'évolution de la fraction volumique des suspensions au fur et à mesure de l'extrusion. Un autre avantage de cette simulation est que l'on peut choisir la répartition des filaments et par conséquent voir l'effet de leur distribution initiale. De plus, on a accès à la valeur de pression à appliquer afin de maintenir un taux d'extrusion constant.



**Figure D-III-18 Vues du système simulé (a) et de la répartition de la fraction volumique des particules à différentes étapes de l'extrusion et de l'état de contrainte (e).**

Concrètement, ces calculs montrent que la phase la plus « chargée » (en vert Figure D-III-18 (a), le rouge correspondant à la moins chargée) devient de plus en plus dense (en rouge sur les figures de simulation de la distribution de la fraction volumique des particules, Figure D-III-18 (b, c, d)), au fur et à mesure de l'avancée dans le cône de sortie de l'extrudeuse. L'état de la distribution des taux de contraintes est montré Figure D-III-18 (e). On peut aussi noter sur la Figure D-III-18 (d) que lorsque l'extrusion est à un stade avancé, il apparaît des perturbations dans la structure de la fibre (zones moins densifiées sur toute une section du filament quelque soit la fraction volumique initiale des particules dans cette zone).

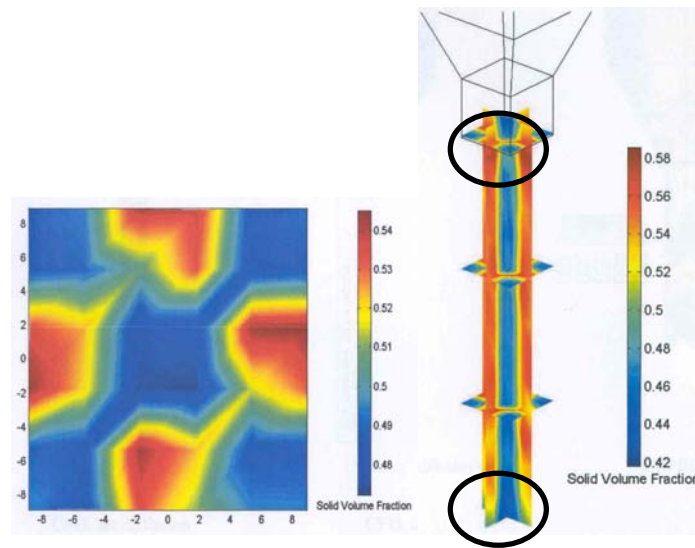
La Figure D-III-19 montre qu'au début de l'extrusion (bas de l'image), la distribution de fraction volumique des particules est bien plus homogène qu'à la fin (haut du filament proche de la sortie de filière).

Après analyse de l'influence de différents paramètres et en se basant sur les résultats des simulations, on arrive aux conclusions suivantes :

- La distribution de la densité à l'intérieur du matériau peut être tenue pour responsable de la fragilité de certaines zones du matériau après frittage. De plus, il existe une fraction volumique critique de particules, en dessous de laquelle, le filament sera mal fritté.

- Ce sont les hétérogénéités caractérisées par la distribution du taux de déformation, zones de forts taux de déformation, qui peuvent justifier une nouvelle modification de la forme de la filière afin d'éviter les concentrations de contraintes présentes en certains points et associées à des hétérogénéités de fraction solide.

A l'aide de ces résultats, on devrait pouvoir adapter le système d'extrusion à la rhéologie désirée des pâtes et non la rhéologie des pâtes au système. De plus, cette simulation bien qu'étant une approximation du comportement réel, illustre bien qu'il peut y avoir déformation des fibrilles seulement parce que la fraction solide de chaque phase est différente. Après plusieurs co-extrusions, ces déformations peuvent conduire à des discontinuités dans la longueur des fibrilles et dans leur taille.



**Figure D-III-19 Vue 3D de la distribution volumique de particules solides à la fin d'une co-extrusion.**

D'après nos observations, il est incontestable qu'on aurait un meilleur contrôle de la microstructure si on arrivait à mieux homogénéiser la taille des fibrilles, mais dans ce cas, comme l'augmentation du nombre de co-extrusions réduit leur taille, une optimisation de leur largeur serait nécessaire afin de garantir une taille de grains d'alumine- $\alpha$  ou plus précisément une forme de ces grains plutôt allongée et alignée parallèlement avec la direction d'extrusion. On a vu qu'obtenir de tels grains n'est pas facile car cela dépend aussi du traitement thermique subi par le filament. De plus, la plupart de ces grains allongés sont majoritairement localisés près des interfaces si la taille de la fibrille d'alumine considérée est inférieure à  $200\mu\text{m}$  environ. Or, il faut aussi prendre en compte le fait qu'une diminution de la taille d'une fibrille a pour conséquence une diminution de la taille des grains d'alumine à l'intérieur.

Il semble raisonnable de considérer qu'au dessous de  $50\mu\text{m}$ , aucun alignement des grains n'est notable. Pour les tailles de fibrilles supérieures à  $200\mu\text{m}$ , le taux de grains d'alumine- $\alpha$  alignés diminue et on retrouve la microstructure des mono-filaments d'alumine (Figure D-III-15).



Avec une filière conduisant à un taux de réduction de diamètre de 4 : 1, en partant de 4x4 filaments de 1mm de côté, une seule co-extrusion est suffisante (fibrilles de 250 $\mu$ m), deux co-extrusions semblent la limite (fibrilles de 62 $\mu$ m). Avec notre façon de faire et les compositions de pâte utilisées, limiter à une seule co-extrusion est positif car l'alignement doit être encore conservé ainsi que la linéarité et la continuité des différentes fibrilles mais on perd le bénéfice d'une orientation privilégiée des grains allongés d'alumine- $\alpha$ .

Jouer sur la taille des fibrilles semble simple et réalisable mais ne pourrait-on pas essayer de modifier la structure des grains directement à l'intérieur de chaque type de fibrilles indépendamment de la largeur de celles-ci ? Dans les fibrilles de zircon, les possibilités sont réduites car on ne peut modifier que la taille des grains de zircon mais pas leur forme qui même après croissance de grains, reste incontestablement isotrope. Par contre, la structure cristalline de l'alumine- $\alpha$  nous offre la possibilité de faire croître les grains de manière anisotrope. Pour nous le problème est de ne pas avoir une croissance exagérée des grains d'alumine qui conduirait à une augmentation considérable de la porosité (déjà plus importante que dans les fibrilles de zircon). On pourrait par exemple, augmenter un peu le pourcentage d'impuretés présentes comme le taux de silice. Il devrait avoir augmentation du taux de grains allongés dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$  (cf. partie A) mais rien ne pourrait garantir leur alignement préférentiel avec la direction d'extrusion. Par contre, aux interfaces, la tendance à l'alignement de ce type de grains devrait se confirmer car elle est liée à l'existence de relations d'orientations entre les deux phases qui favorisent la croissance des grains selon certains plans. Toutefois, la présence de silice aux joints de grains dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$  contribuerait à diminuer leurs propriétés en fluage. Peut-être pourrait-on essayer un dopage à l'oxyde de fer qui lui aussi est responsable de croissance en plaquette des grains d'alumine- $\alpha$  sans pour autant de par sa présence en faible quantité aux joints de grains détériorer les propriétés en fluage, mais pourrions-nous contrôler cette croissance ? Il semble plus raisonnable de jouer sur la taille des fibrilles.

La diminution de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  avec la taille des fibrilles peut s'expliquer grâce aux phénomènes d'interdiffusion des éléments d'une phase dans l'autre. Si la diffusion à partir d'une fibrille d'alumine, de l'ion  $Al^{3+}$  dans une fibrille de zircon existe (elle n'a pas été mise en évidence dans cette étude), son impact sur la taille des grains de zircon est négligeable. Par contre, proche des interfaces, aux joints des grains d'alumine- $\alpha$ , dans la phase alumine pour une distance de l'interface inférieure à une dizaine de micron, on a noté la présence de  $Zr^{4+}$  ( $Y^{3+}$  non détecté). C'est aussi ce que l'on constate à l'intérieur des fibrilles de taille inférieure à 50 $\mu$ m pour lesquelles le zirconium est toujours présent aux joints de grains. Lorsque la microstructure à l'intérieur d'une fibrille (>200 $\mu$ m) est comparable à celle trouvée dans un mono-filament d'alumine, à cœur, le zirconium n'est plus détectable aux joints de grains. La réduction de la taille des grains d'alumine- $\alpha$  avec la diminution de la largeur des fibrilles est liée aux phénomènes de diffusion de  $Zr^{4+}$  aux joints de grains qui de par sa

présence limite la diffusion inter-granulaire d' $\text{Al}^{3+}$  et ainsi la croissance des grains [WAK,97]. De plus, la présence de cet élément aux joints est bénéfique pour l'amélioration des propriétés en fluage [YOS, 97] même si une diminution de la taille des grains contribue normalement à une augmentation du taux de fluage. Ce point est encore en faveur d'une amélioration de la distribution de la largeur des fibrilles mais surtout de la réduction de leurs dimensions.

Même si on ne peut pas toujours parler d'anisotropie microstructurale à l'intérieur des fibrilles de zircon, on a vu qu'aux interfaces, quelle que soit la largeur des fibrilles, il existe des relations d'orientation cristallographiques entre les grains d'alumine et de zircon (cf. résultats EBSD et diffraction des électrons en microscopie à transmission). Elles vont conférer aux interfaces des propriétés particulières car l'énergie du joint est modifiée. Malgré le peu de statistique que l'on a, les résultats obtenus sont suffisants pour conclure qu'on aura à faire à des interfaces de basse énergie pour lesquelles la dé-cohésion sera difficile car la liaison entre les deux phases est plus forte et plus stable. La bifurcation des fissures devrait en être affectée car de telles interfaces ne permettent a priori pas la bifurcation.

## **2. Les propriétés mécaniques à température ambiante.**

Dans cette partie, l'étude des propriétés mécaniques à température ambiante sera faite en flexion 3-points. L'étude des faciès de rupture sera réalisée et une attention particulière sera apportée à la bifurcation des fissures aux interfaces.

### 2.1. Les filaments à base de poudres.

#### 2.1.1. Les résultats de flexion 3-points.

Les valeurs obtenues pour les contraintes à la rupture (Tableau D-III-2) dépendent fortement de la quantité de zircon présente dans le filament. On peut remarquer que la valeur de la contrainte à la rupture obtenue pour un ratio de 77/23 est environ trois fois supérieure à celle correspondant au ratio 98.8/1.2. Elle est aussi supérieure en moyenne aux valeurs obtenues pour les mono-filaments (303 et 316MPa resp. pour l'alumine et la zircon). Les dispersions sont cependant comparables : 17% et 24% de la contrainte moyenne à la rupture respectivement pour les ratios 77/23 et 98.8/1.2.

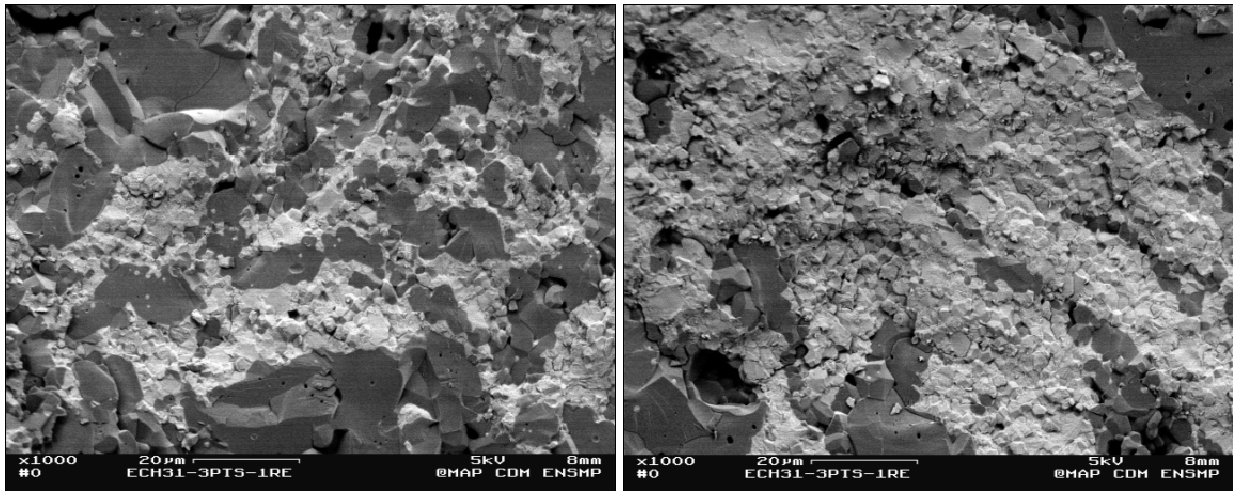
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	$\sigma_R$ (MPa)	E (GPa)
98.8/1.2	127±30	223±1
77/23	361±62	208±15

**Tableau D-III-2 Résultats de flexion 3-points pour les filaments co-extrudés à base de poudres.**

La différence entre les valeurs des modules d'Young calculées pour les différents ratios est négligeable si on prend en compte les écart-types. Toutefois, considérant que l'alumine est la phase

majoritairement présente dans ces matériaux, on aurait attendu des valeurs pour les modules plus élevées mais ce serait sans tenir compte de l'importante porosité présente. Rappelons que la quantité de porosité est supérieure dans les filaments contenant la plus faible quantité de zircone.

L'étude des faciès de rupture montre que la fissure en étoile au cœur du filament est toujours présente. D'autres zones de défauts comme des cavités, peuvent aussi être à l'origine de la rupture du filament. Pour 100% des filaments rompus, on trouve un de ces types de défauts sur les faciès. L'annexe DP-5 présente des photographies de faciès de rupture obtenus ainsi que de quelques défauts. La rupture se fait de manière majoritairement intra-granulaire pour la phase alumine et ce quelle que soit la largeur de celle-ci, de façon mixte pour la phase zircone lorsque le ratio est de 77/23 (Figure D-III-20) et de façon majoritairement intra-granulaire pour les deux phases lorsqu'il est de 98.8/1.2 (annexe DP-5).



**Figure D-III-20 Modes de rupture pour les matériaux co-extrudés 77/23.**

### 2.1.2. Discussion.

L'énorme différence entre les résultats obtenus pour les différents ratios peut s'expliquer par le fait que les défauts (type grosse cavité), sont de taille plus importante dans les filaments contenant le plus de phase alumine (98.8/1.2). Aucune bifurcation de fissure n'a eu lieu aux interfaces alumine-zircone quel que soit le ratio employé d'où les faciès plans obtenus. Le fait que la rupture ait lieu de manière intra-granulaire indique des interfaces fortes. Les ruptures sont initiées à partir de gros défauts.

L'estimation du taux de porosité doit tenir compte du fait que ces matériaux sont biphasés. On doit donc estimer un module d'Young théorique en se basant sur des formules empiriques établies pour des distributions uniformes des phases, ce qui dans notre cas semble être une approximation forte vue la variation de la distribution des filaments de zircone au sein des filaments biphasés. Toutefois, si on se base sur les calculs de Paul [PAU, 60], deux choix s'offrent à nous : le modèle parallèle

$E_{\text{composite}}=E1.x_1+E2.x_2$  et le modèle uniforme  $E_{\text{composite}}=[E1^2+(E1.E2-E1^2).x_2^{2/3}]/[E1+(E2-E1).x_2^{2/3}.(1-x_2^{1/3})]$  avec  $E_i$  le module d'Young de la phase  $i$  et  $x_i$  le ratio volumique de phase  $i$  présente.

Le Tableau D-III-3 présente les différentes valeurs théoriques calculées dans ces deux cas de figure, considérant  $E_{\text{Al}_2\text{O}_3}=390\text{GPa}$  et  $E_{\text{ZrO}_2}=210\text{GPa}$ . La valeur du module est peu sensible au choix du modèle quelle que soit la quantité de zirconie présente.

<b>E<sub>théorique</sub> (GPa)</b>	<b>Parallèle</b>	<b>Uniforme</b>
<b>77/23</b>	349	346
<b>98.8/1.2</b>	389	388

**Tableau D-III-3 Estimation de la valeur théorique de module d'Young d'après 2 modèles [PAU, 60].**

En utilisant ces résultats, on estime une porosité globale de 23.9% pour le modèle parallèle pour un ratio de 77/23 et de 25.5% pour le ratio 98.8/1.2. Ces résultats sont supérieurs à ceux trouvés par analyse d'image (resp. 15 et 20%  $\pm 5\%$ ) mais d'un ordre de grandeur comparable.

Partant des résultats d'analyse d'image pour l'évaluation du taux de porosité présent, on calcule à partir de la relation de Macenzie, un module d'Young « théorique » minimal du composite de l'ordre de 229GPa (227GPa) pour un ratio de 77/23 et de 226GPa (225GPa) pour un ratio 98.8/1.2, pour un modèle parallèle (uniforme). Ces valeurs sont du même ordre que celles obtenues expérimentalement (resp. 208 et 223GPa).

Il semble que les différences de valeurs de contraintes à la rupture obtenues à température ambiante, puissent se justifier par le fait que la probabilité de trouver un défaut de plus grande taille est supérieure dans les filaments de ratio 98.8/1.2 comparée à celle pour le ratio 77/23. Cela est en total accord avec nos observations. Pour le ratio 98.8/1.2, le défaut majoritairement présent sur les faciès de rupture, est la fissure rayonnante centrale alors que pour le ratio 77/23, ce sont des fissures, certes de taille importante ( $>100\mu\text{m}$ ), mais de dimensions inférieures. De plus, la probabilité de rencontrer un défaut de type large pore pouvant atteindre en diamètre jusqu'à  $600\mu\text{m}$  pour le ratio 98.8/1.2 et  $100\mu\text{m}$  pour le ratio 77/23 n'est pas négligeable et a pour conséquence une forte diminution de la contrainte à la rupture du filament testé par rapport à celle obtenue lors de la présence d'une fissure centrale (rapport atteignant 30%).

Contrairement aux alumines contenant des grains de zirconie quadratique, dispersés uniformément et pour lesquels à température ambiante, il est possible d'avoir renforcement par transformation de phase, pour les filaments co-extrudés, quel que soit le ratio employé ici, cet effet s'il existe, est masqué par les problèmes liés à l'importante porosité.

2.2. Les filaments à base de sol-gels.

Dans cette partie, nous présenterons à la fois les contraintes à la rupture et les modules d'Young obtenus pour les filaments multi-extrudés et les mono-filaments de compositions analogues à celles des phases présentes dans les filaments co-extrudés.

2.2.1. Les résultats de flexion 3-points.

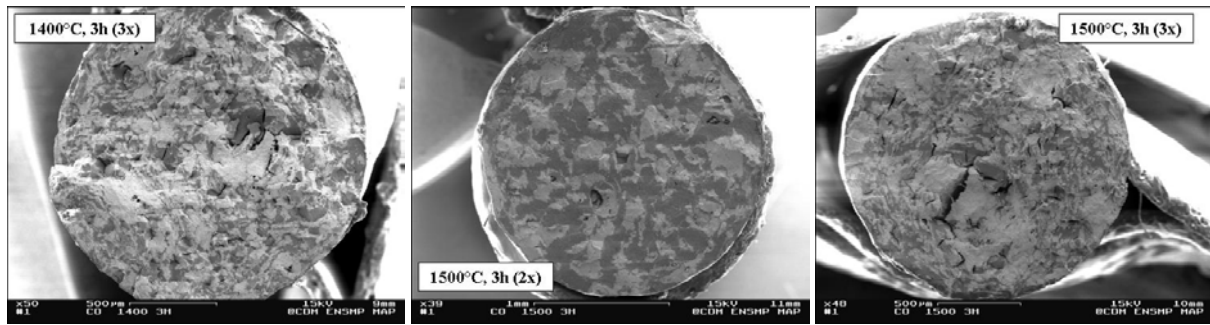
Le Tableau D-III-4 présente les valeurs de contraintes à la rupture des mono-filaments et des matériaux co-extrudés à partir de ceux-ci pour différentes conditions de frittage. Pour les mono-filaments, on retrouve le fait que les résultats obtenus dépendent à la fois de la composition et des conditions de frittage subies (II-3). Pour les filaments multi-extrudés (Tableau D-III-4), les valeurs des contraintes à la rupture varient en fonction du nombre d'extrusion (350MPa et 190MPa respectivement pour 2 et 3 co-extrusions, 1500°C, 3h), les conditions de frittage pour un même nombre d'extrusion n'affectant pas réellement les résultats (200 et 190MPa respectivement pour 1400 et 1500°C, 3h).

Composition	$\sigma_R$ (MPa)	E (GPa)
<b>Cerasol 1400°C,3h</b>	532±133	185±17
<b>Cerasol 1500°C,3h</b>	632±130	326±46
<b>Z2 1400°C,3h</b>	212±27	113±15
<b>Z2 1500°C,3h</b>	374±137	196±17
<b>Cerasol/Z2 1400°C,3h Co-extrudé 3 fois</b>	198±26	117±9
<b>Cerasol/Z2 1500°C,3h Co-extrudé 3 fois</b>	187±12	124±31
<b>Cerasol/Z2 1500°C,3h Co-extrudé 2 fois</b>	353±81	299±60

**Tableau D-III-4 Contraintes à la rupture et modules d'Young pour les mono-filaments et les filaments co-extrudés à base de sol-gels.**

Les faciès de rupture obtenus pour les mono-filaments sont présentés annexe DSG-14. Pour l'alumine, on a un mode inter-granulaire de rupture lorsque les conditions de frittage sont de 1400°C (3h) et mixte pour 1500°C (3h). Pour ces filaments, on peut noter le changement de microstructure important de paire avec l'augmentation de la température de frittage : réduction du taux de porosité inter-granulaire et augmentation de la taille des grains (passage de 2.5 à 5µm en moyenne). Pour les mono-filaments de zircone, le mode de rupture est majoritairement inter-granulaire pour un frittage à 1400°C et intra-granulaire pour un frittage à 1500°C.

Pour les matériaux co-extrudés, on a voulu voir si les modes de rupture dépendaient de la largeur des fibrilles, du nombre de co-extrusions et aussi de la température de frittage comme pour les mono-filaments. La Figure D-III-21 présente le type de faciès obtenus pour les trois sortes de filaments multi-extrudés. On note que dans les larges fibrilles de zircone (>500µm), il peut encore subsister des fissures. Le faciès de rupture est plan et a un aspect « lisse » pour un filament ayant subi 2 co-extrusions (1500°C, 3h) alors que pour 3 co-extrusions, l'aspect de la surface semble être « rugueux ».



**Figure D-III-21** Faciès de rupture obtenus pour les filaments cerasol/Z2 co-extrudés 2 fois (1500°C, 3h) et 3 fois (1400 et 1500°C, 3h).

On constate que les modes de rupture observés dans chaque phase, sur chacun des faciès, sont différents (annexe DSG-14). Pour le filament fritté à 1400°C (3h, 3x), la rupture se fait de manière inter-granulaire quelle que soit la phase considérée. On note l'aspect quasi vermiculaire de l'alumine lorsque les fibrilles ont des tailles inférieures à une dizaine de micromètres. De manière générale, la porosité inter-granulaire est importante dans les deux phases. Les modes de rupture pour une température de frittage de 1500°C (3h, 3x) sont identiques à ceux observés dans le filament précédent alors que pour les mêmes conditions de frittage mais un nombre de co-extrusion inférieur (x2), on retrouve les modes de rupture des mono-filaments (majoritairement intra-granulaires). N'oublions pas que pour ces filaments, la largeur des fibrilles est supérieure en moyenne à celle obtenue lors de 3 co-extrusions. Quel que soit le nombre de co-extrusions et les conditions de fluage, les modes de rupture au sein d'un même filament ne varient pas en fonction de la largeur des fibrilles.

### 2.2.2. Discussion.

La microstructure observée dans les fibrilles des filaments co-extrudés 3 fois et frittés à 1400 ou 1500°C pendant 3 heures, ne correspond pas à celle à laquelle on pouvait s'attendre d'après les résultats des paragraphes précédents. La porosité est beaucoup trop importante et les fibrilles d'alumine- $\alpha$  présentent une microstructure quasi vermiculaire à 1400°C et de très faibles tailles de grains à 1500°C, tailles qui correspondraient à des températures de frittage bien inférieures. Nos partenaires ont reconnu avoir eu des problèmes avec leur four lors du frittage de ces deux séries de matériaux (températures réelles de frittage inférieures de plus de 100°C à celle annoncées) mais ne nous ont pas fourni d'autres séries de même composition et conditions de frittage, c'est pourquoi nous avons tenu à présenter ces matériaux qui montrent le comportement à température ambiante de matériaux co-extrudés 3 fois, particulièrement celui dont les conditions de frittage annoncées sont 1500°C, 3h car la microstructure observée dans les fibrilles de plus de 150 $\mu$ m est comparable à celle des mono-filaments d'alumine et de zircone frittés à 1400°C (3h).

Après observation des faciès de rupture des mono-filaments, on peut dire que la rupture est plutôt initiée par un défaut présent dans la fibre (lié à la rhéologie de la pâte). En utilisant les formules du

paragraphe II 3.1.2 et en se basant sur les valeurs théoriques de la ténacité pour ces matériaux (valeurs en italiques dans le Tableau D-III-5), on peut estimer les tailles de défauts critiques  $a_c$  en fonction du matériau et du traitement thermique subi (Tableau D-III-5) pour les mono-filaments. On constate que les tailles de défauts critiques sont beaucoup plus faibles pour les filaments d'alumine que pour ceux de zircone quelles que soient les conditions de frittage.

Composition	Traitement thermique	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$a_c$ (µm)
<b>Cerasol</b>	1400°C, 3h	2.5	<b>14</b>
	1500°C, 3h	2.5	<b>10</b>
<b>Z2</b>	1400°C, 3h	3	<b>127</b>
	1500°C, 3h	3	<b>41</b>

**Tableau D-III-5 Valeurs des ténacités et tailles de défauts critiques pour les mono-filaments cerasol et Z2.**

En se basant à la fois sur les calculs de Paul (modèle parallèle, III 2.1.2) pour l'estimation du module d'Young théorique des filaments co-extrudés et sur la relation fournie par Mackenzie pour l'estimation du taux de porosité (II 3.1.2), on voit que pour de mêmes conditions de frittage, la phase alumine présente un taux de porosité toujours supérieur à celui de la phase zircone. Pour les matériaux co-extrudés 3 fois, le taux de porosité est supérieur à ceux obtenus pour les mono-filaments (Tableau D-III-6). Notons que pour le filament cerasol/Z2 co-extrudé 2 fois (1500°C, 3h), si on prend en compte la dispersion estimée pour la valeur du module d'Young, le taux de porosité atteint au maximum 11% (toujours très inférieur à celui estimé pour les autres filaments).

Aucune quantification de la porosité par analyse d'image n'a été réalisée faute de temps.

Composition	$E_{théorique}$ (GPa)	P (%)
<b>Cerasol 1400°C,3h</b>	390	33
<b>Cerasol 1500°C,3h</b>	390	9
<b>Z2 1400°C,3h</b>	210	28
<b>Z2 1500°C,3h</b>	210	4
<b>Cerasol/Z2 1400°C,3h Co-extrudé 3 fois</b>	300	40
<b>Cerasol/Z2 1500°C,3h Co-extrudé 3 fois</b>	300	36
<b>Cerasol/Z2 1500°C,3h Co-extrudé 2 fois</b>	300	0.2

**Tableau D-III-6 Estimation des taux de porosité (P) des filaments cerasol, Z2 et cerasol/Z2 et des modules d'Young théoriques des filaments co-extrudés.**

Quels que soient le nombre de co-extrusion et les conditions de frittage de ces filaments, aucune bifurcation de fissure n'a été notée aux interfaces alumine/zircone. Les irrégularités de planéité pouvant être corrélées avec l'existence d'un défaut conséquent existant après frittage (cf. cerasol/Z2, 1500°C, 3h, 3x, Figure D-III-21). Si on se base sur les théories élaborées pour les matériaux multicouches, la bifurcation des fissures est due à l'existence de contraintes résiduelles dans le matériau, contraintes liées à la différence de valeur des coefficients de dilatation thermique des phases

en présence (alumine en compression, zircono en tension). C'est d'ailleurs ce qui leur permet d'estimer une largeur minimale pour les couches d'alumine basée sur une estimation des contraintes résiduelles dans la couche d'alumine. Si on considère que nos matériaux peuvent être modélisés par un composite lamellaire constitué d'une couche d'alumine prise en sandwich entre deux couches de zircono d'épaisseur respective la moitié de celle d'alumine, alors la couche d'alumine contient des contraintes résiduelles de compression et les couches de zircono plus fines des contraintes résiduelles de tension (négligeables par rapport aux précédentes de part la différence entre les épaisseurs des couches). On peut alors se baser sur les calculs d'Oechsner (annexe DSG-16), afin d'estimer la largeur limite de la couche centrale pour avoir bifurcation. On considère les gammes suivantes de valeurs pour les coefficients de dilatation thermique de l'alumine et la zircono :

$$\alpha_{\text{Al}_2\text{O}_3}=8.1.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ et } \alpha_{\text{ZrO}_2}=11.6-16.8.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ (resp. suivant l'axe a et l'axe c)}$$

Après calculs, les valeurs des contraintes résiduelles dans la couche d'alumine sont :

$$\sigma_{\text{Res}}(1400^\circ\text{C})=2-10 \text{ GPa et } \sigma_{\text{Res}}(1500^\circ\text{C})=3-11 \text{ GPa.}$$

Ce qui considérant le module d'Young théorique de l'alumine- $\alpha$  (390MPa), fournit des valeurs minimales d'épaisseur de couche d'alumine en dessous desquelles aucune bifurcation des fissures due aux contraintes résiduelles n'est possible, variant de 12 à 71 $\mu\text{m}$  à 1400 $^\circ\text{C}$  et de 10 à 62 $\mu\text{m}$  à 1500 $^\circ\text{C}$ . Si on considère les valeurs de modules d'Young trouvées expérimentalement, ces valeurs varient de 25 $\mu\text{m}$  à 155 $\mu\text{m}$  à 1400 $^\circ\text{C}$  et de 13 $\mu\text{m}$  à 80 $\mu\text{m}$  à 1500 $^\circ\text{C}$ .

Ces valeurs sont très proches de celles présentes dans nos matériaux (largeur des fibrilles théorique après 3 co-extrusions < 80 $\mu\text{m}$ ). Si on se base sur ce modèle très approximatif (modèle 2D, symétrique...) par rapport à la réalité de nos matériaux (3D, non symétrique, distributions de phases et de taille de grains non homogènes, porosité...), la bifurcation des fissures ne devrait pas toujours avoir lieu mais toutefois être observable. Deux explications viennent à l'esprit pour justifier qu'il n'en soit pas ainsi. La première est liée à la façon d'élaborer le matériau co-extrudé. En effet, on a modifié la composition de la phase zircono de manière à éviter la formation de fissures aux interfaces (dues aux différents retraits des phases) lors du frittage. L'existence de contraintes résiduelles après frittage dans les fibrilles liées aux différentes valeurs des coefficients de dilatation thermique, ne peut plus justifier un tel comportement. Donc s'il y a bifurcation d'une fissure, celle-ci ne peut avoir lieu qu'à l'interface même. La seconde idée est que la différence de porosité entre les fibrilles de différente phase pourrait jouer un rôle soit pour l'arrêt des fissures (si très poreux) soit pour leur bifurcation. Ce n'est pas le cas pour les fissures perpendiculaires à l'axe et responsables de la rupture pour les filaments étudiés.

La rupture est de type fragile et nullement ralentie par la présence d'une microstructure biphasée alignée. On a vu au chapitre I que la compétition entre la pénétration dans la seconde phase et la déflexion à l'interface, est arbitrée par les énergies de fracture relatives de la phase dans laquelle la fissure veut pénétrer et de l'interface, par les constantes élastiques relatives des deux phases, par l'orientation de la fissure par rapport à l'interface et par les contraintes résiduelles introduites



(négligeables ici). Sachant que dans notre cas le paramètre  $\alpha$  vaut 0.3, on peut considérer que pour avoir bifurcation d'une fissure arrivant perpendiculairement à l'interface, il faut un rapport des énergies de fracture de l'interface et de la phase alumine inférieur à 0.4 (0.6 pour un angle de 60°). Cependant, dans notre cas, il existe aux interfaces des relations d'orientation cristallographiques (III 1.2.2), ce qui accroît encore l'énergie nécessaire à la bifurcation de la fissure.

Dans ces conditions, il semble difficile d'avoir bifurcation aux interfaces ou dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$ , phénomène confirmé par l'observation des faciès de rupture.

### **3. Les propriétés mécaniques à haute température.**

Dans cette partie, l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température en flexion 3- et 4-points (resp. pour les matériaux à base de poudres et ceux à base de sol-gels) est présentée. Les propriétés en fluage des matériaux à base de sol-gels ont été étudiées à 1300°C en flexion 4-points. Aucun test de fluage n'a été réalisé sur les matériaux à base de poudres et thermoplastique.

#### 3.1. Les filaments à base de poudres.

##### 3.1.1. Les résultats de flexion 3-points.

Aucun phénomène de plasticité n'a été noté pendant la déformation que ce soit à 1000 ou à 1200°C. Le Tableau D-III-7 présente les valeurs de contraintes à la rupture et de module d'Young obtenues pour chaque type de filaments co-extrudés.

<b>Composition Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub></b>	<b><math>\sigma_{RTamb}</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{R1000°C}</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{R1200°C}</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{R1000°C}/\sigma_{RTamb}</math></b>	<b><math>\sigma_{R1200°C}/\sigma_{RTamb}</math></b>	<b>E<sub>Tamb</sub> (MPa)</b>	<b>E<sub>1000°C</sub> (MPa)</b>	<b>E<sub>1200°C</sub> (MPa)</b>
<b>98.8/1.2</b>	127±30	182±55	150±7	X	X	223±1	164±10	145±18
<b>77/23</b>	361±62	251±15	189±38	69	52	208±15	143±40	156±1

**Tableau D-III-7 Valeurs des contraintes à la rupture et des modules d'Young en fonction de la température pour les filaments co-extrudés à base de poudres (1000 et 1200°C).**

Pour le ratio 77/23, la valeur de la contrainte à la rupture à 1200°C reste 50% de celle à température ambiante contre environ 30% pour les mono-filaments. Pour le ratio 98.8/1.2, on note une diminution de la contrainte à la rupture entre 1000 et 1200°C de 20% (contre 25% pour le ratio 77/23), mais les valeurs moyennes obtenues sont supérieures à la valeur moyenne trouvée à température ambiante.

L'étude des faciès de rupture à haute température présentée annexe DP-6, montre que les modes de rupture observés sont les mêmes qu'à température ambiante. Seules les fibrilles de zircon dans les matériaux co-extrudés semblent avoir une proportion de ruptures inter-granulaires augmentée. On notera toujours la planéité des faciès et la non-bifurcation des fissures aux interfaces alumine-zircon ainsi que la présence des défauts précédemment mentionnés (Figure D-III-22).

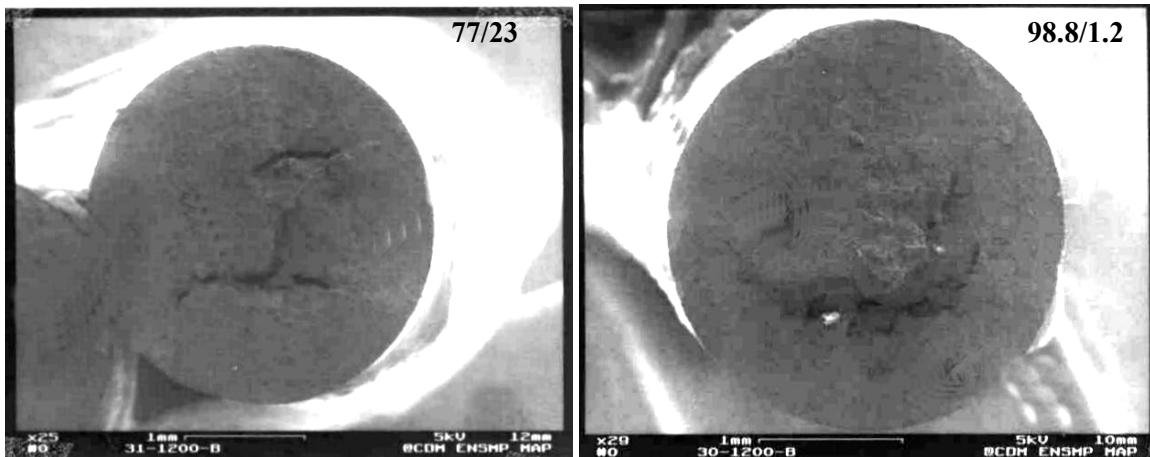


Figure D-III-22 Faciès de rupture obtenus à 1200°C pour les filaments co-extrudés à base de poudres (ratios volumiques  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  : 77/23 et 98.8/1.2).

### 3.1.2. Discussion.

La Figure D-III-23 récapitule tous les résultats de contraintes à la rupture en fonction de la température pour les mono-filaments et les filaments co-extrudés.

De manière générale, pour les alumines renforcées par une dispersion de particules de zircon, à 1200°C, il n'y a plus maintien des propriétés mécaniques car les grains de zircon n'épinglent plus les joints de grains. A 1200°C, la contrainte à la rupture des matériaux co-extrudés est supérieure à celle obtenue pour un filament d'alumine pure et pour une plus grande quantité de fibrilles de zircon (ratio 77/23) conduit à une meilleure valeur moyenne. Même s'il n'y a pas bifurcation des fissures aux interfaces alumine-zircon, la présence des fibrilles de zircon semble aider au maintien des propriétés mécaniques à haute température. Cette tendance est largement vérifiée pour un ratio de 77/23.

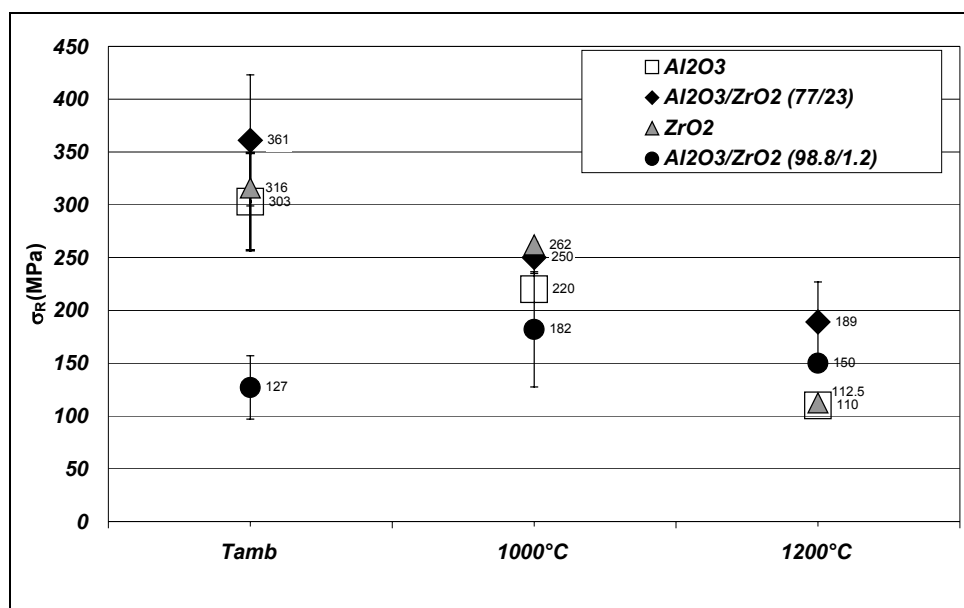


Figure D-III-23 Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température pour les mono-filaments et les filaments co-extrudés.

Il est difficile de tirer des conclusions sur le comportement des filaments co-extrudés utilisant le ratio 98.8/1.2 à cause de la très faible valeur de la contrainte à la rupture à température ambiante. On attribuera ce résultat à la piètre qualité de la première série de filaments fournie qui contenait plus de défauts, créant ainsi des surfaces libres dans le filament, défauts liés à la rhéologie de la pâte. Les séries testées à haute température ont été fournies plus tard. Les défauts observés sur les faciès de rupture de toutes les autres séries de filaments testées à température ambiante et à haute température, sont comparables.

Les problèmes liés à la présence d'une phase vitreuse aux joints de grains et aux points triples ainsi que les avantages liés à la diffusion du zirconium aux joints de grains proches des interfaces dans les fibrilles d'alumine, ne peuvent pas être développés pour ces matériaux car leur effet est réellement notable que lors de tests de fluage.

Toutefois, malgré la mauvaise qualité des filaments (présence de défauts dès l'étape de frittage), on peut conclure à la viabilité du procédé de co-extrusion afin d'augmenter les propriétés à haute température des alumines même si la microstructure obtenue n'est ni homogène ni rigoureusement lamellaire.

### 3.2. Les filaments à base de sol-gels.

Les filaments co-extrudés testés en flexion 4-points à haute température (1300°C) par le CEIT, sont des filaments de composition cerasol/Z2, co-extrudés une seule fois (16 fibrilles). Des filaments de ZTA ayant subi les mêmes conditions de frittage, ont aussi été testés afin de comparer l'efficacité en fluage, de la structure alignée.

#### 3.2.1. Les résultats de flexion 4-points.

- *Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température.*

Le Tableau D-III-8 récapitule les valeurs des contraintes à la rupture obtenues à température ambiante et à 1300°C à la fois pour les mono-filaments (cerasol et Z2, 1500°C, 2h), les filaments de ZTA (alumine+5%poids de zircone, 1500°C, 2h) et les filaments co-extrudés 1 fois cerasol/Z2 (1500°C, 2h). Rappelons que les filaments testés sont de section carrée et n'ont pas été testés à température ambiante par le CEIT par manque de matière.

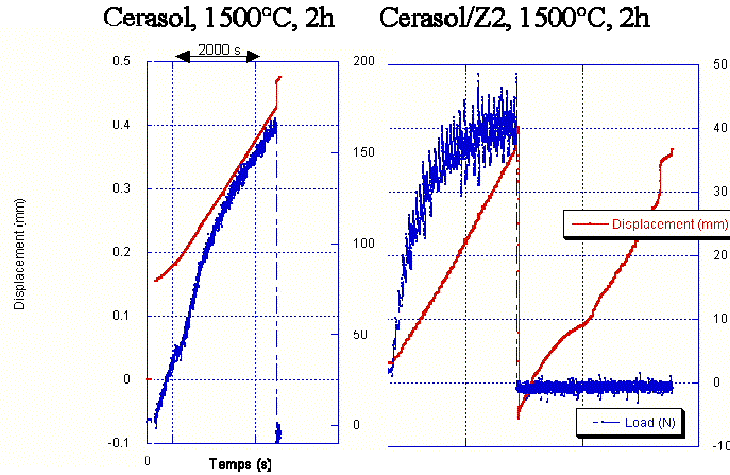
Comme pour les mono-filaments d'alumine et de zircone, on note de la plasticité lors de la déformation pour les filaments co-extrudés 1 fois cerasol/Z2 (1500°C, 2h, Figure D-III-24).

Aucun « saut » typique d'un phénomène de délaminage n'est observable.

Les valeurs de flexion 3-points fournies pour les mono-filaments ainsi que pour la ZTA, ont été déterminées à l'Université de Birmingham. La valeur de la contrainte à la rupture du filament co-extrudé 1fois Cerasol/Z2 (fritté à 1500°C, 2h) n'a été mesurée ni par nos partenaires ni par nous (filament jamais reçu). Le filament de microstructure la plus proche dont la contrainte à la rupture est

connue à température ambiante, est celui de Cerasol/Z2 co-extrudé deux fois et fritté à 1500°C pendant 3 heures (350MPa).

Si une co-extrusion supplémentaire contribue à augmenter le nombre de défauts présents, un traitement thermique plus long assure une meilleure densification. C'est pourquoi, on peut raisonnablement penser que la contrainte à la rupture de ces filaments doit être de l'ordre de 350MPa.



**Figure D-III-24 Allure des courbes de flexion 4-points à 1300°C, pour un filament d'alumine (cerasol 1500°C, 2h) et un filament co-extrudé (cerasol/Z2, 1500°C, 2h).**

De plus, pour avoir une idée de l'évolution de la contrainte à la rupture en fonction de la température, on a dû estimer la valeur de la contrainte à la rupture en flexion 4-points à température ambiante à partir de la valeur obtenue en flexion 3-points. Pour ce faire, on a utilisé les mêmes équations qu'au paragraphe II 4.2.1 lors de l'étude à haute température des mono-filaments.

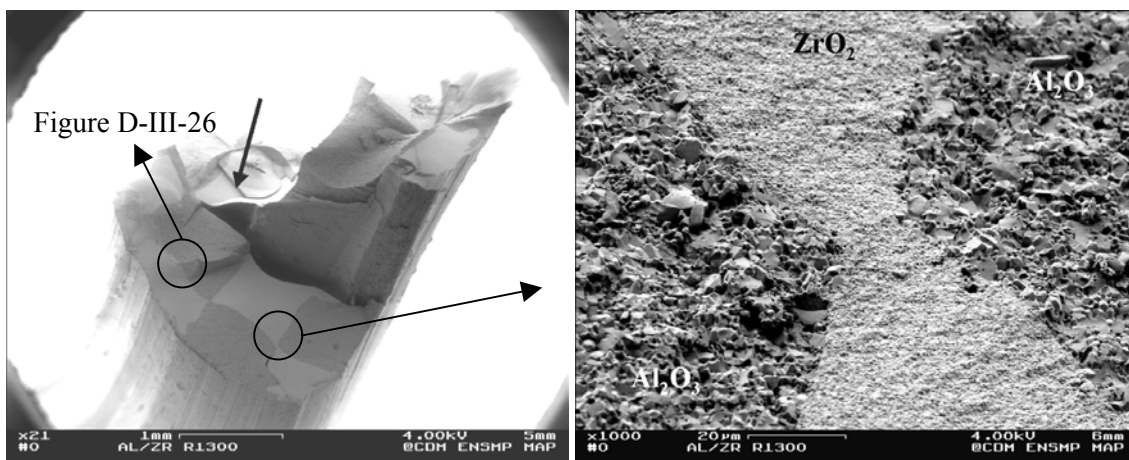
Contrainte à la rupture (MPa)	$\sigma_{R3-pts, T_{ambiante}}$	$\sigma_{R4-ptsEquivalent, T_{ambiante}}$	$\sigma_{R4-pts, T_{1300°C}}$
<b>Cerasol, 1500°C, 2h</b>	500±100	332 (m=6)	139
<b>Z2, 1500°C, 2h</b>	900±100	x	x
<b>ZTA, 1500°C, 2h</b>	358±50	225 (m=5)	111
<b>Cerasol/Z2, 1500°C, 2h</b>	350	146 (m=2), 233 (m=6)	48

**Tableau D-III-8 Valeurs des contraintes à la rupture à température ambiante et à 1300°C pour les filaments cerasol, Z2, ZTA et cerasol/Z2 (1x) frittés à 1500°C, 2h.**

Malgré toutes les hypothèses utilisées pour estimer la valeur de la contrainte à la rupture des filaments co-extrudés 1fois, on peut considérer qu'il y a une diminution sensible de la valeur de la contrainte à la rupture avec la température (environ 22 et 42% de  $\sigma_{R4-ptsEquivalent}$  à  $T_{ambiante}$  pour respectivement m=6 et 2). En pourcentage relatif, comparée aux diminutions subies par un mono-filament d'alumine- $\alpha$  (60%) et par un filament de ZTA (50%) ayant subis les mêmes conditions de frittage, la chute des propriétés est plus conséquente (70-80%).

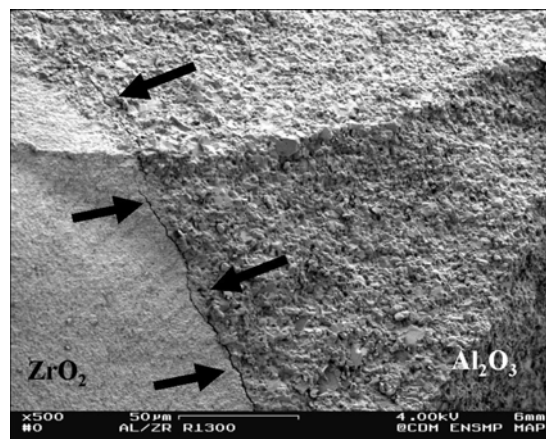
- Les faciès de rupture des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x).

Les plus grosses différences observables sur les faciès obtenus sont la non planéité des faciès et une fissure centrale séparant le filament en deux parties. En effet, le faciès est constitué de différents niveaux (2 pour la Figure D-III-25). L'existence de surfaces planes sur le faciès (Figure D-III-25, droite) témoigne de la non déviation des fissures aux interfaces alumine/zircone. La marche sur le faciès est liée à l'existence de la fissure centrale, encore jamais observée jusqu'à présent dans les filaments bruts ré-extrudés afin d'être circulaires puis frittés sous différentes conditions. Cette fissure centrale a donc été créée pendant l'essai ou/et est due à une faiblesse systématique du matériau co-extrudé une fois. C'est cette dernière solution que nous retiendrons, aucun signe de la formation de cette fissure ayant été noté sur les courbes obtenues lors des essais.



**Figure D-III-25** Faciès de rupture d'un filament Cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x) rompu en flexion 4-points à 1300°C.

A plus fort grossissement, on note une fissure proche des interfaces (localisée dans la phase zircone) comme le montre la Figure D-III-26. Sur les surfaces perpendiculaires à l'axe du filament, les modes de ruptures de chaque phase sont inchangés.



**Figure D-III-26** Fissure responsable de la dé-cohésion des interfaces dans les filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x) après un essai de flexion 4-points à 1300°C.

Pour les fibrilles d'alumine- $\alpha$ , le mode de rupture est mixte et tout à fait comparable à celui obtenu dans les mono-filaments d'alumine à 1300°C. On peut aussi noter que la taille des grains est similaire. En ce qui concerne les fibrilles de zircon, la rupture est majoritairement inter-granulaire et la taille de grain comparable à celle estimée sur les mono-filaments de zircon.

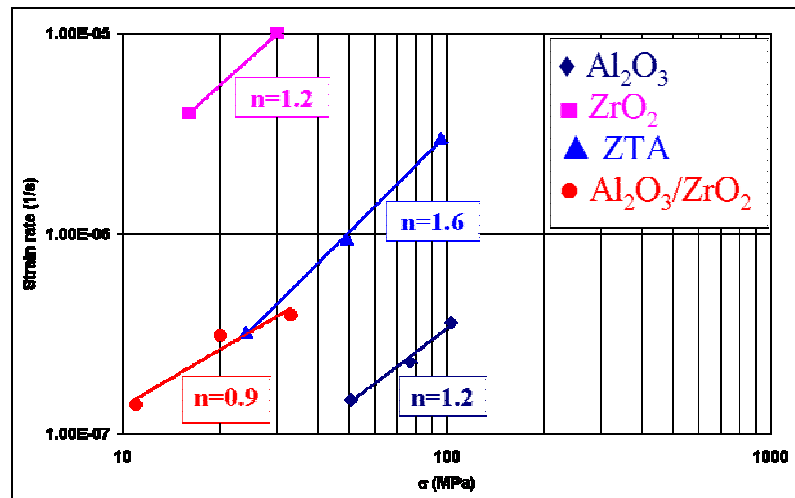
3.2.2. Les résultats de fluage.

Le Tableau D-III-9 présente les valeurs des charges appliquées, les durées de test et les valeurs de la flèche à la rupture. Les durées des essais sont comparables à celles considérées pour les mono-filaments d'alumine, de zircon et ceux de ZTA.

	Force appliquée (MPa)	$t_r$ (h)	$w_r$ (mm)	Rupture
Cerasol/Z2 1500°C, 2h, 1x	11	6.9	0.411	oui
	20	19.6	1.963	oui
	33	5.6	0.882	non

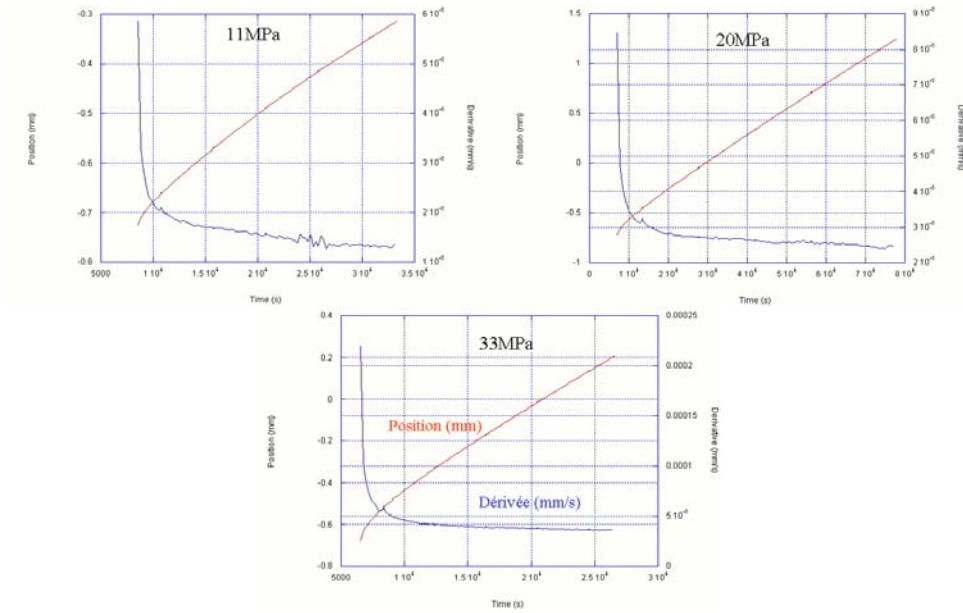
**Tableau D-III-9 Récapitulatif des durées totales ( $t_r$ ) des tests de fluage et des valeurs de la flèche ( $w_r$ ) pour les filaments co-extrudés cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x).**

La Figure D-III-27 récapitule tous les résultats de fluage (taux de fluage et exposant de contrainte) obtenus en flexion 4-points au CEIT à 1300°C et la Figure D-III-28 présente l'aspect des courbes de fluage pour les différentes charges appliquées.



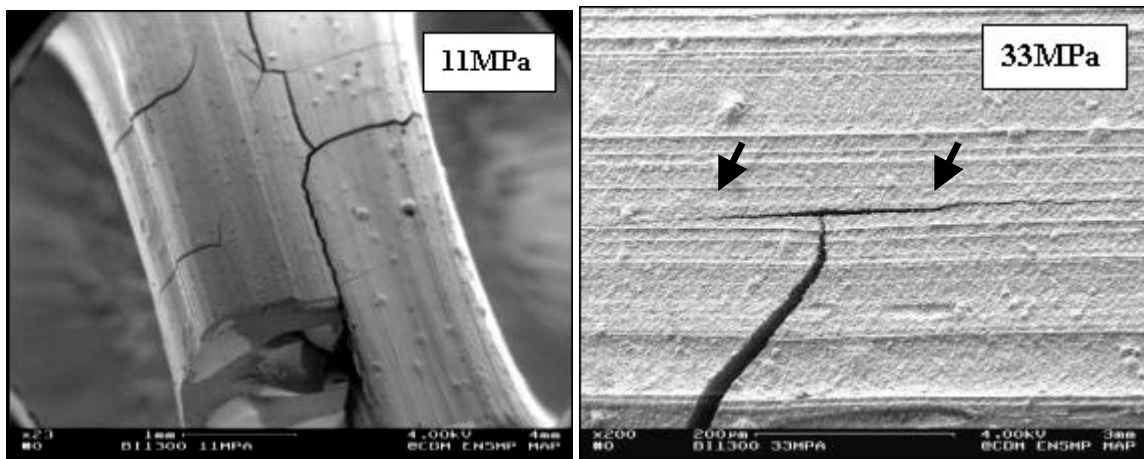
**Figure D-III-27 Comportement en fluage des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x) à 1300°C.**

Même si les exposants de contrainte estimés pour les filaments biphasés de ZTA et les filaments co-extrudés sont différents, les taux de fluage obtenus sont comparables (même ordre de grandeur). Les filaments testés qui ont rompus pendant le fluage (2 sur 3 testés), sont ceux pour lesquels les charges appliquées étaient les plus faibles et les temps d'essai les plus longs.



**Figure D-III-28 Aspect des courbes de fluage des filaments Cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x).**

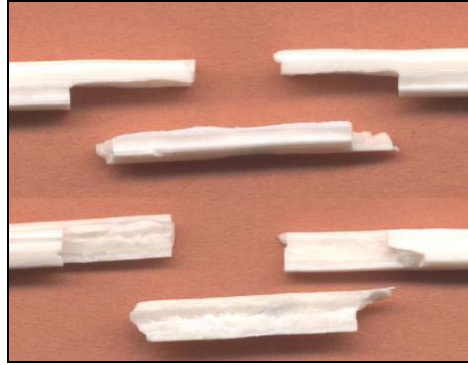
En ce qui concerne l'aspect de la surface des filaments proche du faciès de rupture, on constate l'existence de fissures perpendiculaires à l'axe du filament (Figure D-III-29) comparables à celles observées sur les mono-filaments (cf. le cas du filament soumis à 33MPa, Figure D-III-29, droite, vue d'une fissure initiée sur le bord du filament à un angle) et pouvant conduire à la rupture du filament en fluage même pour de courtes durées d'essai (cf. le cas du filament soumis à 11MPa, Figure D-III-29, gauche). Toutefois, on constate parfois la bifurcation et l'arrêt de ces fissures (pas à une interface), phénomène non observé sur les filaments testés en flexion 4-points à haute température.



**Figure D-III-29 Vues de la surface des filaments co-extrudés cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x) après fluage à 1300°C sous 11 (gauche) et 33MPa (droite).**

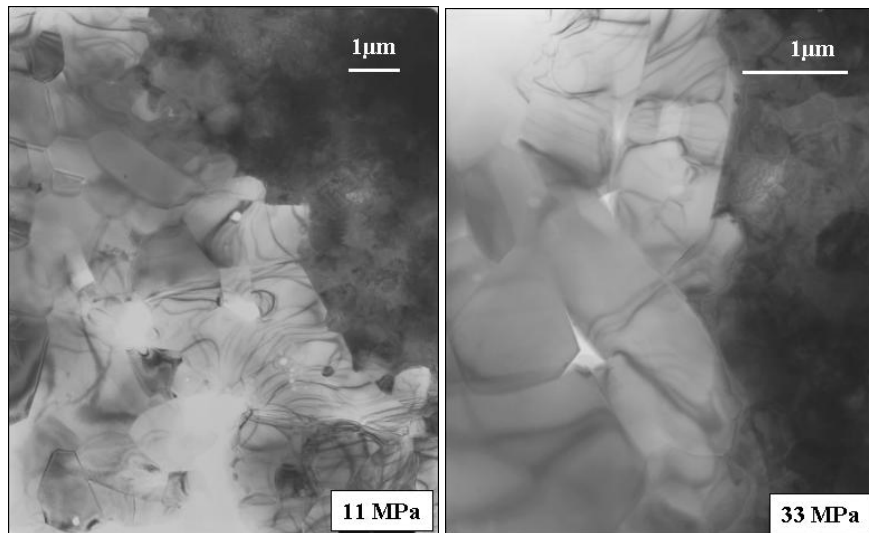
On trouve également des fissures parallèles à l'axe du filament et qui ont pour conséquence de scinder le filament en deux parties symétriques (facilement observables sur les faciès de rupture, annexe DSG-15). La dé-cohésion aux interfaces alumine/zircone est encore plus marquée que celle observée sur les

faciès après les tests de flexion 4-points à haute température (annexe DSG-15). De plus, ces décohésions sont responsables de l'arrêt de la machine en tout début de fluage ou pendant la montée en charge (celle-ci considérant le filament comme rompu) et mènent à l'annulation de l'essai. La Figure D-III-30 présente le type de faciès obtenus dans ces cas. De manière plus générale pour les essais « validés », on remarque aussi la non planéité des faciès.



**Figure D-III-30** Faciès de rupture obtenu en fluage (primaire) conduisant à l'arrêt automatique de la machine pour un filament cerasol/Z2, 1500°C, 2h, 1x.

Pour les deux phases et quelle que soit la charge appliquée pendant le test, la rupture est mixte tout en étant majoritairement inter-granulaire surtout pour les plus petits grains. On note toutefois sur les différents faciès, des zones pour lesquelles la rupture est inter- ou intra-granulaire uniquement. Aucune croissance de grains n'a été notée sur ces faciès.



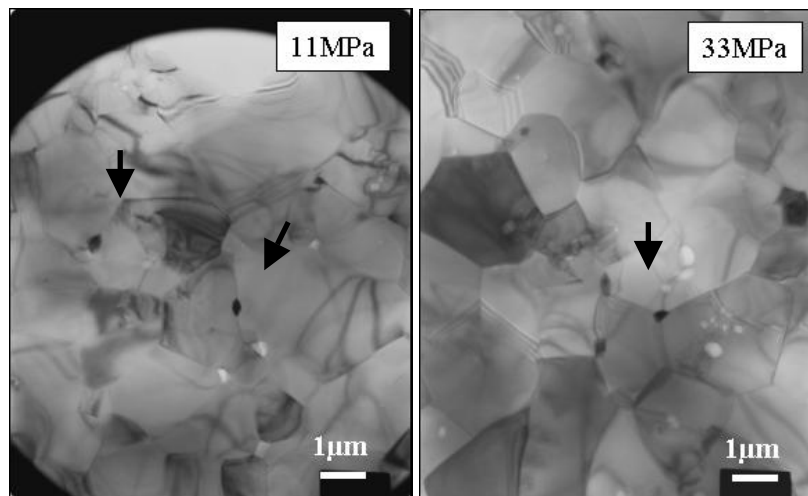
**Figure D-III-31** Microstructures présentes dans les filaments co-extrudés cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x) après fluage à 1300°C sous 11 (gauche) et 33MPa (droite).

L'étude de la microstructure de ces matériaux en microscopie à transmission (Figure D-III-31), ne révèle pas non plus de croissance de grains dans les différentes phases. On constate l'absence sur ces clichés de pores et de fissures aux interfaces alumine/zircone. On note aussi l'existence de grains



d'alumine- $\alpha$  allongés aux interfaces mais de manière générale, l'orientation des grains est isotrope dans les fibrilles. Tout en gardant à l'esprit que les essais sont courts et la valeur de la flèche finale petite, on peut dire que pour chaque phase, les mécanismes de fluage sont identiques à ceux observés dans les mono-filaments de même phase. Leur déformation par glissement aux joints de grains est accommodée par les phénomènes de diffusion. Un endommagement général dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$  est noté (apparition d'une quantité importante de petits pores aux points triples). Pour les fibrilles de zircon, il y n'a pas de cavitation.

L'étude des joints de grains dans les fibrilles d'alumine- $\alpha$  après fluage, révèle l'existence de petits grains identifiés comme étant des grains de zircon de taille  $0.3\pm 0.1\mu\text{m}$  (Figure D-III-32). Leur présence non observée dans des filaments équivalents avant fluage, peut être attribuée à un phénomène de diffusion de  $\text{Zr}^{4+}$  et re-précipitation de la phase zircon au joints de grains dans les fibrilles d'alumine. Une étude plus approfondie des interfaces par micro-analyse montre qu'aux joints de grains et quelle que soit la distance à laquelle on se trouve de l'interface alumine/zircon ( $< 10\mu\text{m}$  ou  $> 200\mu\text{m}$ ), on identifie clairement un pic représentatif du zirconium sur les pointés réalisés (annexe DSG-17). Le zirconium par l'intermédiaire des joints, a diffusé dans toutes les fibrilles d'alumine- $\alpha$  grâce à la combinaison de la température et de la charge. Parfois, le pic de l'yttrium est aussi détecté.



**Figure D-III-32 Présence de précipités de zircon aux joints de grains d'alumine- $\alpha$  dans les fibrilles d'alumine après fluage à 1300°C.**

#### **IV. Discussion.**

L'analyse des résultats obtenus à chaud, va permettre de dégager les mécanismes de fluage et d'endommagement intervenant à haute température dans les filaments co-extrudés (sol-gels). Rappelons que pour cette campagne d'essais menée à chaud, à un résultat annoncé correspond un essai que ce soit en traction ou en fluage.

## 1. La rupture à chaud.

Quelle que soit la composition du filament testé à haute température, localiser sur les faciès le défaut initiateur de fissure s'est révélé impossible. La rupture se fait de manière fragile lorsqu'elle a lieu conduisant pour les mono-filaments à des faciès de rupture plans et pour les filaments co-extrudés à des faciès en escaliers (existence d'une fissure centrale séparant le filament en deux parties égales, III-3.2).

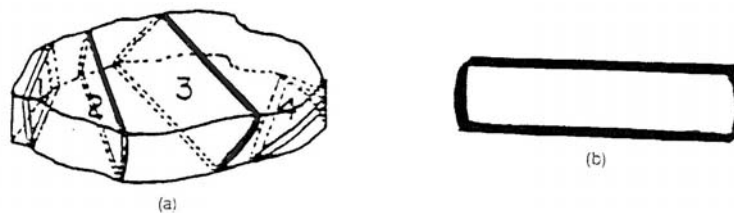
### 1.1. Les mono-filaments.

Pour les mono-filaments, lorsqu'il y a rupture, celle-ci se fait selon le même mode quelle que soit la température (mixte pour les filaments d'alumine, inter-granulaire pour ceux de ZTA, rupture non atteinte pour les filaments de zircon).

Pour les deux types de filaments d'alumine, les fissures sont initiées à partir de défauts existants dans le filament et se propagent rapidement. Toutefois, pour pouvoir parler du type de propagation de fissure en d'autres termes que propagation rapide de type fragile, il faudrait savoir si la contrainte à la rupture dépend de la vitesse de sollicitation du matériau.

- Les mono-filaments d'alumine- $\alpha$

On note un phénomène de croissance de grain local sur les faciès de rupture du filament d'alumine- $\alpha$ , rompu à chaud. C'est une croissance de grains à haute température activée par la contrainte. On parle de croissance de grain anormale de l'alumine- $\alpha$  [SON, 90]. De nombreuses études (cf. Partie A I) montrent que cette croissance rapide en plaquette (ou lattes) ne peut avoir lieu que par diffusion en phase liquide des impuretés. Cette morphologie de croissance est liée à la présence de  $\text{Si}^{4+}$  couplée avec d'autres ions tels  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$  ...



**Figure D-IV-1 Morphologie d'un grain en forme de latte (a) et section d'un tel grain observable en microscopie électronique à transmission (3) [SON, 90].**

La morphologie d'un tel grain est présentée Figure D-IV-1 et correspond tout à fait à la morphologie de grains observés près du faciès (taille > 10 $\mu\text{m}$ ). Les auteurs s'accordent à dire que les joints longs et facettés (surface plane de la plaquette) sont parallèles au plan dense de l'alumine- $\alpha$  (0 0 0 1) ([SON, 90], [BAE, 93]). C'est aussi le cas des grains allongés de notre étude.

Cette croissance de grain ne concerne qu'une zone localisée autour du faciès de rupture. Des observations similaires ont été décrites sur d'autres systèmes à base d'alumine et les explications proposées sont les suivantes. Les impuretés ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ...) dont la diffusion inter-granulaire et orientée, est activée dans les zones de concentrations de contraintes (autour des défauts), sont responsables de la création de phases liquides à bas points de fusion le long des joints, permettant une diffusion rapide des ions  $\text{Al}^{3+}$ . La morphologie de croissance, grains allongés, existence de grandes facettes parallèlement au plan dense de l'alumine- $\alpha$  (0 0 0 1), est caractéristique de l'anisotropie des énergies interfaciales solide/liquide de l'alumine en contact avec une phase silicatée contenant des ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Na}^{2+}$ .

Dans notre cas, les observations à température ambiante n'ont pas permis de déceler la présence de films vitreux mais c'est tout de même la présence d'impuretés comme la silice qui peut justifier ce comportement pour le mono-filament d'alumine- $\alpha$  de notre étude, même si par l'utilisation d'un procédé sol-gel, on a voulu limiter au maximum les problèmes de pollution.

Le début de plasticité noté à 1300°C, lors de la déformation du filament, est classique d'une alumine- $\alpha$  poly-cristalline à cette température, de surcroît si elle contient quelques d'impuretés.

- Les mono-filaments de zircon

La littérature est riche d'exemples illustrant le comportement superplastique de la zircon à haute température. La non rupture du filament à 1300°C, à cause du déplacement limité du système de flexion 4-points, s'explique tout à fait par l'importance des déformations liées au phénomène de plasticité existant dans ces matériaux. Il est difficile de conclure ici à un avantage de la présence des grains d'alumine dans le filament lors de la déformation à chaud d'autant plus qu'aucun changement particulier n'a été noté au niveau de la microstructure.

- Les mono-filaments de ZTA

En ce qui concerne le filament de ZTA, à 1300°C, l'effet d'épinglage des joints de grains par les grains de zircon n'est plus efficace et on note comme pour le filament d'alumine un phénomène de plasticité lors de la déformation de ce filament. Il n'y a pour ce filament aucun changement de microstructure même si on se place proche du faciès de rupture. La présence de particules de zircon et des éléments yttrium et zirconium aux joints de grains empêche la croissance anormale en plaquette des grains d'alumine observée au niveau du faciès de rupture si on suppose que le procédé de fabrication employé pour ces filaments induit un taux d'impureté comparable à celui présent dans ceux d'alumine.

1.2. Les filaments co-extrudés alumine/zircone.

On a noté quelques fissures initiées à partir d'un bord de filaments pour lesquelles, il y a bifurcation et propagation parallèlement à l'axe du filament, comportement recherché lors de l'élaboration du matériau. Mais de manière générale, en ce qui concerne les matériaux biphasés, le comportement des fissures est similaire à celui observé à température ambiante : les interfaces ne font pas suffisamment bifurquer les fissures. De plus, l'existence de la fissure centrale rend les conclusions difficiles car elle conduit à une fragilisation excessive du filament. La marche sur le faciès étant due à sa présence et non à une bifurcation « classique » de fissure à une interface par exemple, prenant en plus en compte le fait que les tailles de grains dans les fibrilles de chaque phase sont tout à fait comparables à celles présentes dans les mono-filaments correspondants, c'est sans surprise que l'on a constaté des modes de rupture similaires à ceux des mono-filaments. En effet, on peut considérer que la rupture du filament de zircone se serait faite en mode inter-granulaire à 1300°C, si on avait pu l'atteindre.

Le défaut responsable de la rupture est incontestablement la fissure centrale, ce qui vu ses dimensions, ne nous permet pas d'estimer une évolution réaliste des propriétés mécaniques à haute température. Cependant, la chute de la contrainte à la rupture ne peut pas être seulement attribuée à la présence de ce défaut. La comparaison avec le comportement des mono-filaments à haute température, permettrait de prévoir cette chute. Toutefois, on attendait un rôle plus important de la microstructure des filaments biphasés, responsable d'un retard de la chute des propriétés. Il semblerait que comme pour le filament de ZTA, la présence de filaments de zircone au sein du matériau ait été inefficace face à l'effet de la température sur les propriétés mécaniques.

Pour ce filament biphasé, même si les modes de rupture sont comparables à ceux des mono-filaments, dans les fibrilles d'alumine, aucune croissance anormale de grains n'a été observée pour les grains proches du faciès de rupture. Lors des essais, les filaments sont restés à 1300°C le temps de la montée en température du four et de la stabilisation du système (environ 2h). Ce temps d'attente pendant une durée comparable à celle du frittage mais à une température de 200°C en dessous de la température de frittage, ne permet pas la croissance des grains d'après nos observations mais peut être tenu responsable de phénomènes de diffusion des éléments aux joints de grains. C'est donc la présence de  $Zr^{4+}$  aux joints des grains d'alumine- $\alpha$  qui est responsable de la non-croissance anormale des grains lors de la sollicitation des fibrilles.

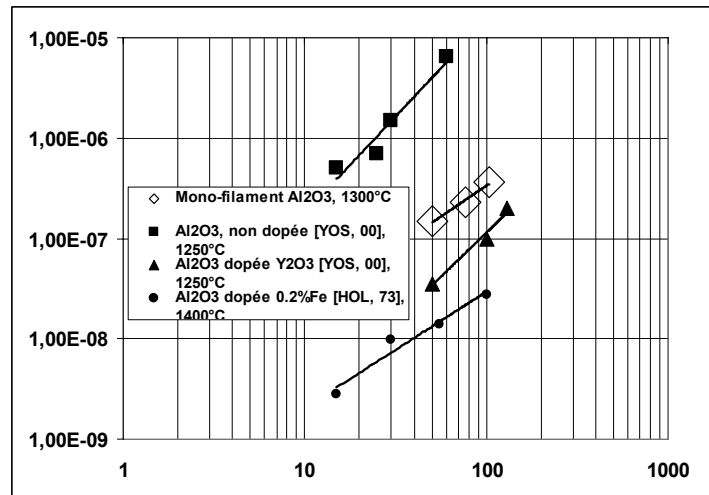
**2. Les résultats de fluage.**

Avant de comprendre les mécanismes qui gouvernent le comportement en fluage du matériau co-extrudé, on doit d'abord comprendre ceux qui gouvernent le comportement des mono-filaments le constituant. Aucune croissance de grains n'a été notée après fluage mais les essais sont courts (environ 8h). Les valeurs des exposants de contrainte sont de 1.2 pour les mono-filaments d'alumine et de

zircon, de 1.6 pour celui de ZTA et de 0.9 pour le filament co-extrudé. On n'a pas eu accès à l'exposant de taille de grain  $p$ .

2.1. Les mono-filaments d'alumine- $\alpha$ .

Pour les mono-filaments d'alumine- $\alpha$  en l'absence de films vitreux décelables, les mécanismes en jeu sont de type fluage diffusion et mettent en jeu aussi bien les joints de grains que le réseau. La vitesse de déformation est contrôlée par la diffusion des ions  $Al^{3+}$  aux joints.

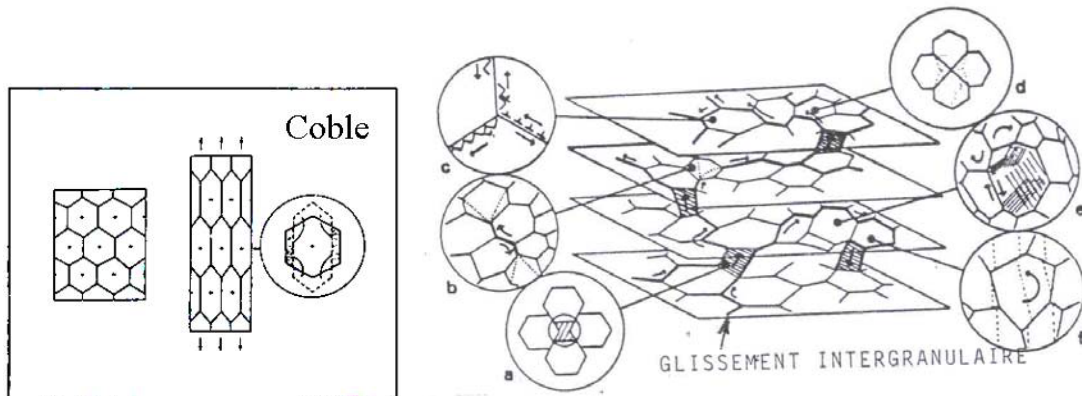


**Figure D-IV-2 Comparaison du comportement en fluage des mono-filaments d'alumine- $\alpha$  avec celui d'alumines massives de la littérature.**

Le problème avec la composition choisie est qu'elle n'a pas du tout été optimisée du point de vue des dopants, pour avoir de bonnes propriétés en fluage. Pourtant d'après nos résultats à 1300°C, ce matériau flue moins vite (vitesses de fluage de  $1.5 \cdot 10^{-7}$  à  $3.6 \cdot 10^{-7} s^{-1}$ ) que tous les autres filaments testés. Un point important qui pourrait justifier ce comportement par rapport aux autres filaments testés si ceux-ci étaient constitués des mêmes phases, serait la plus grande taille de grains de ce matériau. Si on compare les valeurs obtenues à celles d'autres alumines massives monophasées (Figure D-IV-2) mais contenant d'autres ajouts, les taux de fluage obtenus dans cette étude sont comparables à ceux d'alumine non dopées contenant quelques impuretés (Rappel : les alumines non dopées de Yoshida [YOS, 00] ont des tailles de grains inférieures à celles de l'étude,  $1 \mu m$ ).

Pour  $n$  proche de 1, il est difficile de déterminer à partir des courbes de fluage si les phénomènes de diffusion sont liés à des mécanismes de type Coble (Figure D-IV-3 I, un grain subit à peu près le même allongement que l'ensemble de l'échantillon sans changer de voisins et la vitesse de fluage contrôlée par la diffusion des lacunes aux joints de grains, suppose que le transport de matière est plus rapide le long des joints qu'à travers les grains, modèle de Nabarro-Herring) ou d'autres mécanismes avec glissement inter-granulaire type Ashby-Verral (changement de voisins, déformation accommodée par glissement aux joints de grains, diffusion des lacunes en volume et aux joints de grains, Figure D-

IV-3, II-d). Normalement, les seuls paramètres pouvant permettre de dissocier les deux modèles sont la forme des grains qui évolue dans le modèle de Coble et leur arrangement qui est modifié lors de glissements. Pour ce dernier, la porosité inter-granulaire est un bon marqueur. D'où l'intérêt à observer attentivement la microstructure après essai des matériaux testés.



**Figure D-IV-3 Schéma de déformation des grains en fluage Coble et modèles de glissement inter-granulaires des grains et son accommodation par différents mécanismes : a) émergence de grains, b) fluage diffusion, c) glissement et montée, d) germination de grains, e) glissement intra-granulaire et f) rotation des grains.**

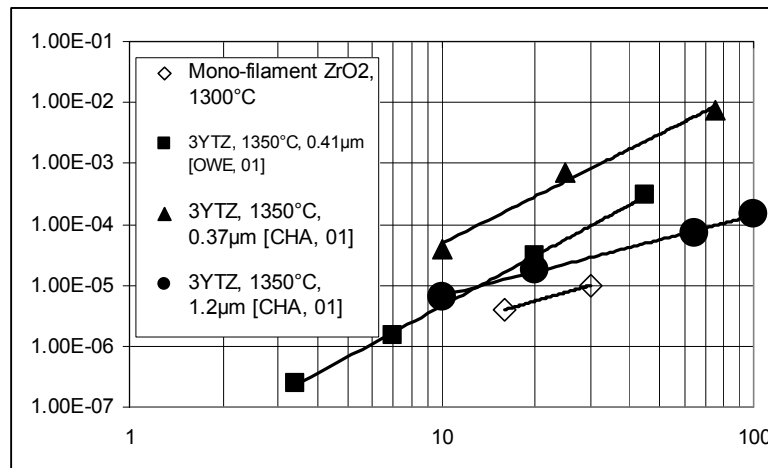
Il n'y a pas eu augmentation du taux de grains alignés avec l'axe de la fibre (axe de sollicitation). Par contre, le taux de porosité inter-granulaire semble plus important dans ces filaments après fluage par rapport aux filaments rompus à chaud en flexion 4-points. La déformation résulte de différents micro-mécanismes qui peuvent opérer simultanément dans différentes régions de la microstructure à un instant donné. La déformation se fait par glissement et/ou rotation des grains et migration de ces grains sans modification de leur morphologie mais avec modification des joints (cavitation).

## 2.2. Les mono-filaments de zircon.

Dans notre cas, la valeur de l'exposant de contrainte estimée pour les mono-filaments de zircon est de 1.2. On n'a pas constaté de croissance de grains ni de déformation de ceux-ci dans les mono-filaments de zircon testés en fluage, mais uniquement une ré-organisation permettant l'accommodation à la déformation sans cavitation (même si quelques dé-cohésions de grains ont été mises en évidence). La déformation est liée à un ré-arrangement des grains les uns par rapport aux autres grâce à des phénomènes de glissements aux joints de grains. C'est pourquoi, on pourrait considérer que le glissement est de type Ratchinger. Il se fait par déplacement des grains sans modification de leur morphologie mais avec éventuellement modification des joints (fissuration ou cavitation). De plus, ce modèle est caractéristique de la superplasticité rencontrée avec les matériaux à grains fins pour des vitesses de déformations faibles.

Dans le comportement super-plastique de la zircon, l'exposant de contrainte peut varier en fonction de la charge appliquée et de la taille des grains à cause d'une modification des mécanismes de fluage [OWE, 01]. De manière générale, il augmente lorsque la contrainte appliquée diminue et ce pour des

contraintes de plus en plus faibles en fonction de l'augmentation du taux d'impuretés présentes [CHO, 00]. Dans notre cas, les contraintes appliquées sont supérieures à 10MPa et les taux de fluage estimés à 1300°C, sont inférieurs à ceux des zircons stabilisés par de l'yttrium (3% molaire) d'Owen [OWE, 00] testées à 1350°C (n=3) et de taille moyenne de grains 0.41µm mais comparables aux valeurs trouvées par Charit à la même température [CHA, 01] avec la même composition mais des tailles de grains supérieures 1.2µm (Figure D-IV-4, représentation uniquement des valeurs données pour de faibles contraintes appliquées). L'écart de température de 50°C, justifie la différence observée. Toutefois, si on compare le comportement microstructural de ce type de filament avec celui du composite zircon (3% molaire d'Yttrium+20%poids d'alumine-α) d'Owen [OWE, 94], on peut attribuer le maintien de la taille et de la forme des grains de zircon à la présence des grains d'alumine-α.



**Figure D-IV-4 Comparaison du comportement en fluage des mono-filaments de zircon avec celui de zircons massives de la littérature stabilisées en phase quadratique par de l'Yttrium (3% molaire).**

### 2.3. Les mono-filaments de ZTA.

Par rapport aux deux autres types de mono-filaments, on note une augmentation de la valeur de l'exposant de contrainte (passage de 1.2 à 1.6) et des taux de fluage intermédiaires à ceux trouvés pour les mono-filaments d'alumine et de zircon. A cette température, l'épinglage des joints de grains par les grains de zircon n'est plus efficace et l'augmentation des taux de fluage par rapport à ceux obtenus pour les filaments d'alumine est due à la taille de grain plus faible des grains d'alumine-α.

Si on compare les taux de fluage obtenus avec ceux d'autres ZTA contenant plus de zircon, à 1300°C, les résultats sont du même ordre de grandeur malgré les taux de zircon différents mais des tailles de grains comparables. Les résultats fournis à 1400°C, illustrent l'inefficacité des grains de zircon à ralentir le fluage à ces températures. Lors de l'étude de la microstructure après fluage, on a observé une ré-organisation des grains de zircon mais pas de croissance des grains d'alumine-α.

C'est pourquoi, on pourra identifier le type de fluage de ces mono-filaments à celui observé paragraphe IV-2.1 pour les mono-filaments d'alumine- $\alpha$ .

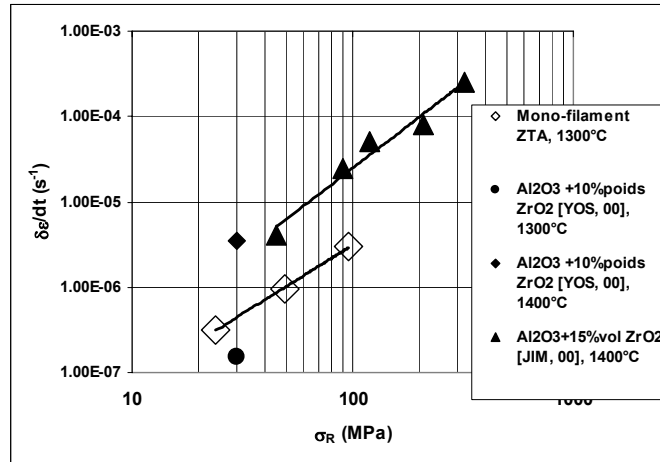


Figure D-IV-5 Comparaison du comportement en fluage des mono-filaments de ZTA avec celui de ZTA de la littérature.

2.4. Les filaments co-extrudés alumine/zircone.

La Figure D-IV-6 présente les taux de fluage obtenus à 1300°C pour les filaments alumine/zircone et ZTA co-extrudés ainsi que ceux obtenus à 1400°C, pour des matériaux alumine/zircone multicouches (alumine/ZTA, [JIM, 00]) et des matériaux eutectiques (alumine/zircone, [SAY, 00]). Rappelons que pour les matériaux multicouches, le « bon » comportement en fluage est attribué aux propriétés d'adhésion inter-faciales entre les couches d'alumine et de ZTA et que pour les matériaux eutectiques, il serait dû à l'existence d'interfaces hétéro-phases de faible énergies ainsi qu'à l'existence de contraintes résiduelles dans les différentes phases et à l'absence de joints de grains dans chaque phase.

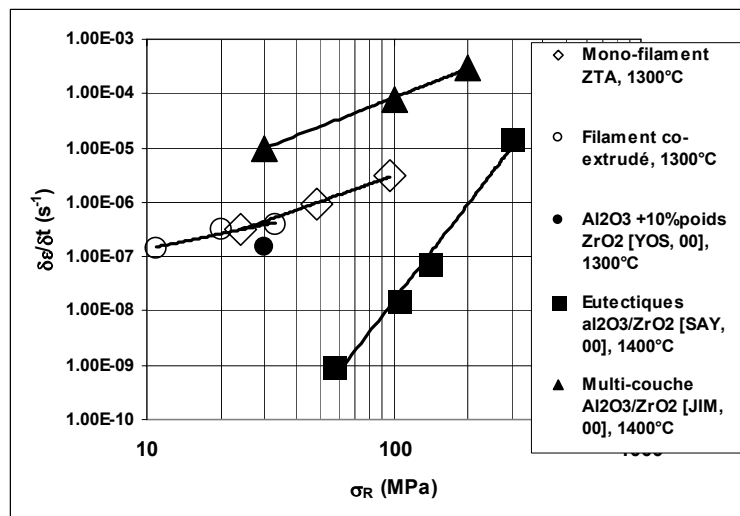


Figure D-IV-6 Comparaison du comportement en fluage des mono-filaments de ZTA et des filaments co-extrudés avec celui des matériaux multicouches [JIM, 00] et eutectiques [SAY, 00] alumine-zircone.



Ayant trouvé un exposant de contrainte proche de 1 pour les matériaux co-extrudés, on pourrait penser si on prolonge la droite modélisant nos essais à cette température, que pour des contraintes appliquées supérieures à 50MPa, le comportement du matériau co-extrudé doit être meilleur que celui de la ZTA extrudée (i.e. taux de fluage inférieur d'environ une demi-décade). Pourtant, n'ayant pas de résultats de fluage pour des contraintes appliquées supérieures à 50MPa et un nombre limité d'essais (3), on peut tout à fait justifier une erreur de 0.2 sur l'estimation de l'exposant de contrainte ce qui rendrait la remarque précédente caduque. De plus, un tel écart entre les taux de fluage est bien trop faible pour pouvoir conclure à un effet bénéfique de la structure alignée par rapport à une microstructure biphasée homogène.

Le comportement de ce matériau co-extrudé diffère de celui des matériaux multicouches car on a un comportement radicalement différent des interfaces et non existence de contraintes résiduelles importantes. La différence de comportement avec les eutectiques alumine/zircone s'explique par le fait que notre matériau est poly-cristallin (à grains fins) donc implique plus de possibilités de déformation à l'intérieur de chacune des phases et ce malgré l'existence de relations d'orientation aux interfaces et la non bifurcation des fissures à ces interfaces (comme pour les eutectiques).

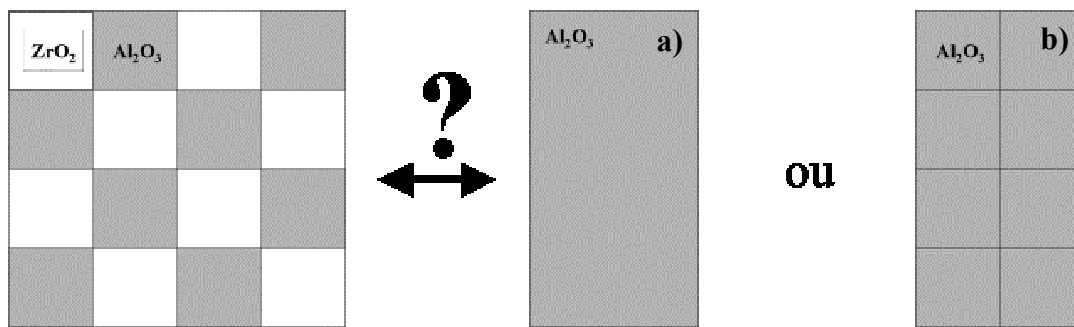
L'étude de la microstructure après fluage des filaments alumine/zircone co-extrudés, montre que les mécanismes de fluage de chacune des phases sont conservés (fluage diffusion et déformation par glissement aux joints de grains). Cependant, la ségrégation de  $Zr^{4+}$  (et  $Y^{3+}$  ?) aux joints de grains des fibrilles d'alumine doit normalement, à cette température, être responsable d'une diminution du taux de fluage de cette phase par rapport à celui trouvé pour le mono-filament (alumine « pure »). On peut donc se demander si la phase alumine, la plus résistante au fluage, contrôle la déformation du filament.

La comparaison des exposants de contraintes des deux phases constituant le matériau co-extrudé avec celui du matériau co-extrudé, n'étant d'aucune utilité, on va donc essayer de s'appuyer sur des modèles simples afin de mettre en évidence ce phénomène et/ou un rôle des interfaces pendant le fluage de ce matériau biphasé à structure lamellaire. Rappelons que pour le matériau co-extrudé une seule fois, la taille des grains présents dans les fibrilles est comparable à celle présente dans les mono-filaments de chaque phase comme nous l'avons vu. De plus, on considère un exposant de contrainte égal à 1. C'est pourquoi, on peut faire des comparaisons directes avec des barreaux contenant une seule phase et de dimensions différentes.

Si on se base sur un modèle simple de fluage de composite pour lequel chaque matériau flue de manière simultanée sans tenir compte du rôle des interfaces, on peut alors considérer que la phase qui flue le moins vite, dans notre cas l'alumine- $\alpha$  ( $\dot{\epsilon}_{ZrO_2} \gg \dot{\epsilon}_{Al_2O_3}$ ), impose sa vitesse de fluage à l'ensemble du système. On peut alors modéliser (Figure D-IV-7) le comportement en fluage des

filaments co-extrudés (section carrée de longueur  $a$ ) comme étant équivalent à celui d'une poutre d'alumine massive (coté  $a/2$  et hauteur  $a$ ) ou à celui d'un ensemble constituée de 8 barreaux carrés indépendants de coté  $a/4$  (i.e. la flèche de chacun des barreaux est la même et il n'y a aucun frottement entre les éprouvettes). Dans les deux cas, la longueur de barreau testée est égale à celle du barreau co-extrudé.

C'est la comparaison des différentes « vitesses de flèche » ( $dw/dt$ ) et non celle des vitesses de fluage qui va nous permettre de mettre en évidence un rôle des interfaces dans ce matériau. Le Tableau D-IV-1 récapitule les valeurs calculées de « vitesses de flèche » ( $dw/dt$ ) pour différentes contraintes appliquées.



**Figure D-IV-7 Schéma de modélisation du comportement en fluage du matériau co-extrudé lors de la sollicitation en flexion 4-points.**

Au cas (a), correspondant à un demi barreau massif d'alumine- $\alpha$  (interfaces très fortes), correspond des taux inférieurs à ceux mesurés expérimentalement sur le barreau co-extrudé (approximativement divisés par 2). Au cas (b), correspondant à 8 petits barreaux indépendants (interfaces inefficaces), correspond des taux bien supérieurs (environ 60 fois plus grands).

Contrainte (MPa)	$dw/dt_{CO-EXTRUDE}$ (mm/s)	$dw/dt_{Calculé\ cas\ a}$ (mm/s)	$dw/dt_{Calculé\ cas\ b}$ (mm/s)
11	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-6}$	$7.62 \cdot 10^{-4}$
20	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$1.31 \cdot 10^{-5}$	$1.59 \cdot 10^{-3}$
33	$3.5 \cdot 10^{-5}$	$2.43 \cdot 10^{-5}$	$2.94 \cdot 10^{-3}$

**Tableau D-IV-1 Comparaison des taux de flèches calculés à partir des modèles par rapport à ceux trouvés pour le matériau co-extrudé lorsqu'on applique la même charge.**

D'après ces modèles simplistes basés sur le fait que c'est la phase alumine qui contrôle le fluage et parce que les valeurs trouvées expérimentalement sont plus proches des valeurs estimées pour un modèle équivalent totalement lié (a) que de celles estimées pour un modèle totalement libre (b), on peut conclure à un rôle en fluage des interfaces.

Rappelons que ces modèles sont basés sur des poutres de section carrée et toutes identiques alors que dans la réalité les fibrilles d'alumine ne sont pas aussi parfaites. Imaginer une poutre équivalente

prenant en compte ces variations permettrait d'affiner nos résultats sans pour autant faire correspondre le modèle totalement lié avec nos résultats expérimentaux.

Comprendre les valeurs des taux de fluage calculées pour le matériau co-extrudé, ne peut donc se faire sans considérer leurs propriétés (rigidité par exemple). Les phénomènes de fissuration notés près des interfaces (préférentiellement dans les fibrilles de zirconium), laissent à penser qu'ils sont dus aux propriétés des interfaces (plutôt fortes) qui ne permettent pas l'accommodation des différences de taux de fluage des deux phases. Dans la réalité, à cause des propriétés des interfaces, le fluage de la phase zirconium est ralenti par la présence de fibrilles d'alumine.

## **V. Conclusion.**

Le procédé de co-extrusion permet un contrôle relatif de la microstructure des phases composant le matériau final biphasé à structure alignée parallèlement à l'axe de la fibre. Un lien entre le nombre de co-extrusions (i.e. la largeur des phases à l'intérieur du filament final) et la microstructure a été mis en évidence. Le nombre maximal de co-extrusions possibles dépend directement du type de pâte (sol-gel ou poudres). Dans les deux cas, la limitation se fait lorsqu'on perd l'alignement et la continuité des deux phases en présence mais en plus, dans le cas d'une pâte à base de poudres la largeur minimale des fibrilles dépend aussi de la taille initiale des poudres.

Les problèmes d'élaboration des matériaux à base de pâtes sol-gels liés à la fois à la rhéologie des pâtes et à leur comportement lors du frittage (différents taux de retrait), ont été résolus. Les travaux importants réalisés sur la rhéologie des pâtes à base de sols et sur les différences de retraits lors du frittage, ont conduit à minimiser les défauts, essentiellement l'existence de fissures aux interfaces car il subsiste toujours une porosité orientée parallèlement à la direction d'extrusion non négligeable. Cette optimisation du procédé de co-extrusion a permis d'obtenir des filaments de résistance correcte à température ambiante. Mais, en contre partie, les interfaces formées se sont révélées trop fortes pour jouer le rôle que l'on attendait d'elles. Le comportement pseudo-ductile des CMC n'a pas été retrouvé dans ce composite in situ, par manque de déflexion des fissures aux interfaces. De même, en cherchant à minimiser les différences de retrait des deux phases lors du frittage, on a également perdu le bénéfice de l'existence de contraintes résiduelles pour le renfort du matériau par bifurcation des fissures (cf. les multi-couches).

A 1300°C, les propriétés en fluage ne montrent aucun avantage à l'utilisation de filaments co-extrudés par rapport aux filaments d'alumine. Alors que hormis par leur taille de grains relativement importante ( $>1\mu\text{m}$ ), les filaments d'alumine ne présentent pas une microstructure optimisée pour le fluage : pas de seconde phase, pas de dopants type zirconium ou yttrium, pas de longs grains allongés parallèlement à l'axe du filament (i.e. avec l'axe de sollicitation). Les filaments de zirconium bien que moins résistants au fluage, avaient pour rôle théorique dans le filament co-extrudé, de diminuer la largeur des phases d'alumine pour réduire la plasticité dans cette phase. Le procédé de co-extrusion ne permet pas de

conserver une structure fibrillaire à l'échelle requise pour stopper cette plasticité. L'introduction de la zircone a pour conséquence de réduire la section de la phase la plus résistante au fluage donc d'augmenter la contrainte qu'elle supporte et le taux de fluage global.

Un meilleur contrôle de la distribution de taille des phases combiné à une amélioration de la microstructure des fibrilles d'alumine- $\alpha$  (augmentation du nombre de grains allongés parallèlement à la direction d'extrusion) ainsi que des interfaces moins fortes (peut-être par utilisation d'un revêtement) devraient encore améliorer les propriétés des filaments co-extrudés.

**A**

ARGON A.S., YI J., SAYIR A., *Creep resistance of directionally solidified ceramic eutectics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/c-ZrO<sub>2</sub> with sub-micron columnar morphologies*, Materials science and engineering, A 319-321(2001) 838-842

**B**

BAE S.I., BAIK S., *Determination of critical concentrations of silica and/or calcia for abnormal grain growth in alumina*, Journal of the american ceramic society, 76 [4] (1993) 1065-1067

**C**

CAI P.Z., GREEN D.J., MESSING G.L., *Constrained densification of alumina/zirconia hybrid laminates, I: Experimental observations of processing defects*, Journal of the american ceramic society., 80 [8] (1997) 1929-1939

CHARTIER T., BESSON J.L., *Behaviour of ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> laminated composites loaded by various mechanical arrangements*, in : Science of ceramics 14, ed. D.Taylor, The Institute of ceramics, (1988) 639-644

CHARTIER T., MERLE D., BESSON J.L., *Laminar ceramic composites*, Journal of the european ceramic society, 15 (1995) 101-107

CHARTIER T., ROUXEL T., *Tape-cast alumina-zirconia laminates: processing and mechanical properties*, Journal of the european ceramic society, 17 (1997) 299-308

CHOKSHI A.H., *The role of diffusion creep in the superplastic deformation of 3mol% yttria stabilized tetragonal zirconia*, Scripta materialia, 42 (2000) 241-248

**D**

DICKEY E.C., FRAZER C.S., WATKINS T.R., HUBBARD C.R., *Residual stresses in high temperature ceramic eutectics*, Journal of the european ceramic society, 19 (1999) 2503-2509

DUPAU F., *Influence de l'yttrium sur la microstructure de l'alumine et sur le rôle des joints de grains dans la déformation superplastique de cette céramique*, Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XI, 1995

**E**

EVANS A.G., HE M., HUTCHINSON J.W., *Interface debonding and fiber cracking in brittle matrix composites*, Journal of the american ceramic society, 72 [12] (1989) 2300-2303

**F**

FLACHER O., BLANDIN J.J., PLUCKNETT K.P., CACERES C.H., WILKINSON D.S., *Microstructural aspects of superplastic deformation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> laminate composites*, Materials science and engineering, A219 (1996) 148-155

**G**

GREEN D.J., *An introduction to the mechanical properties of ceramics*, Cambridge Solid State Science series, (1998), Cambridge University Press

GREEN D.J., *Critical microstructures for microcracking in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites*, Journal of the american ceramic society, 65 [12] (1982) 610-614

GOMEZ-GARCIA D., MARTINEZ-FERNANDEZ J., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. et al., *Deformation mechanisms for high temperature creep of high yttria content stabilized zirconia single crystals*, Acta. materialia, 44 [3] (1996) 991-999

GREEN D.J., CAI P.Z., MESSING G.L., *Residual stresses in alumina-zirconia laminates*, Journal of the european ceramic society, 19 (1999) 2511-2517

## **H**

HE M.Y., EVANS A.G., HUTCHINSON J.W., *Crack deflection at an interface between dissimilar elastic materials : role of residual stresses*, International journal of solids and structures, 31 [24] (1994) 3443-3455

## **I**

IWASA M., BRADT R.C., *Fracture toughness of single-crystal alumina*, in : Structure and properties of MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics, Advances in Ceramics, vol 10, ed. W.D. Kingery, (1983) 767-779

## **J**

JIMENEZ-MELENDO M., CLAUSS C., DOMINGUEZ-RODRIGUEZ A. et al., *Microstructure and high temperature mechanical behavior of alumina/alumina-yttria stabilised tetragonal zirconia multi-layer composites*, Journal of the american ceramic society, 80 [8] (1997) 2126-2130

JEREBTISOV D.A., MIKHAILOV G.G., *Phase diagram of the system : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>*, Ceramics international, 26 (2000) 821-823

## **K**

KUANG X., CAROTENUTO G., NICOLAIS L., *A review of ceramic sintering and suggestions on reducing sintering temperatures*, Advanced performance materials, 4 (1997) 257-274

KELLY A., *The 1995 Bakerian lecture composite materials*, Philosophical transactions of the royal society London, A354 (1996) 1841-1874

## **L**

LIN F.J.T., DE JONGHE L.C., RAHAMAN M.N., *Microstructure refinement of sintered alumina by a two step sintering technique*, Journal of the american ceramic society, 80 (1997) 2269-2277

## **M**

MARSHALL D.B., RATTO J.J., LANGE F.F., *Enhance fracture toughness in layered micro-composites of Ce-ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of the american ceramic society, 74 [12] 2979-2987 (1991)

MARTINEZ-FERNANDEZ J., JIMENEZ-MELENDO M., *High-temperature precipitation hardening of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> partially stabilized ZrO<sub>2</sub> (Y-PSZ) single crystals: II, A quantitative model for the hardening*, Acta metallurgica et materialia, 41 [11] (1993) 3171-3180

MACKENZIE J.K., *The elastic constants of a solid containing spherical holes*, Proceeding physical society, B63 (1950) 2

**N**

NEERGAARD L.J., *Effective volume of specimens in diametral compression*, Journal of materials science, 32 (1997) 2529-2553

**O**

OECHSNER M., HILLMAN C., LANGE F.F., *Crack bifurcation in laminar ceramic composites*, Journal of the american ceramic society, 79 [7] (1996) 1834-1838

ORERA V.M., MERINO R.I., PARDO J.A., et al., *Microstructure and physical properties of some oxide eutectic composites processed by directional solidification*, Acta materialia, 48 (2000) 4683-4689

OWEN D.M., CHOKSHI A.H., *Analysis of deformation mechanisms in superplastic yttria-stabilized tetragonal zirconia*, International journal of plasticity, 17 (2001) 353-368

**P**

PASTOR J.Y., POZA P., LLORCA J., PENNA J.I. et al., *Mechanical properties of directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics*, Materials science and engineering, A308 (2001) 241-249

PAUL B., *Prediction of elastic constants of multiphase materials*, Transactions of metallurgical society AIME, 218 (1960) 36-41

PRAKASH O., SARKAR P., NICHOLSON P.S., *Crack deflection in ceramic/ceramic laminates with strong interfaces*, Journal of the american ceramic society, 78 [4] (1995) 1125-1127

**S**

SAYIR A., FARMER S.C., *The effect of the microstructure on mechanical properties of directionally solidified Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectic*, Acta materialia, 48 (2000) 4691-4697

SONG H., COBLE R.L., *Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina*, Journal of the american ceramic society, 73 [7] (1990) 2077-2085

SONG H., COBLE R.L., *Morphology of platelike abnormal grains in liquid phase-sintered alumina*, Journal of the american ceramic society, 73 [7] (1990) 2086-2090

**T**

TSUKADA, SEGAWA, YASUMORI, OKADA, *Crystallinity of boehmite and its effect on the phase transition temperature of alumina*, J. Mater. Chem., 9 (1998) 549-553

**V**

VAN HOY C., BARDA A., GRIFFITH M., HALLORAN J.W., *Micro-fabrication of ceramics by co-extrusion*, Journal of the american ceramic society, 81 [1] (1998) 152-158

# **ANNEXES D**



## ANNEXE DSG1 : Extrusion d'un sol-gel

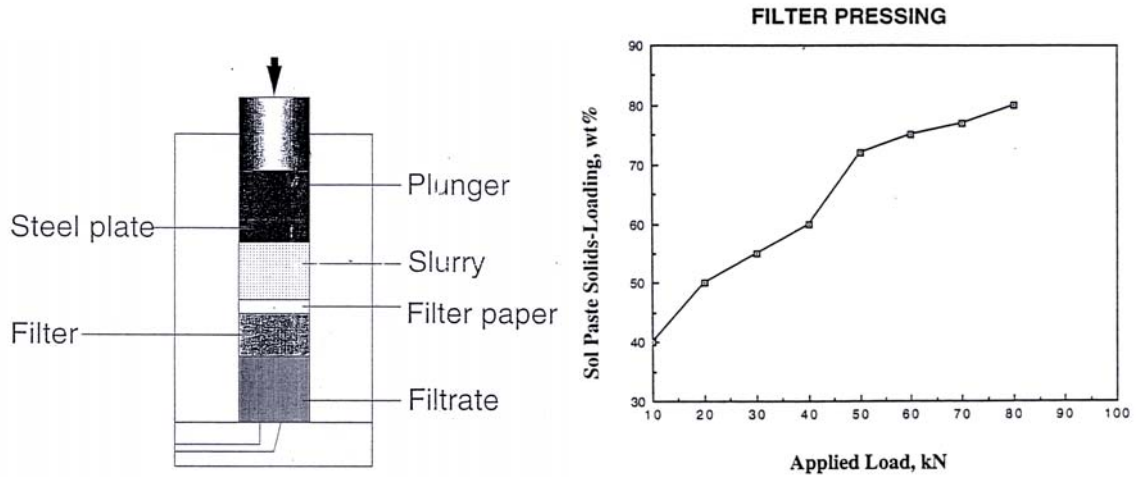


Figure DSG-1 Système de filtration utilisé pour l'obtention d'un gel et évolution de la quantité de charges solides dans la pâte après filtration en fonction de la charge appliquée.

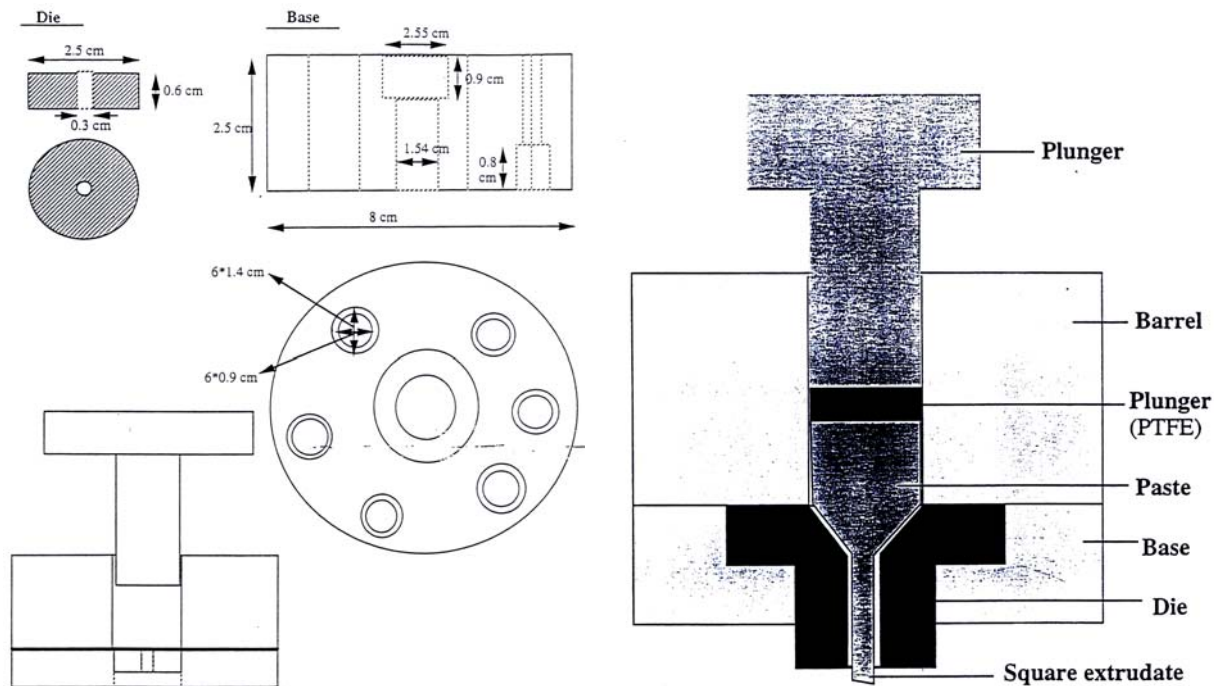


Figure DSG-2 Schémas de principe de l'extrudeuse.

## ANNEXE DSG2: Microstructures des mono-filaments d'alumine.

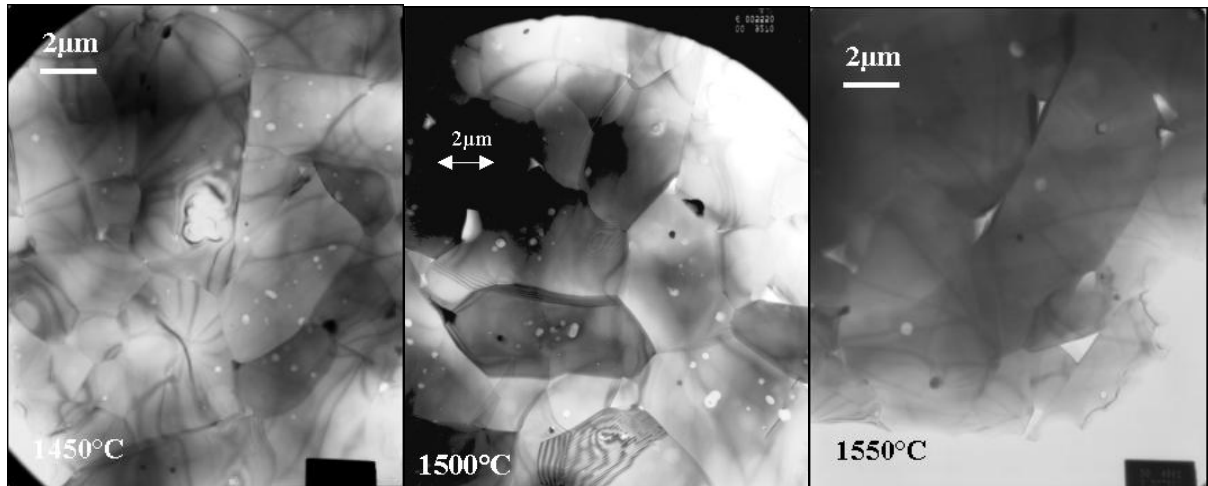


Figure DSG-3 Microstructures des mono-filaments de composition boehmite +5% en poids d'alumine- $\alpha$  pour des températures de frittage de 1450, 1500 et 1550°C pendant 2 heures.

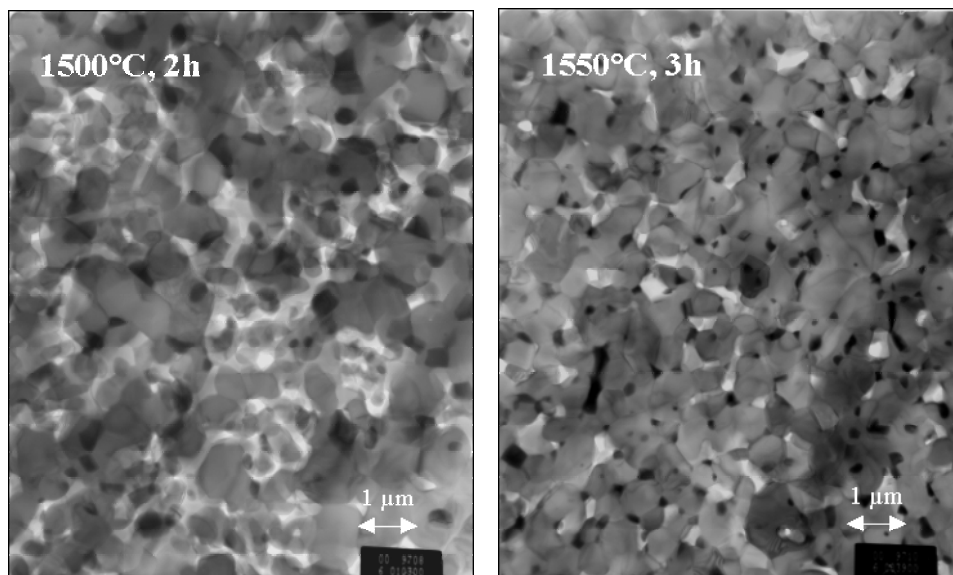


Figure DSG-4 Microstructures des mono-filaments de composition boehmite +5% en poids de zircone pour des températures de frittage de 1500°C pendant 2 heures et 1550°C pendant 3 heures.

## ANNEXE DSG3: Microstructures des mono-filaments de zircon.

### La composition Z1

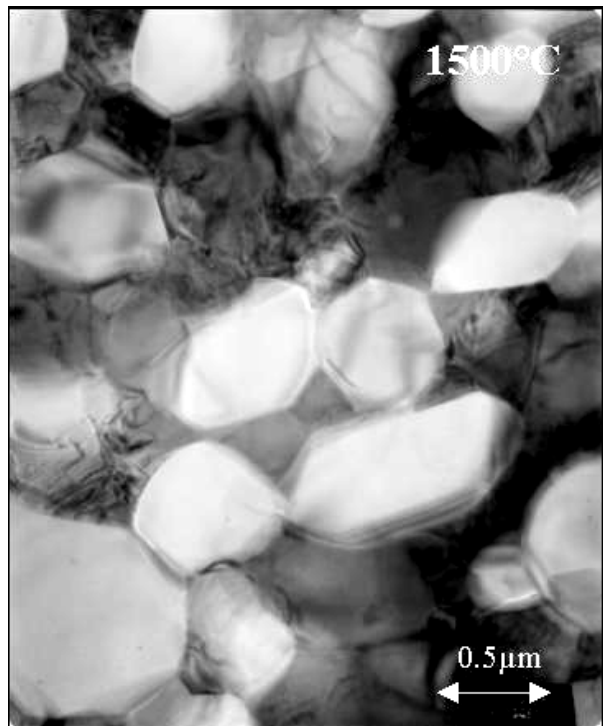
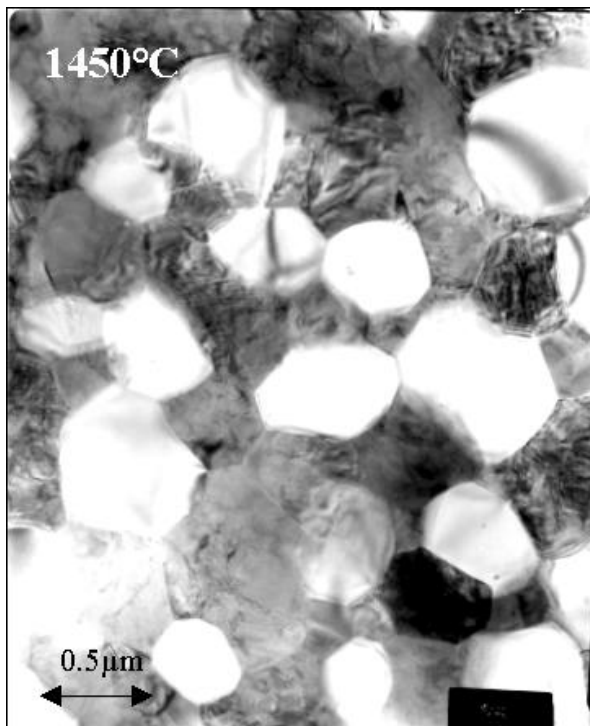
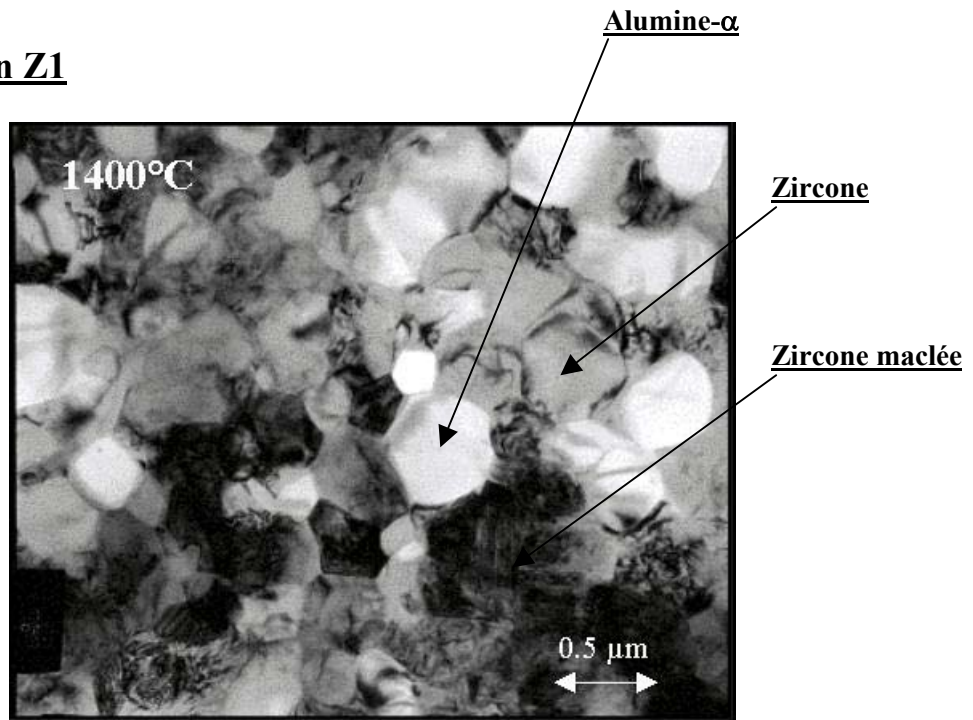


Figure DSG-5 Microstructures des mono-filaments de composition Z1 pour des températures de frittage de 1400, 1450 et 1500°C pendant 3 heures.

**La composition Z2**

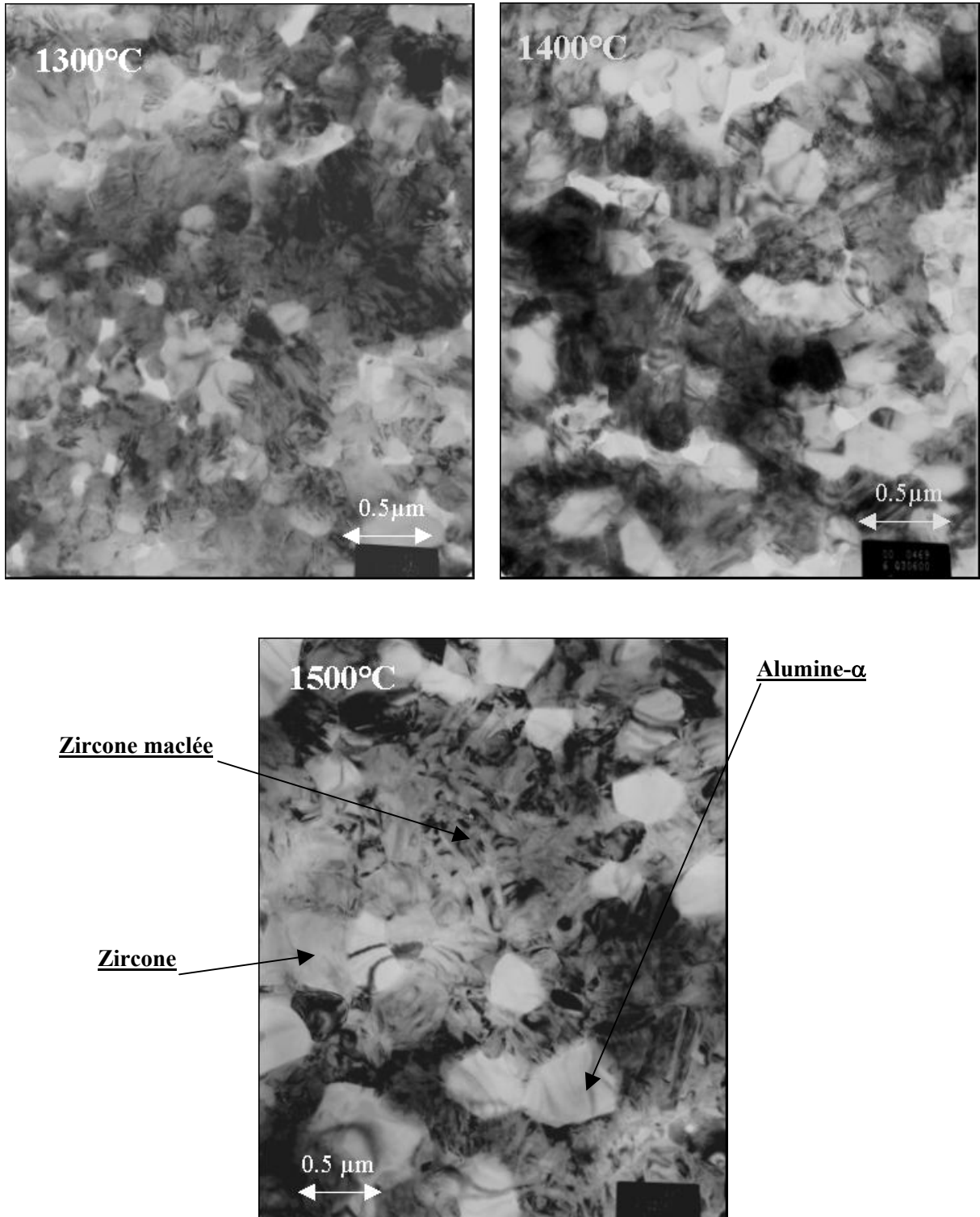


Figure DSG-6 Microstructures des mono-filaments de composition Z2 pour des températures de frittage de 1300, 1400 et 1500°C pendant 3 heures.

## ANNEXE DSG4: Faciès de rupture obtenus lors des essais de compression diamétrale.

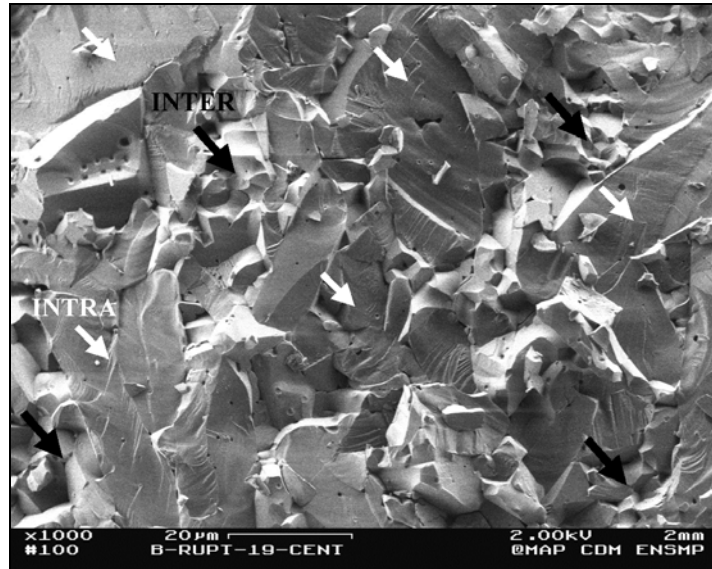


Figure DSG-7 Faciès de rupture du filament de composition boehmite+5% en poids de zircone, fritté à 1450°C pendant 2 heures.

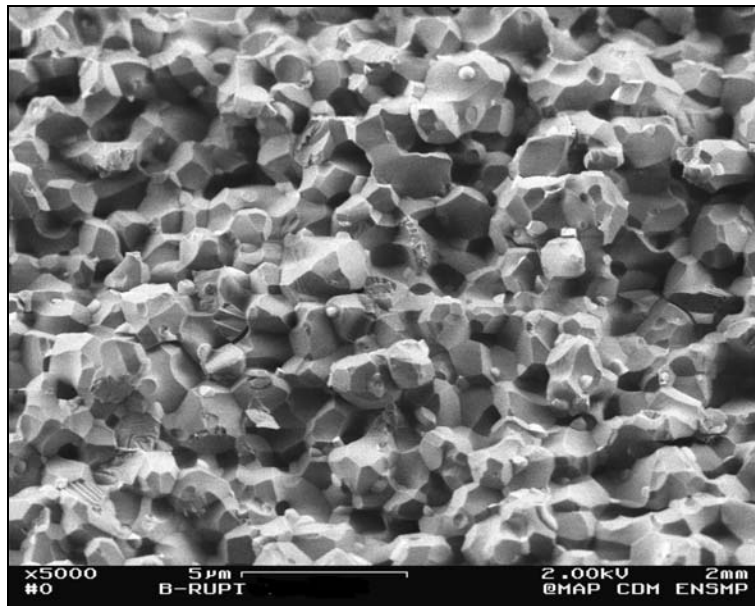


Figure DSG-8 Faciès de rupture du filament de composition boehmite+5% en poids de zircone, fritté à 1450°C pendant 2 heures.

**ANNEXE DSG5: Etude de la microstructure et des faciès de rupture obtenus à 1300°C, en flexion 4-points, pour les mono-filaments.**

- **Microstructure du filament d'alumine dans la zone correspondant au faciès de rupture.**

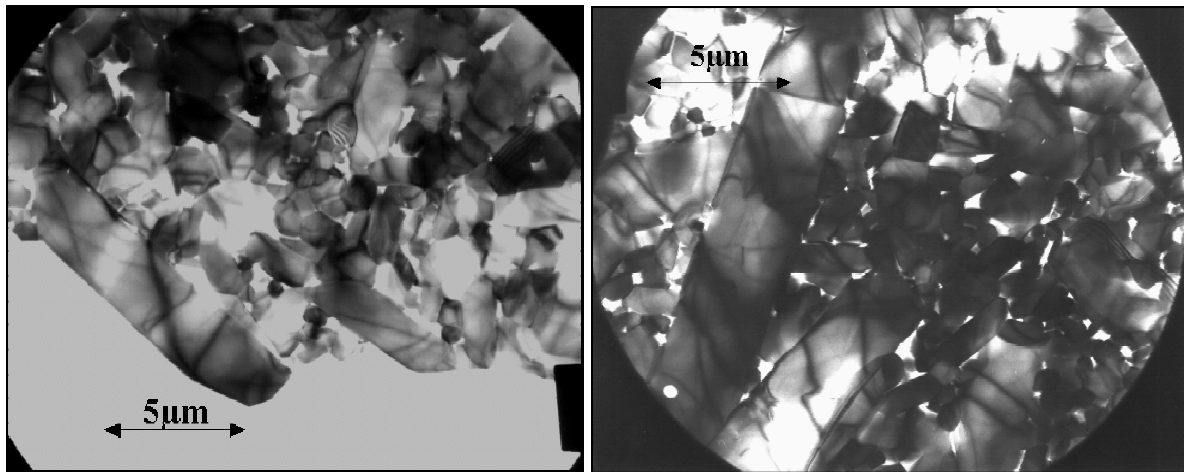


Figure DSG-9 Existence de longs grains d'alumine- $\alpha$  proches du faciès de rupture des mono-filaments d'alumine testé à 1300°C en flexion 4-points.

- **Microstructure du filament de zircone dans la zone correspondant au faciès de rupture.**

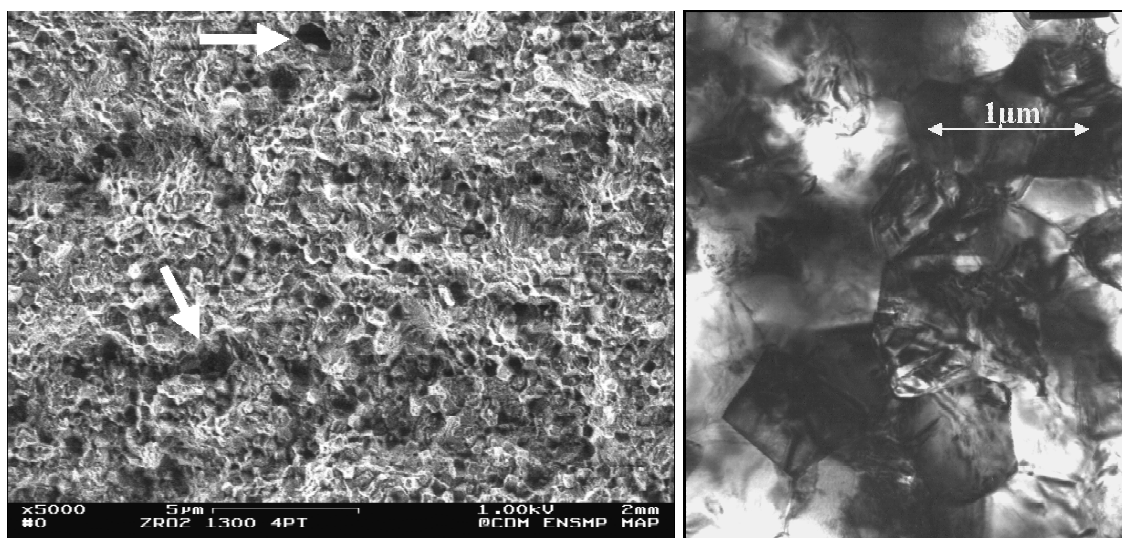


Figure DSG-10 Faciès de rupture obtenu manuellement et microstructure des filaments de zircone après un test de flexion 4-points à 1300°C.

- Faciès de rupture et microstructure du filament de ZTA.

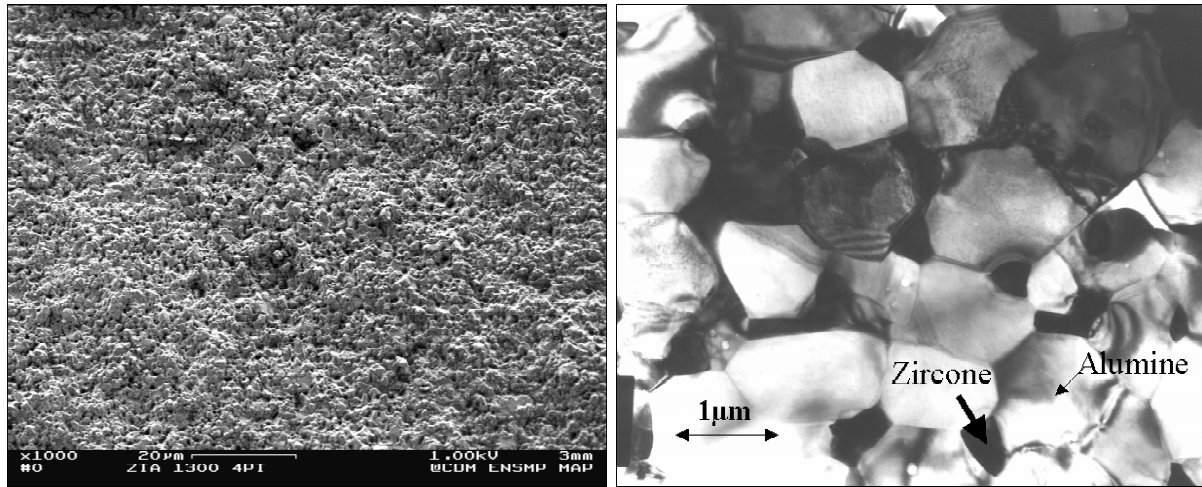


Figure DSG-11 Faciès de rupture et microstructure après test de flexion 4-points à 1300°C pour les filaments de ZTA.

**ANNEXE DSG6: Fluage des filaments de zircone et de ZTA à 1300°C.**

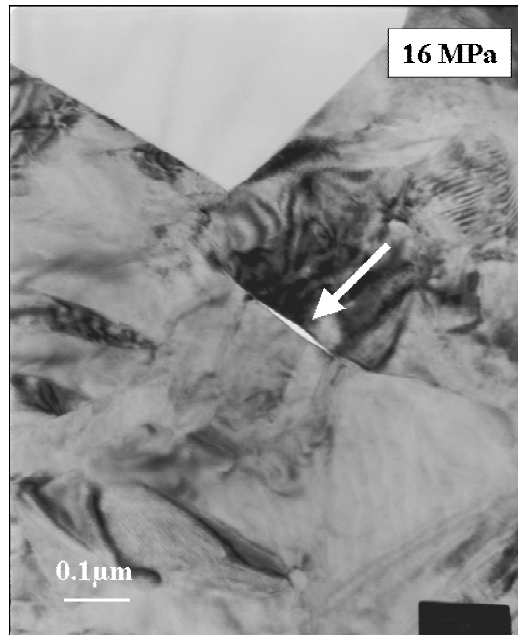


Figure DSG-12 Observation de la dé-cohésion des grains dans un filament de zircone après fluage sous une charge de 16MPa (1h, w=4.6mm).

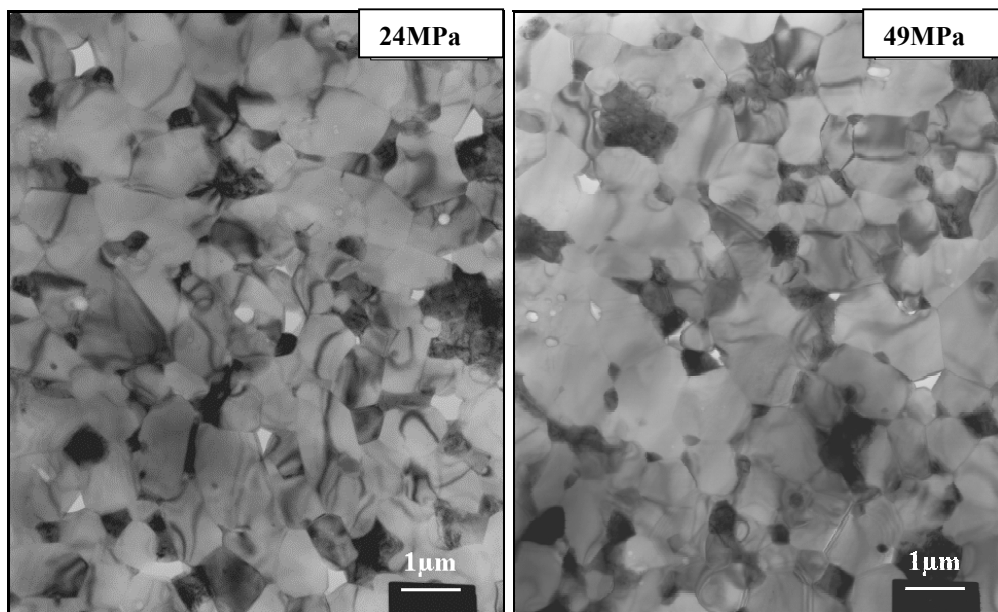


Figure DSG-13 Microstructure des filaments de ZTA après fluage sous des charges de 24 et 49MPa (resp. 6.5h, w= 0.8mm et 7.1h, 2.6mm).



**ANNEXE DSG7: Sections longitudinales de filaments co-extrudés cerasol/Z1.**

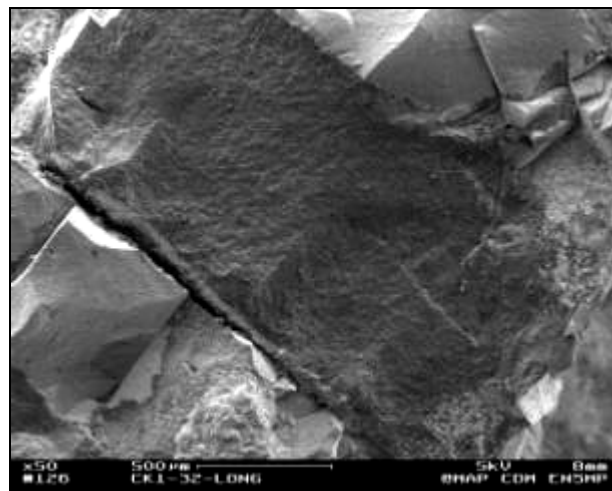
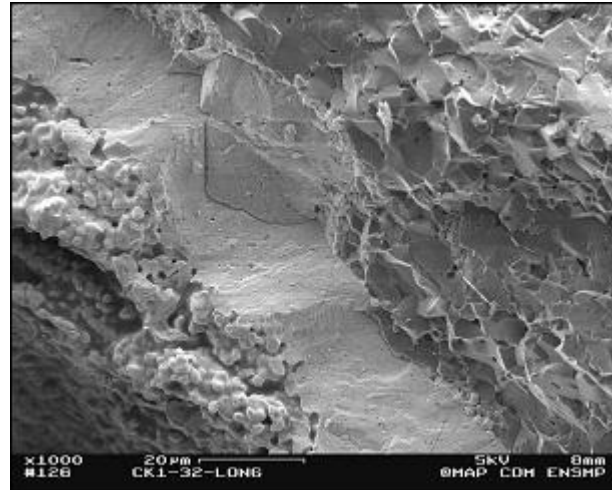


Figure DSG-14 Observations des fissures sur une section longitudinale de filament Cerasol/Z1.

**ANNEXE DSG8: Rhéologies des pâtes lors d'ajouts de poudre de zircon (200nm) à la composition Z1.**

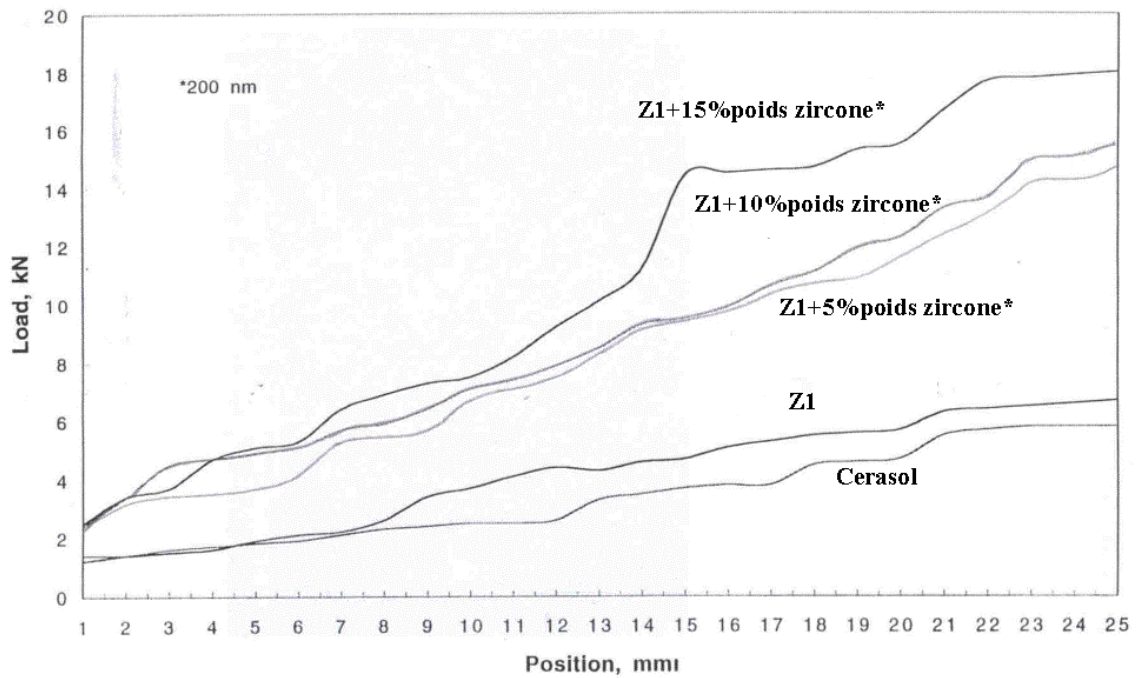


Figure DSG-15 Effet des ajouts de poudre de zircon (200nm) sur la rhéologie des pâtes de zircon Z1.

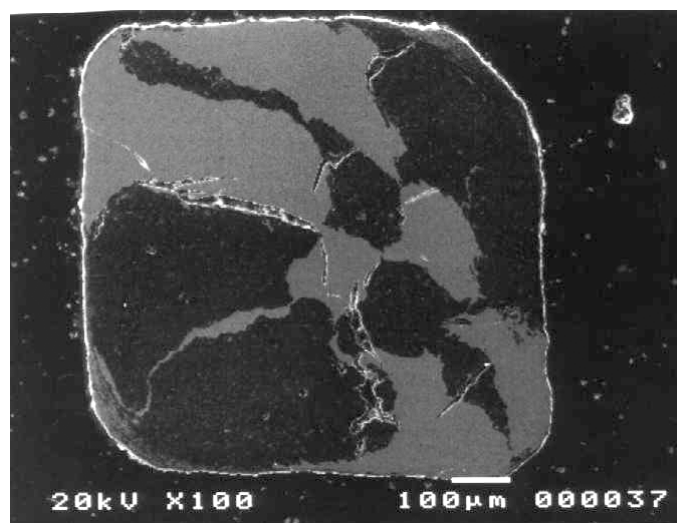


Figure DSG-16 Section d'un filament Cerasol/Z1+5% poids de zircon (1450°C, 3h).

## PLANCHE DSG9: Rhéologies optimisées des pâtes pour la co-extrusion.

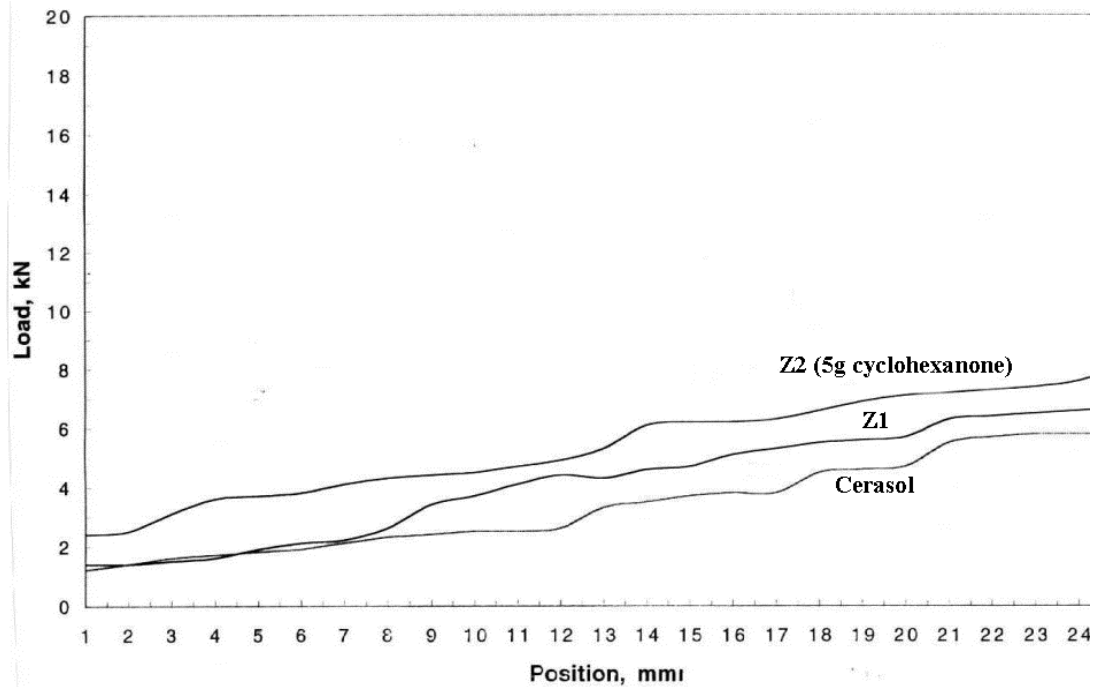


Figure DSG-17 Effet sur la rhéologie de la pâte de l'augmentation de la quantité de cyclohexanone présente dans le filament de zircone Z2.

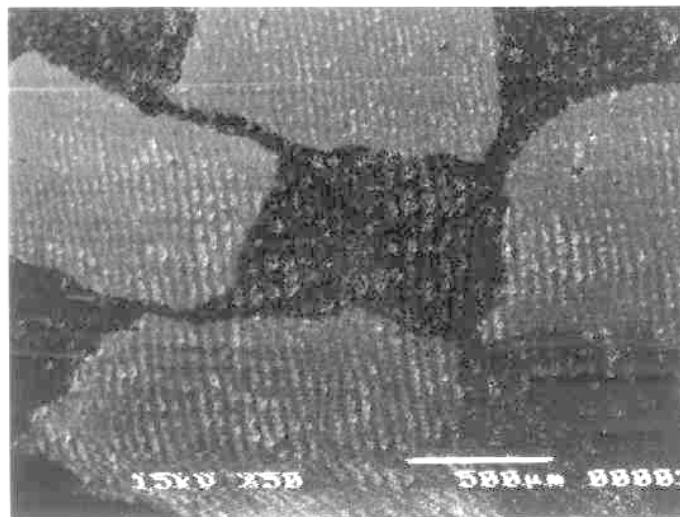


Figure DSG-18 Section d'un filament Cerasol/Z2 (5g cyclohexanone, 1450°C, 3h).

**PLANCHE DSG10: Sensibilité aux conditions de séchage des filaments.**

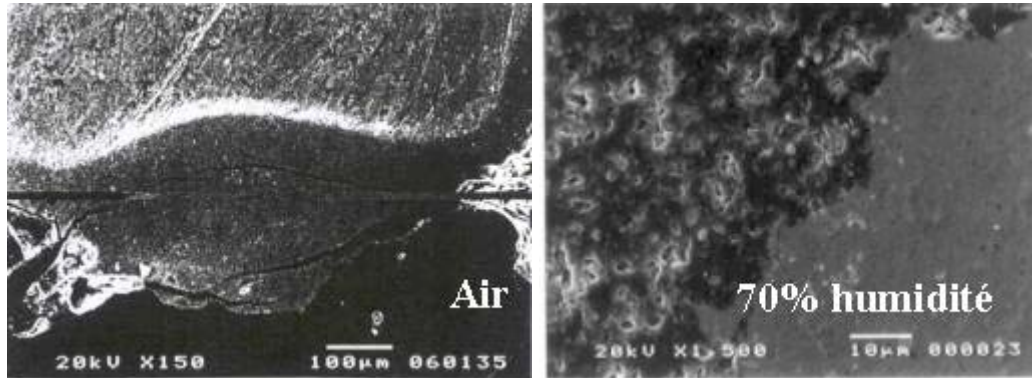


Figure DSG-19 Effet de l'atmosphère contrôlée sur l'apparition de fissures aux interfaces dans les filaments co-extrudés (gauche : sous air, droite : 70% d'humidité) .

**PLANCHE DSG11: Spectres de micro-analyse pour la composition cerasol/Z1.**

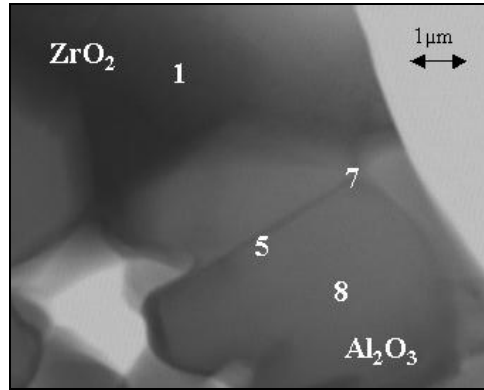
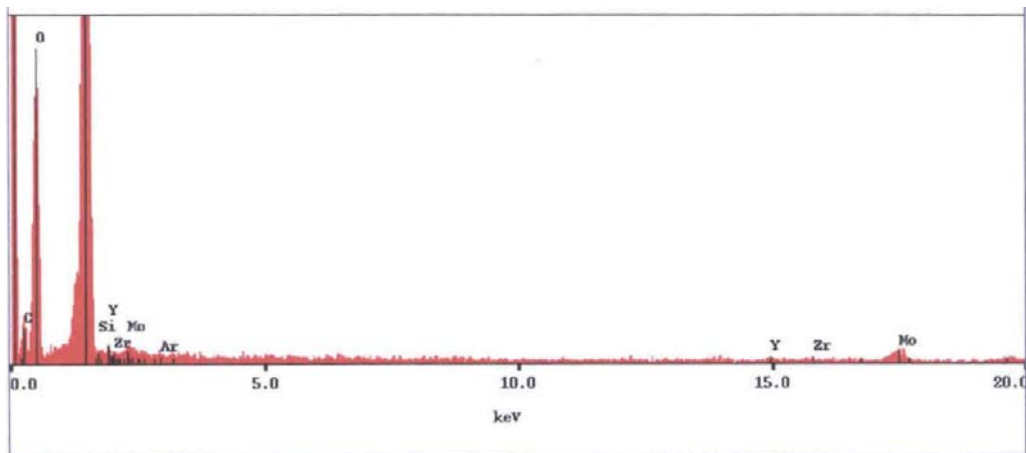
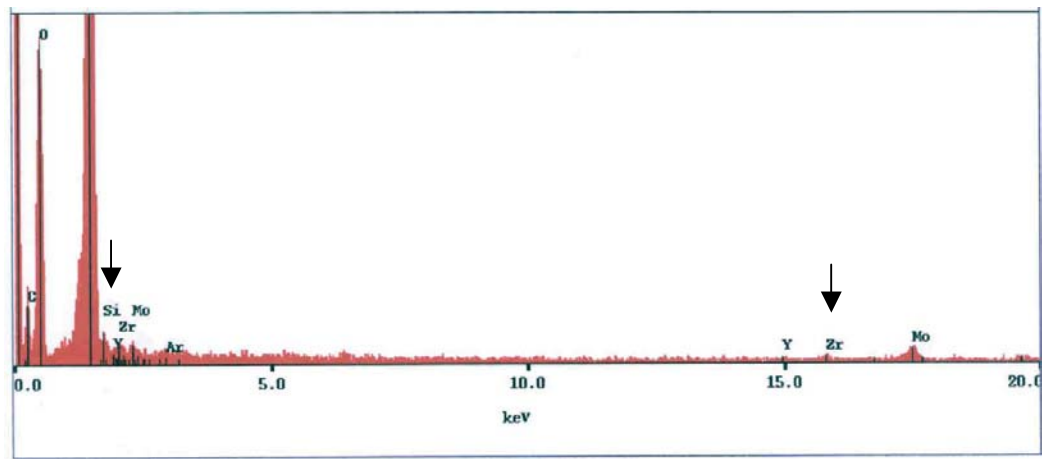


Figure DSG-20 Zone d'analyse EDX pour les filaments cerasol/Z1.

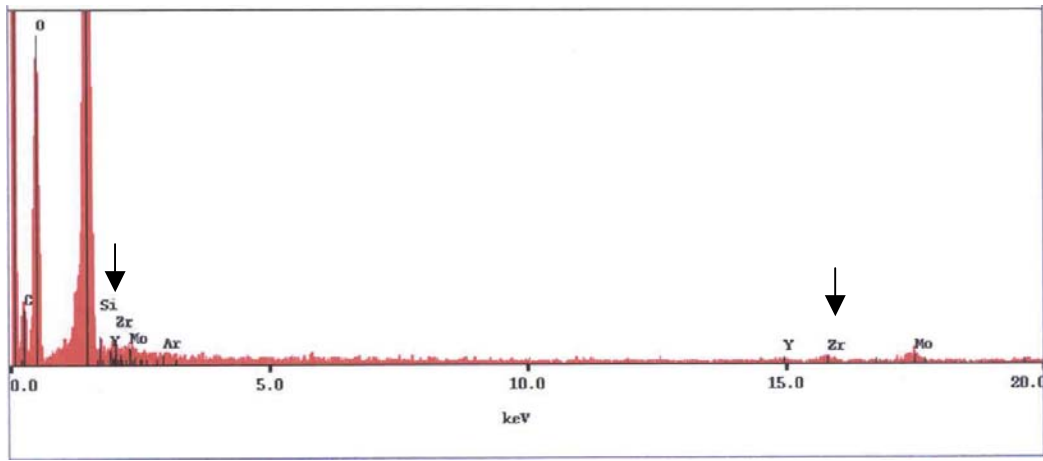
**Grain d'alumine- $\alpha$  (8)**



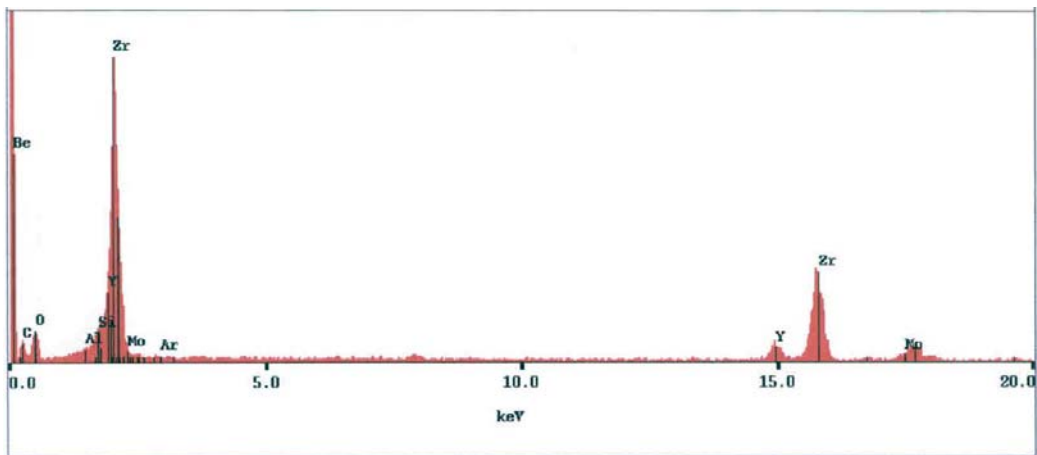
**Interface entre deux grains d'alumine- $\alpha$  (5)**



**Point triple (7)**



**Grain de zircone (1)**



## PLANCHE DSG12: La composition cerasol/Z2.

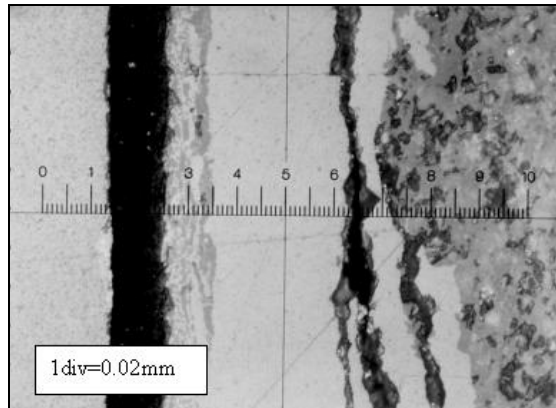


Figure DSG-21 Photographie optique de la microstructure d'un filament co-extrudé de composition cerasol/Z2.

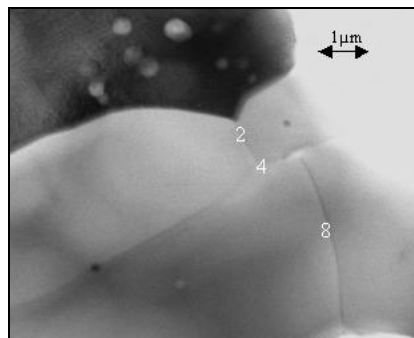
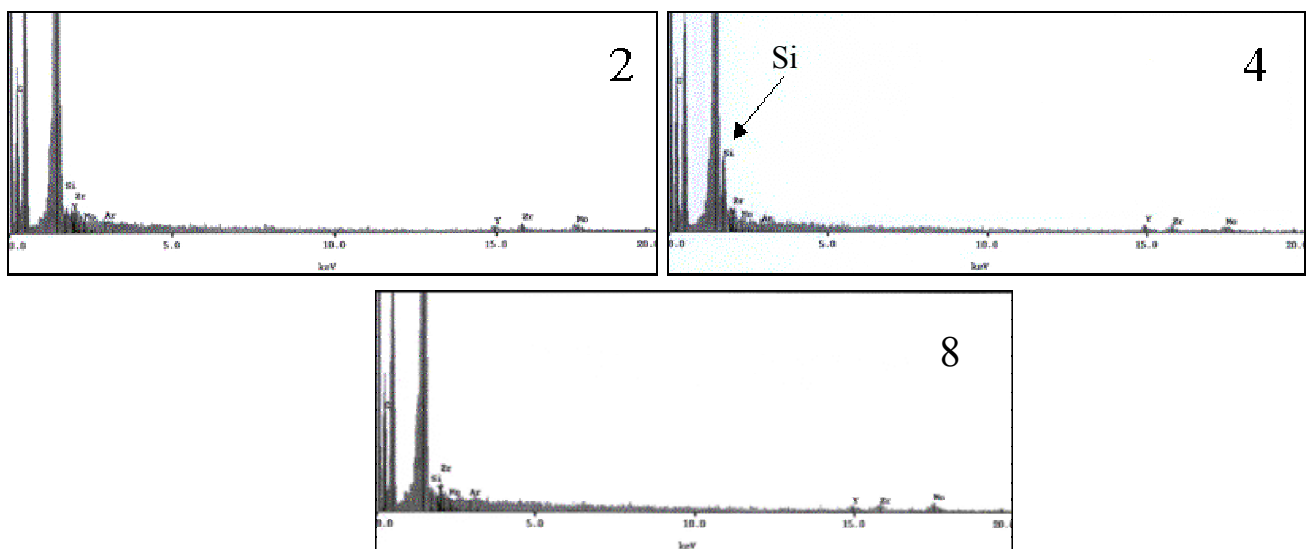


Figure DSG-22 Zone d'analyse EDX.

### Interfaces entre deux grains d'alumine- $\alpha$ (2-4-8)



**PLANCHE DSG13: Etude de la taille des grains en fonction de la largeur de la fibrille les contenant.**

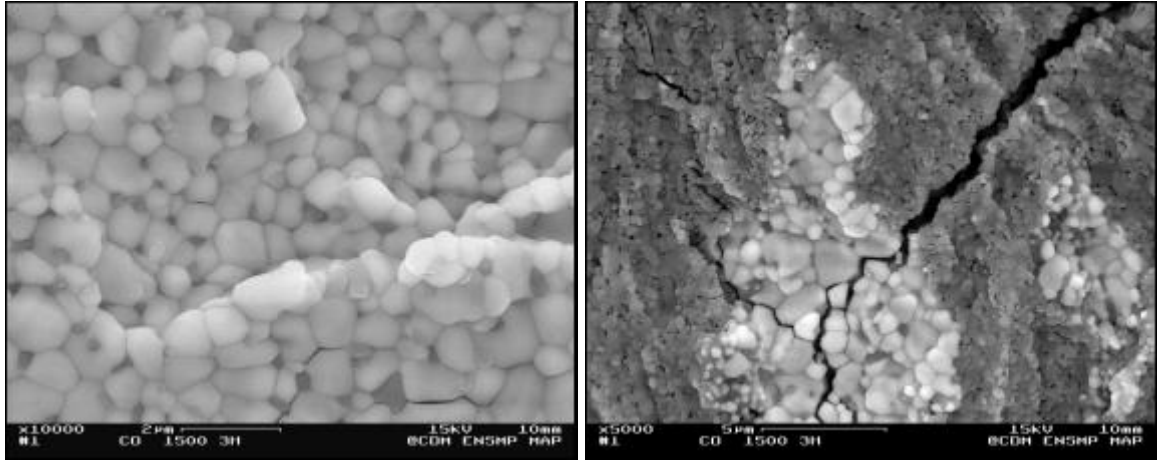


Figure DSG-23 Taille des grains de zirconium dans un filament cerasol/Z2 (1500°C, 3h).



**PLANCHE DSG14: Faciès de rupture obtenus en flexion 3-points à température ambiante pour les monofilaments de compositions cerasol et Z2 et pour les filaments co-extrudés cerasol/Z2.**

**Les mono-filaments de Cerasol**

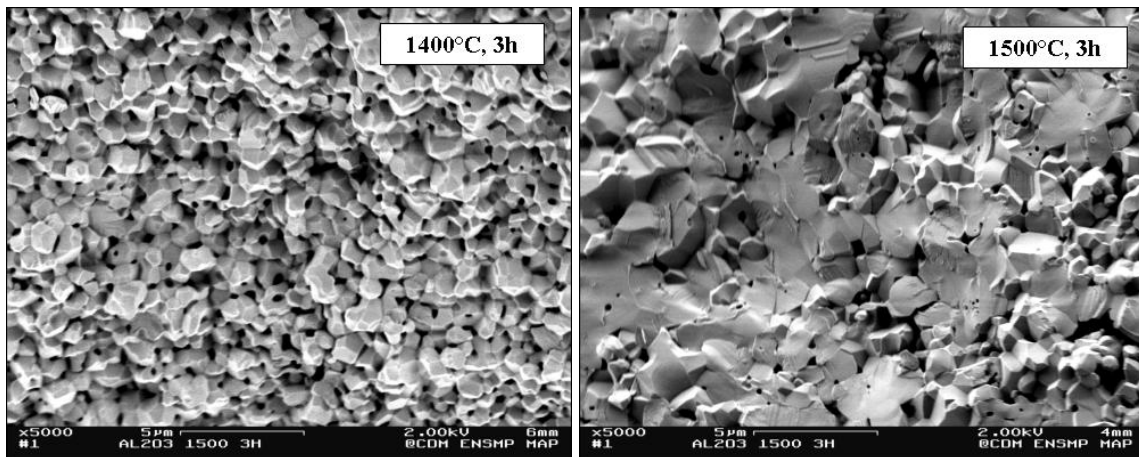


Figure DSG-24 Faciès de rupture en flexion 3-points à température ambiante des mono-filaments de Cerasol (1400 et 1500°C, 3h).

**Les mono-filaments de Z2**

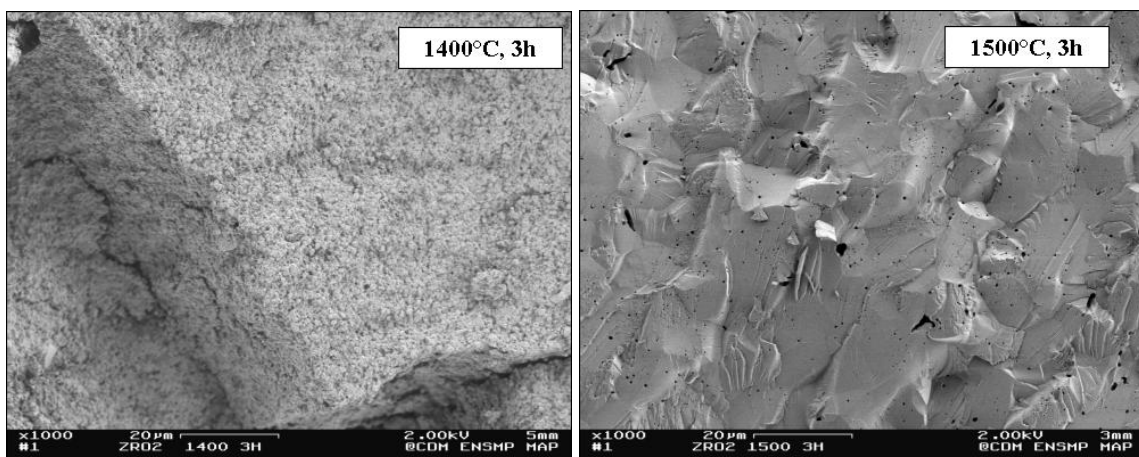


Figure DSG-25 Faciès de rupture en flexion 3-points à température ambiante des mono-filaments de Z2 (1400 et 1500°C, 3h).

Les filaments cerasol/Z2 (1400°C, 3h).

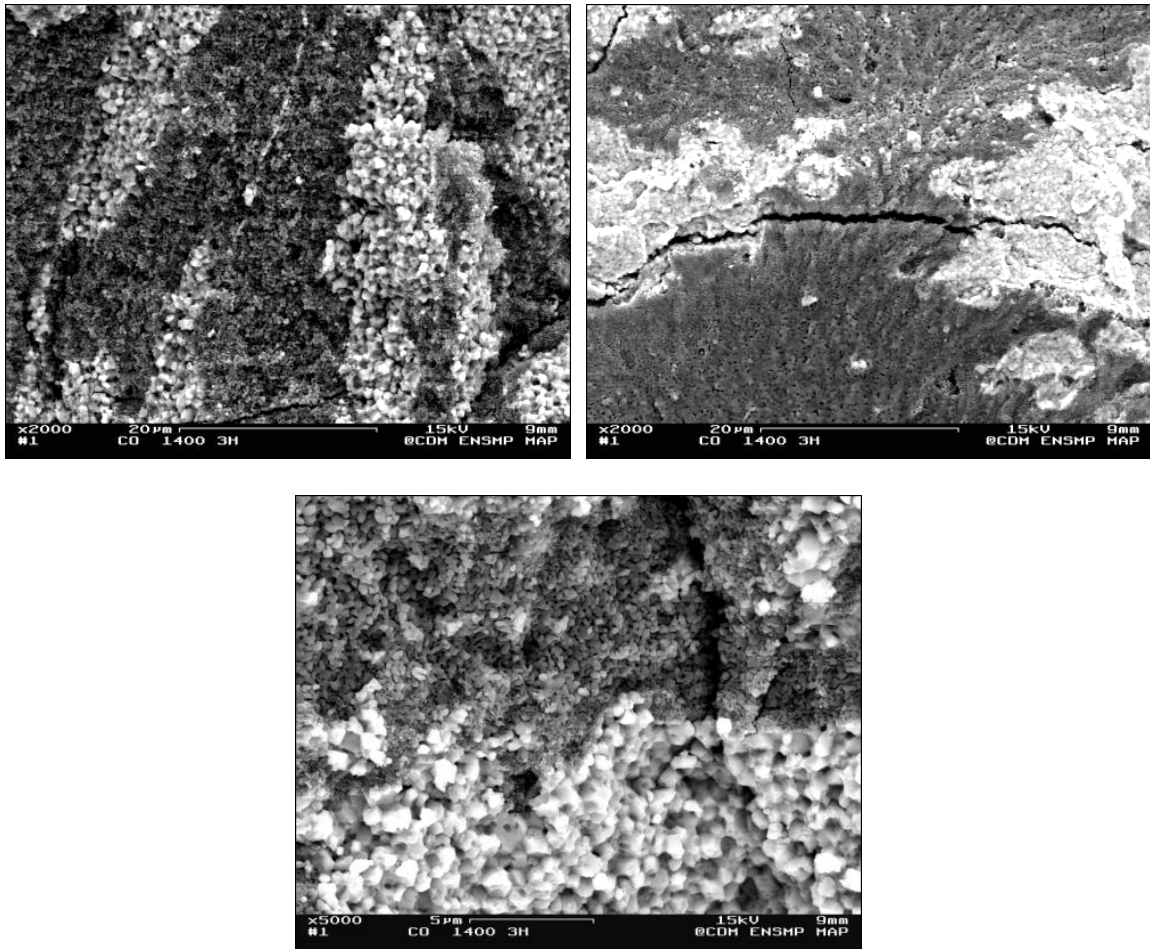


Figure DSG-26 Faciès de rupture en flexion 3-points à température ambiante des mono-filaments cerasol/Z2 (1400, 3h).

Les filaments cerasol/Z2 (1500°C, 3h, 3x).

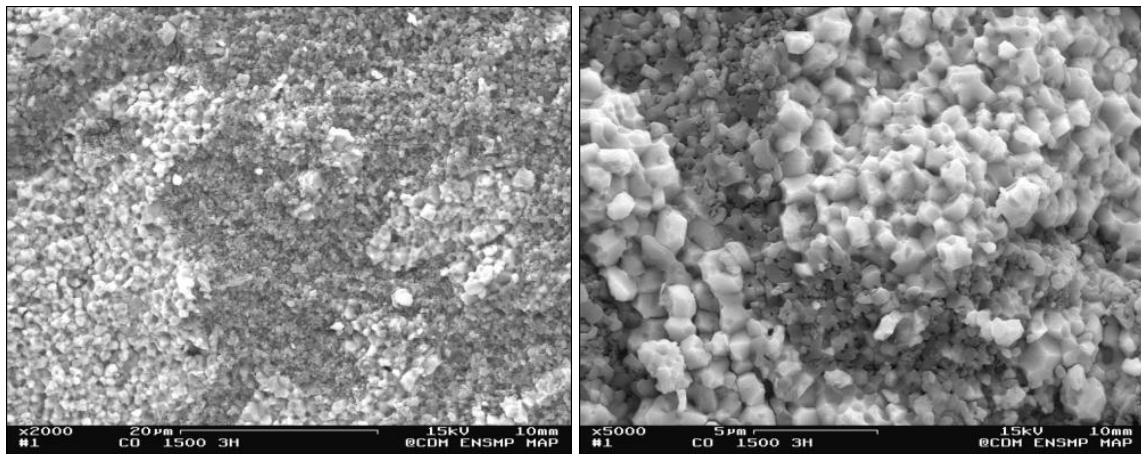


Figure DSG-27 Faciès de rupture en flexion 3-points à température ambiante des mono-filaments cerasol/Z2 (1500, 3h, 3x).

Les filaments cerasol/Z2 (1500°C, 3h, 2x).

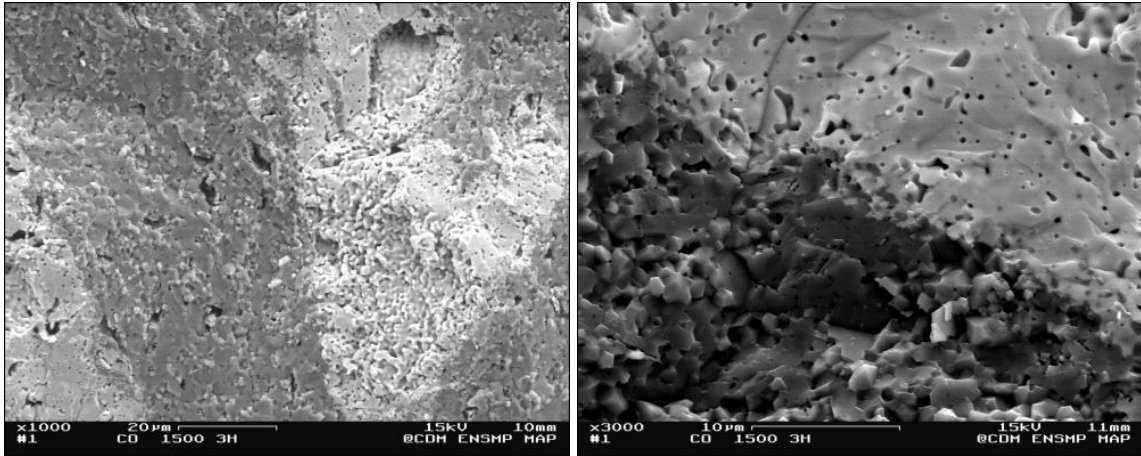


Figure DSG-28 Faciès de rupture en flexion 3-points à température ambiante des mono-filaments cerasol/Z2 (1500, 3h, 2x).

**PLANCHE DSG15: Observation des faciès de rupture obtenus en fluage à 1300°C pour les filaments co-extrudés cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x).**

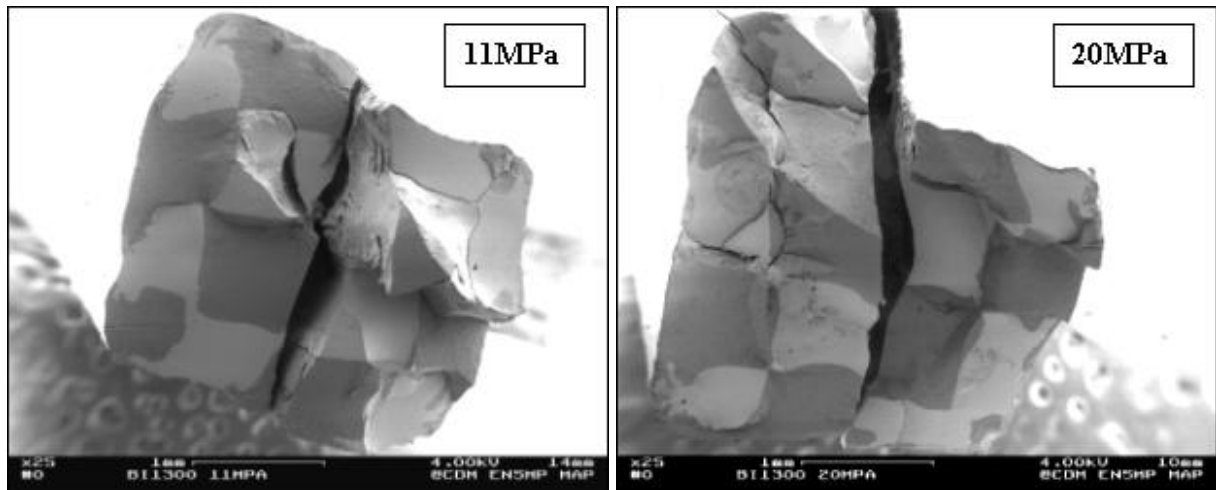


Figure DSG-29 Faciès de rupture des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x), après fluage à 1300°C (11 et 20MPa).

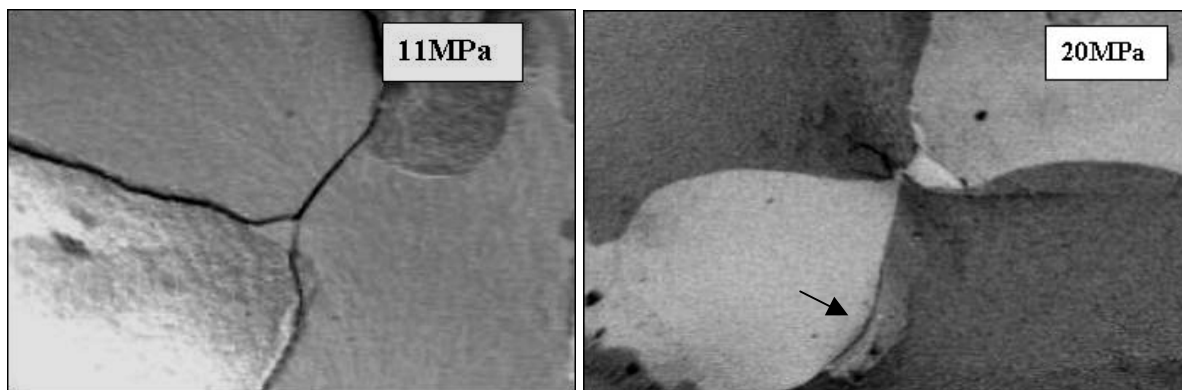


Figure DSG-30 Phénomènes de dé-cohésion aux interfaces alumine/zircone des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x), après fluage à 1300°C (11 et 20MPa).

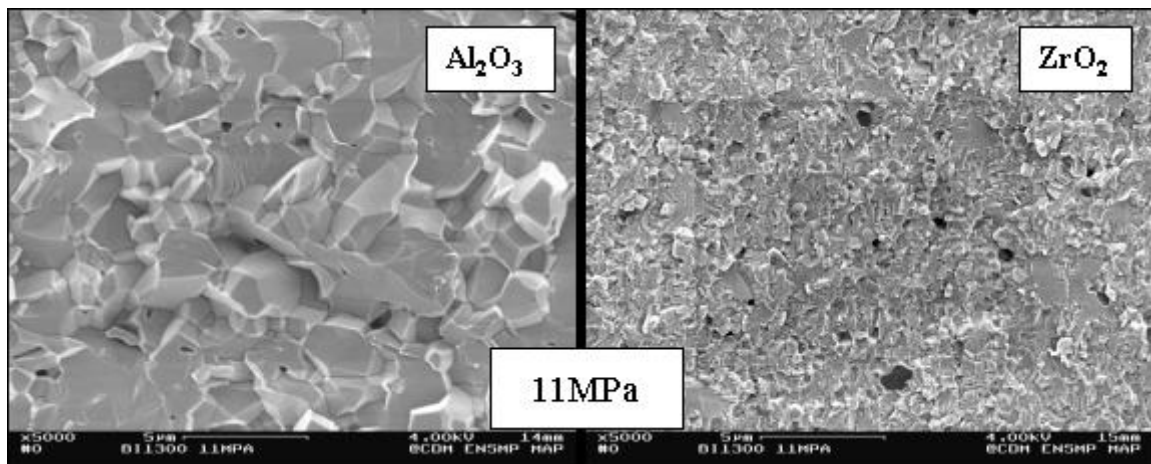
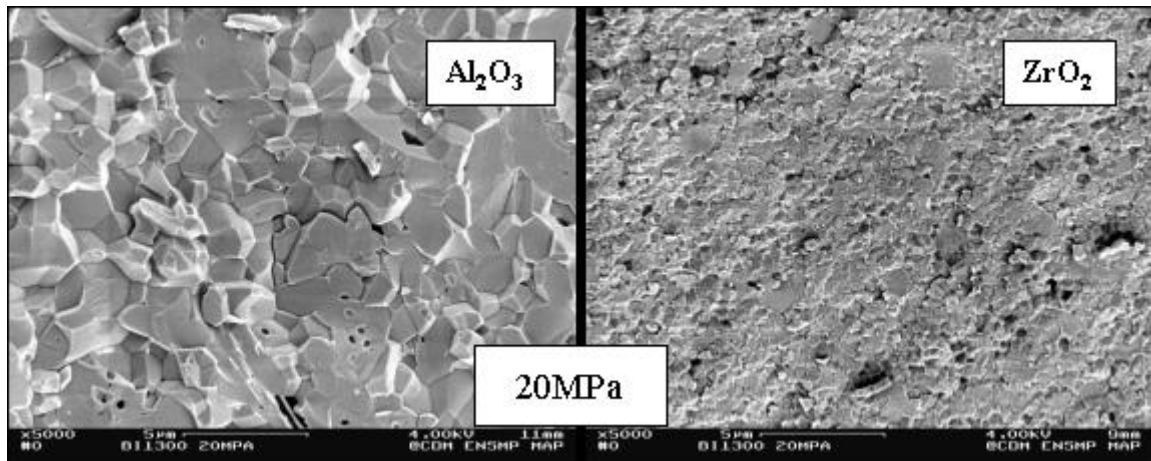


Figure DSG-31 Les différents modes de rupture majoritaires observés sur les faciès de rupture des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x), après fluage à 1300°C (11 et 20MPa).

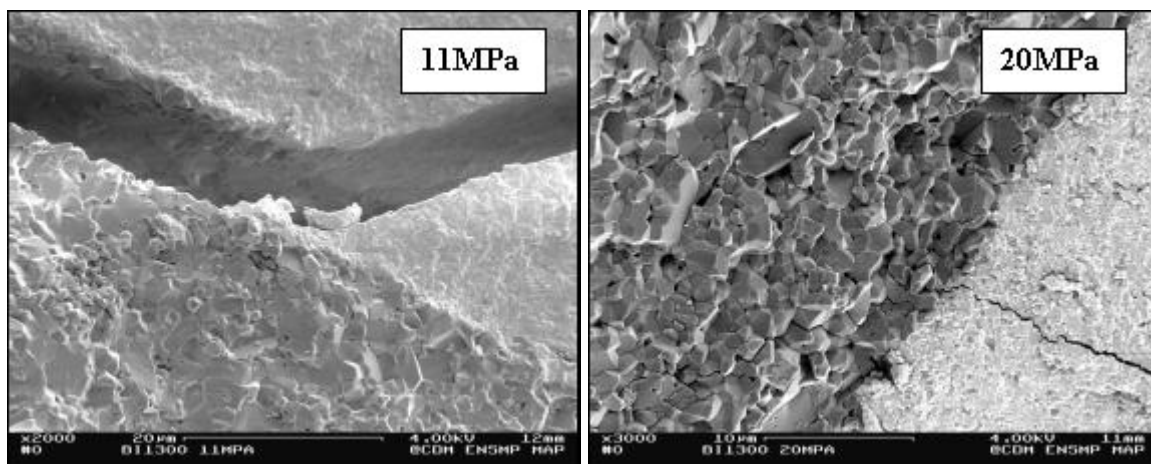


Figure DSG-32 Les autres modes de rupture observés sur les faciès de rupture des filaments cerasol/Z2 (1500°C, 2h, 1x), après fluage à 1300°C (11 et 20MPa).

## PLANCHE DSG16: La théorie de la bifurcation des fissures selon Oechsner [OES, 96].

On considère un matériau céramique constitué d'une fine couche de matériau pris en sandwich entre deux autres plus fines d'un autre matériau. Les coefficients de dilatation thermique des deux matériaux étant différents, lors du refroidissement après frittage du matériau à haute température, il y a formation de contraintes résiduelles. Dans une fine couche, la déformation résiduelle  $\epsilon_{res}$  peut-être estimée par :

$$\epsilon_{res} = \int_{T_i}^{T_f} (\alpha_E - \alpha_M) dT$$

Avec  $T_i$  et  $T_f$  les températures initiales et finales pendant le refroidissement,  $\alpha_E$  et  $\alpha_M$  les coefficients de dilatation thermique de la couche centrale et des deux couches adjacentes. La contrainte bi-axiale résiduelle  $\sigma_{res}$  dans la couche centrale est alors donnée par :

$$\sigma_{res} = \epsilon_{res} \cdot E'_E \left[ 1 - \frac{t_E \cdot E'_E}{t_M \cdot E'_M} \right]^{-1}$$

Avec  $E'_i = E_i / (1 - \nu_i)$ ,  $E$  et  $\nu$  les modules d'Young et de poisson des deux matériaux,  $t_E$  et  $t_M$  les épaisseurs de la couche centrale et des deux couches adjacentes ( $t_E/t_M=2$  dans notre cas pour respecter un ratio de 50/50 en volume pour chacune des phases). La valeur de l'épaisseur de la couche fine en dessous de laquelle, la bifurcation des fissures n'a pas lieu est donnée par :

$$t_c = \frac{G_c \cdot E}{0.34 \cdot (1 - \nu^2) \cdot \sigma_{res}^2}$$

Avec  $G_c=18 \text{ J/m}^2$  pour l'alumine, le taux d'énergie libérée par la déformation critique.

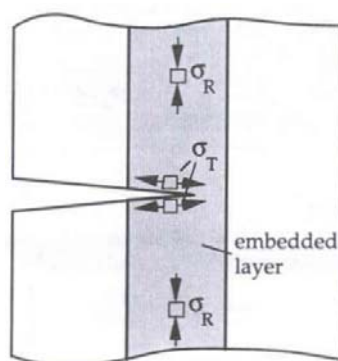


Figure DSG-33 Schéma de propagation d'une fissure dans une couche soumise à des contraintes résiduelles de compression ( $\sigma_R = \sigma_{res}$ ).

**PLANCHE DSG17: Spectres de micro-analyse réalisés aux joints de grains dans les fibrilles d'alumine pour la composition cerasol/Z2 après fluage à 1300°C sous une charge appliquée de 33MPa.**

- **Zone 1 proche d'une interface**

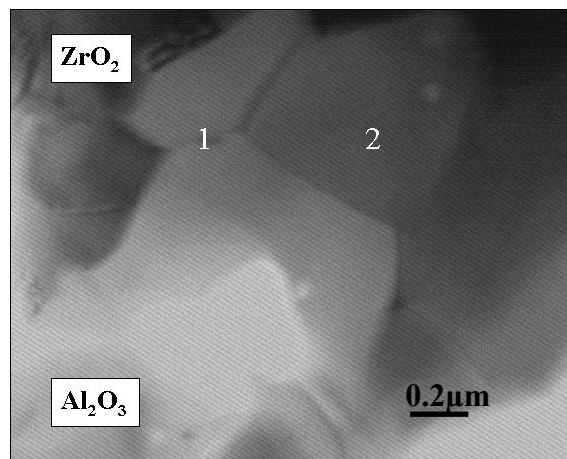
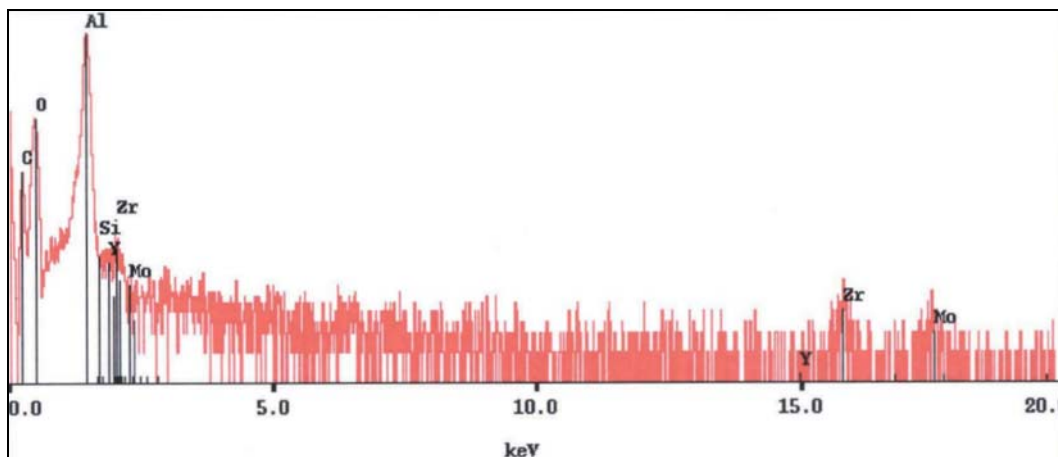


Figure DSG-34 Zone 1 d'analyse EDX pour les filaments cerasol/Z2.

**Interface entre deux grains d'alumine- $\alpha$  (1)**



- Zone 2 au cœur d'une fibrille d'alumine

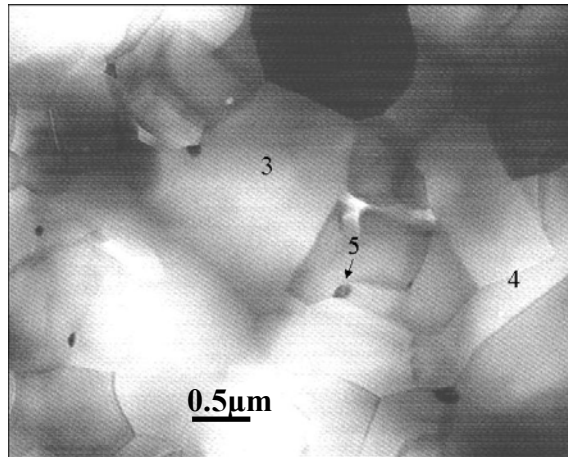
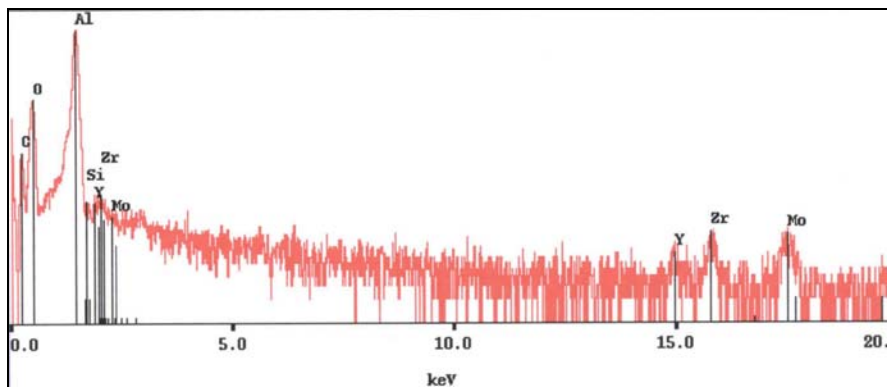
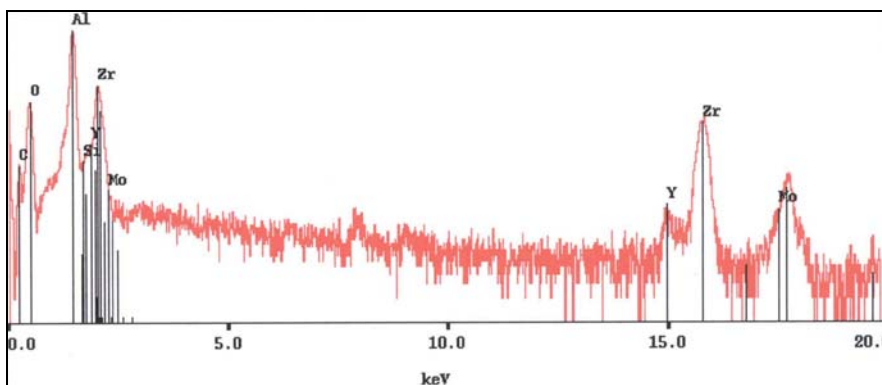


Figure DSG-35 Zone 2 d'analyse EDX pour les filaments cerasol/Z2.

Interface entre deux grains d'alumine- $\alpha$  (4)



Petit grain de précipité présent à l'interface (5)





## ANNEXE DP1 : Spectres RX des mono-filaments.

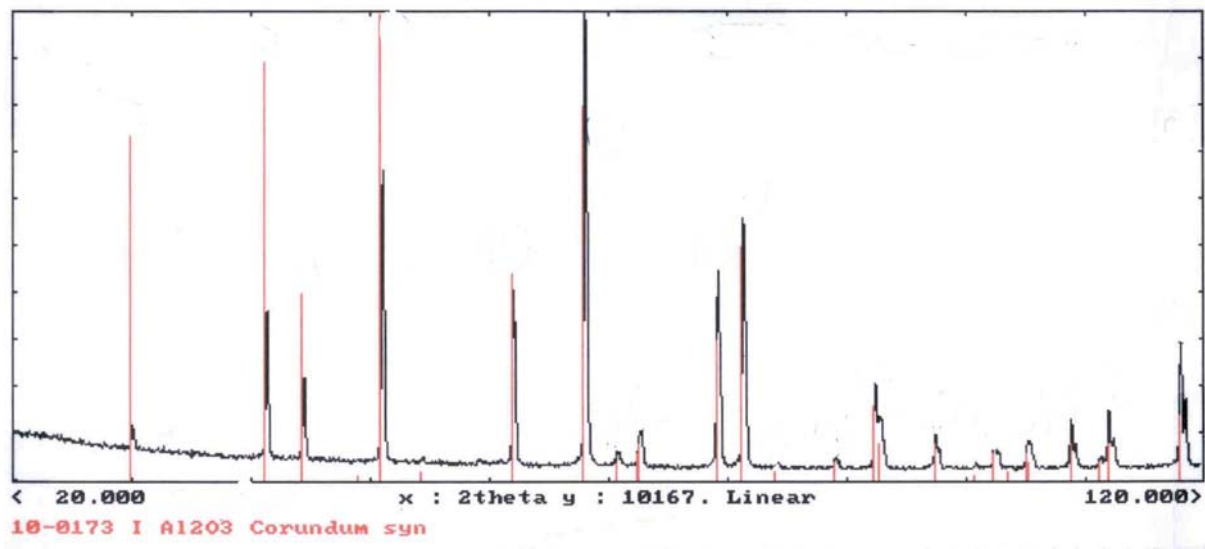


Figure DP-1 Spectre RX du mono-filament d'alumine.

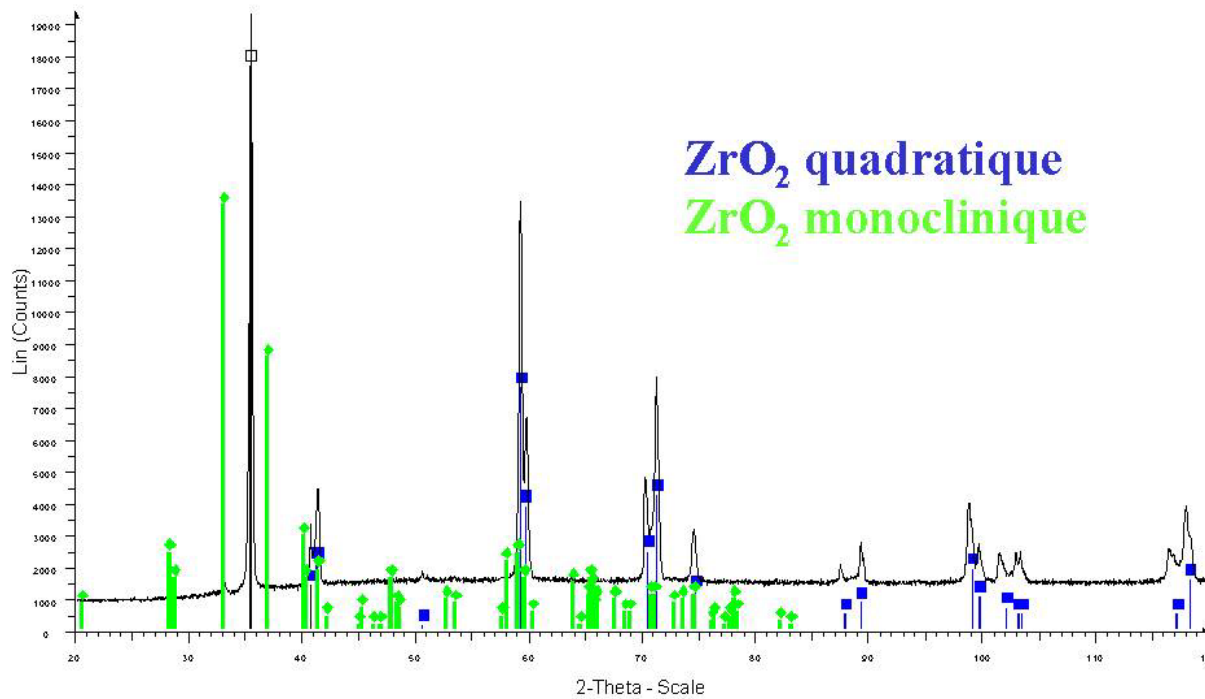


Figure DP-2 Spectre RX du mono-filament de zircone.

## ANNEXE DP2: Faciès de rupture des mono-filaments à haute température.

### Facès de rupture des mono-filaments d'alumine

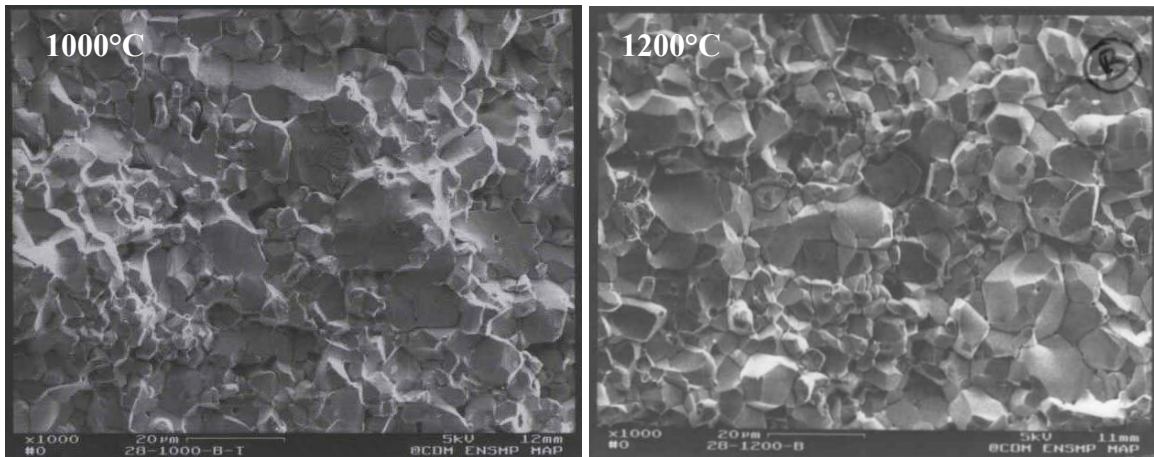


Figure DP-3 Facès de rupture des mono-filaments d'alumine à 1000 et 1200°C.

### Facès de rupture des mono-filaments de zircone

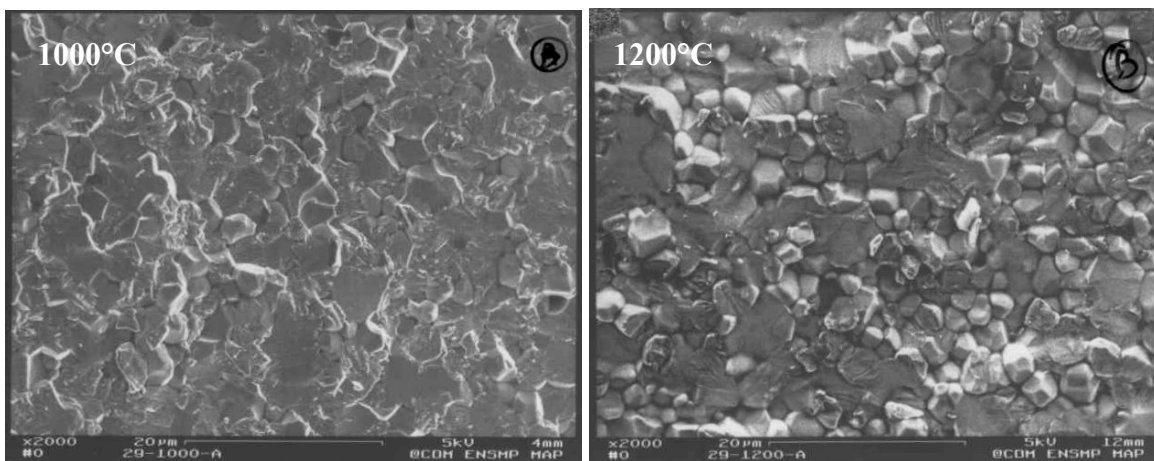


Figure DP-4 Facès de rupture des mono-filaments de zircone à 1000 et 1200°C.

**ANNEXE DP3: Vues générales des sections longitudinales des filaments co-extrudés.**

**Le filament co-extrudé (77/23)**

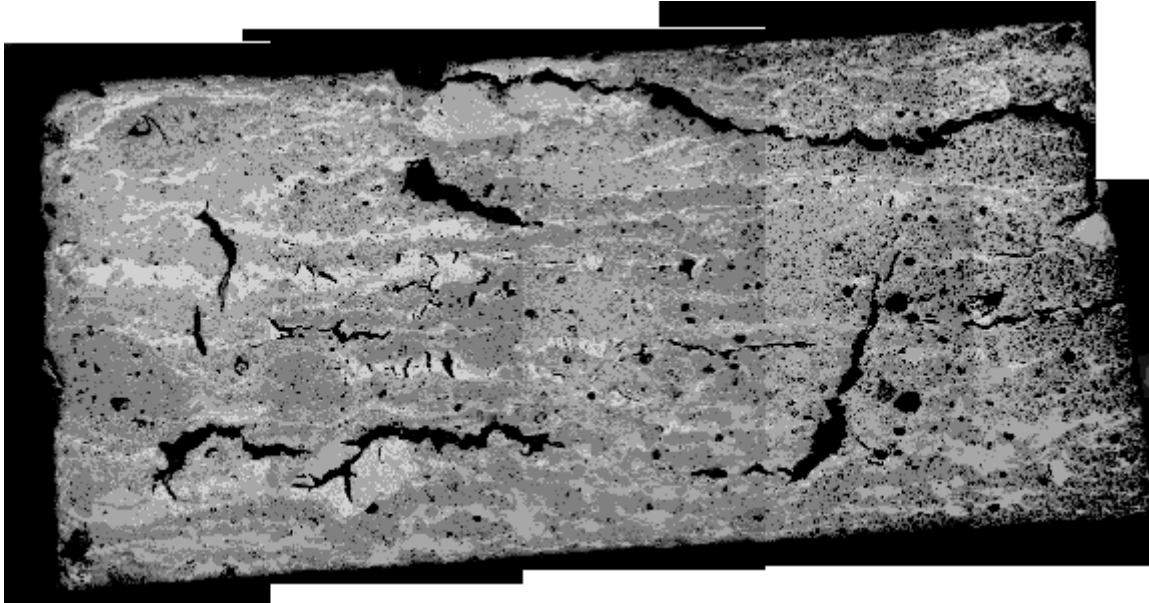


Figure DP-5 Section longitudinale d'un filament co-extrudé (77/23).

**Le filament co-extrudé (98.8/1.2)**

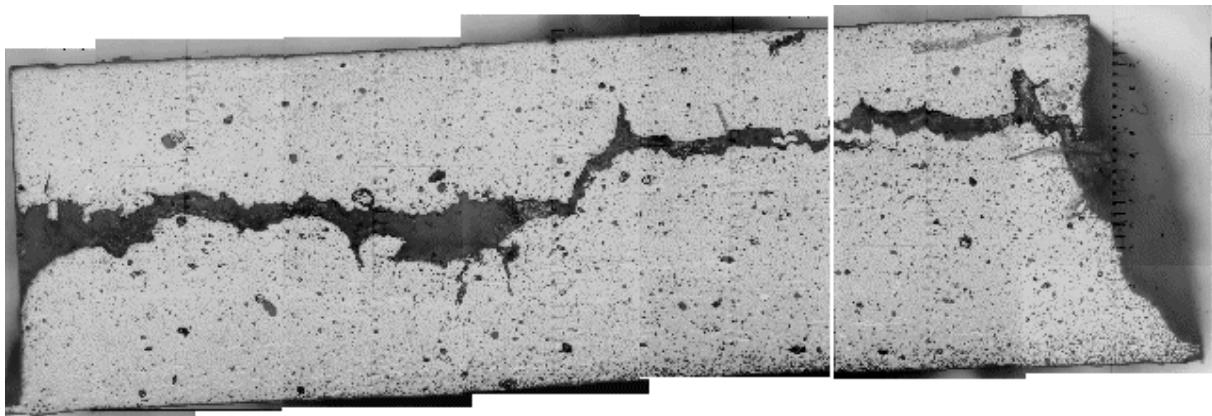


Figure DP-6 Section longitudinale d'un filament co-extrudé (98.8/1.2).

## ANNEXE DP4: Résultats des analyses EDX.

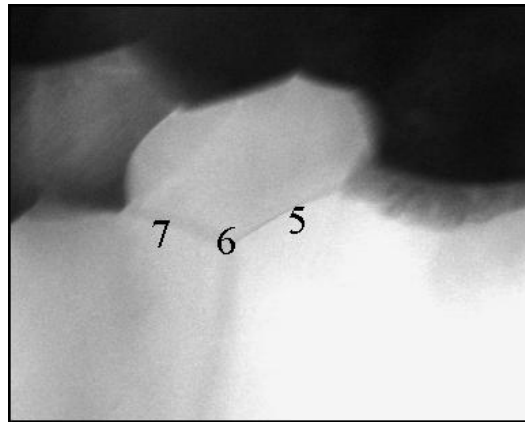
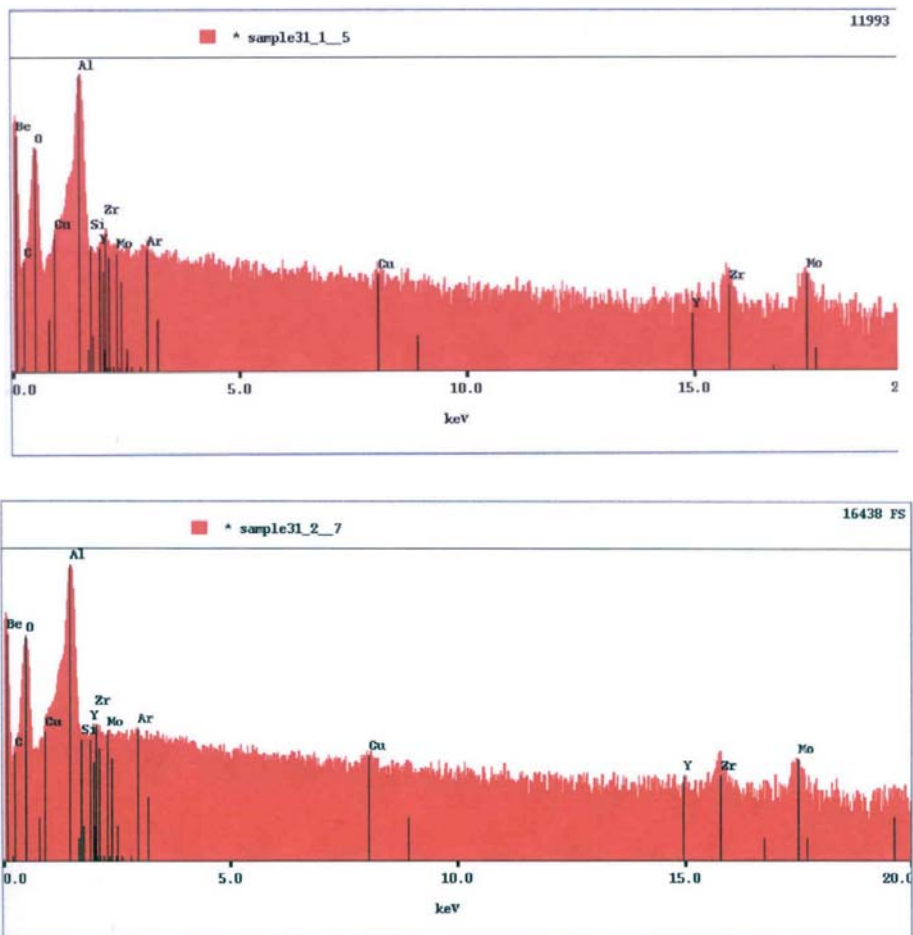
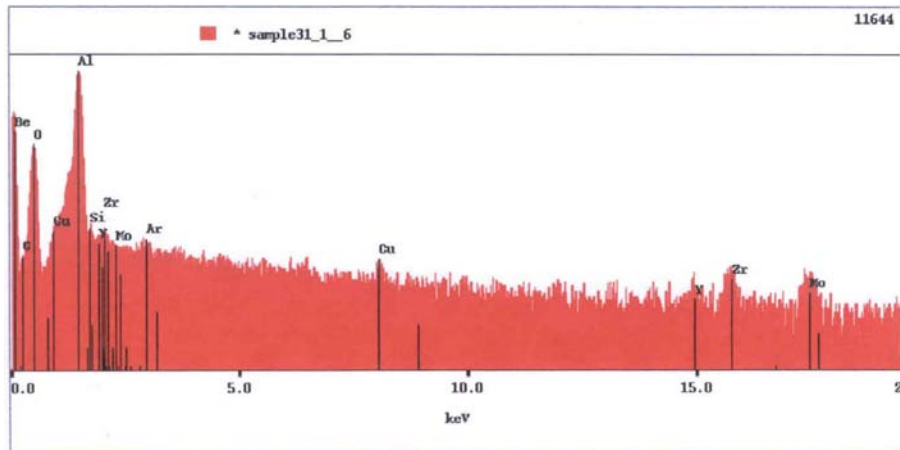


Figure DP-7 Zone d'analyse EDX.

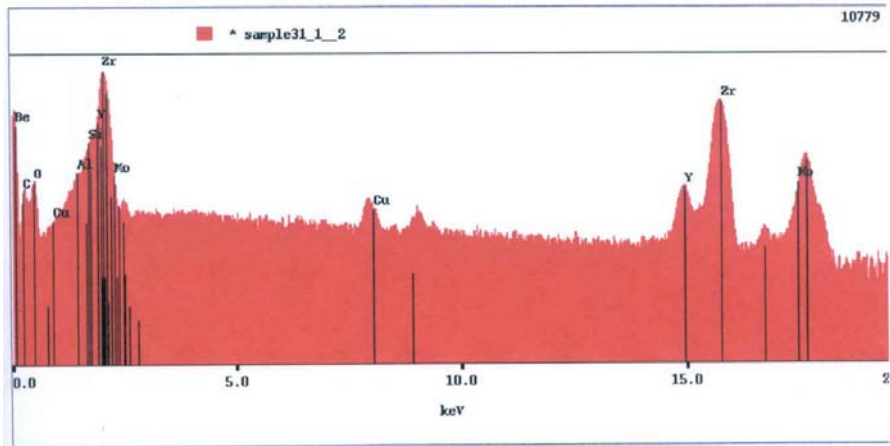
### Interface entre deux grains d'alumine- $\alpha$ (7 et 5)



**Point triple (6)**



**Grain de zircone**



## ANNEXE DP5: Tests de flexion 3-points à température ambiante.

### Faciès de rupture obtenus pour les ratio 77/23 et 98.8/1.2

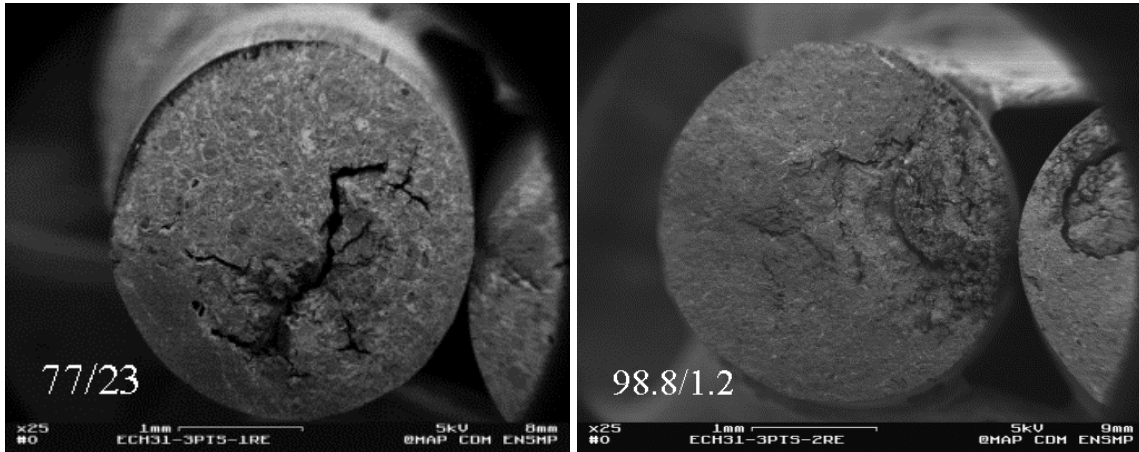


Figure DP-8 Faciès de rupture en flexion 3-points pour les matériaux co-extrudés (resp. 77/23 gauche et 98.8/1.2 droite).

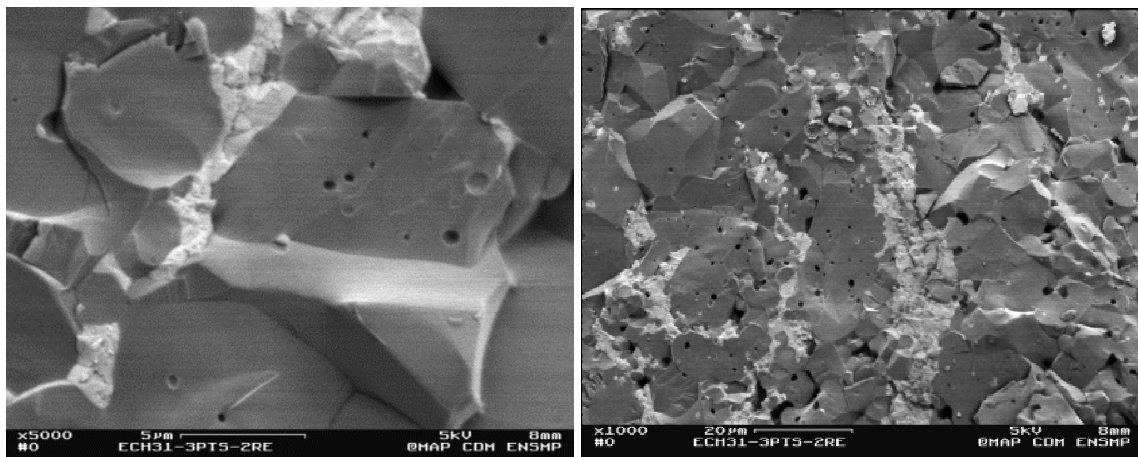


Figure DP-9 Mode de rupture majoritairement intra-granulaire pour le ratio 98.8/1.2.

Défauts caractéristiques :

surface libre (gauche) et défaut de densification (droite)

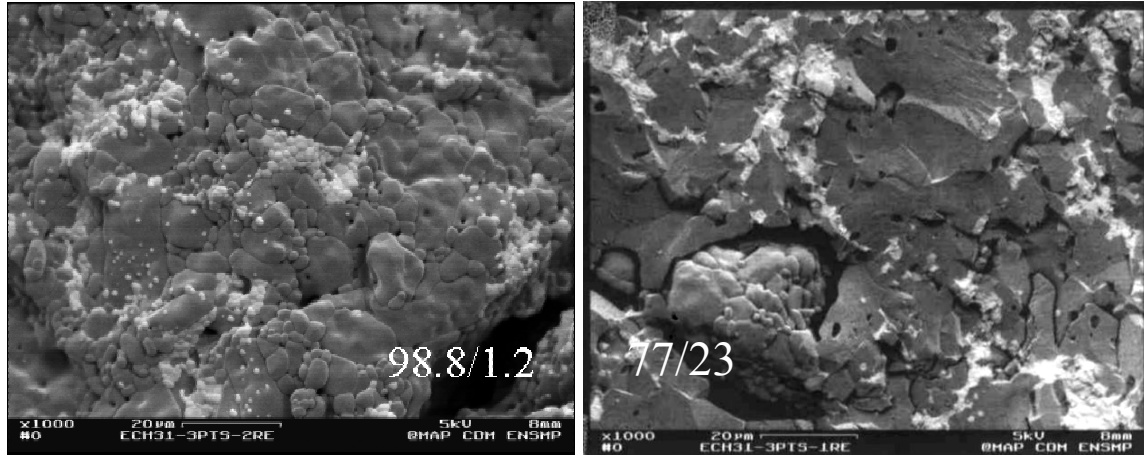


Figure DP-10 Existence de défauts autres que la fissure en étoile.

## ANNEXE DP6: Faciès de rupture obtenus à haute température.

### Facès de rupture obtenus à 1000°C

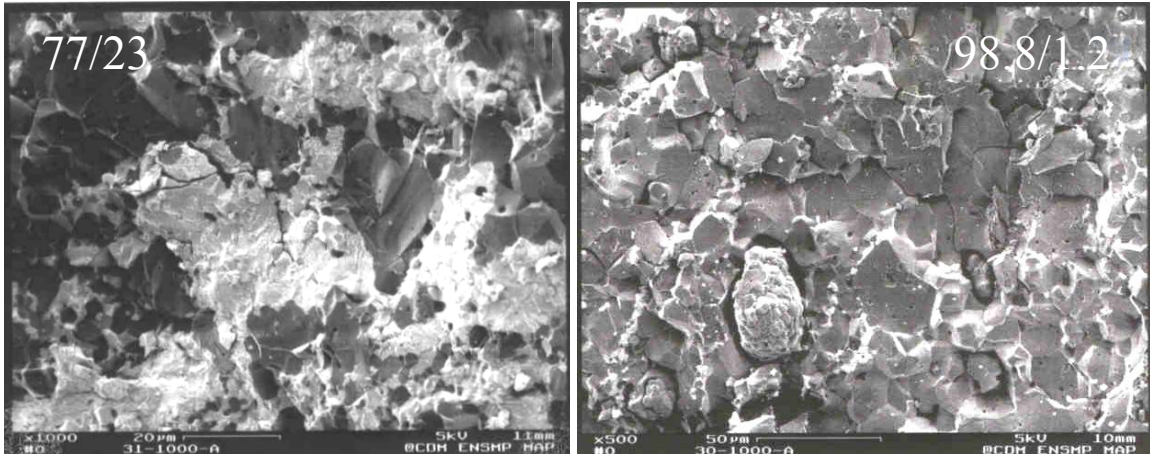


Figure DP-11 Facès de rupture obtenus à 1000°C pour les filaments co-extrudés à base de poudres.

### Facès de rupture obtenus à 1200°C

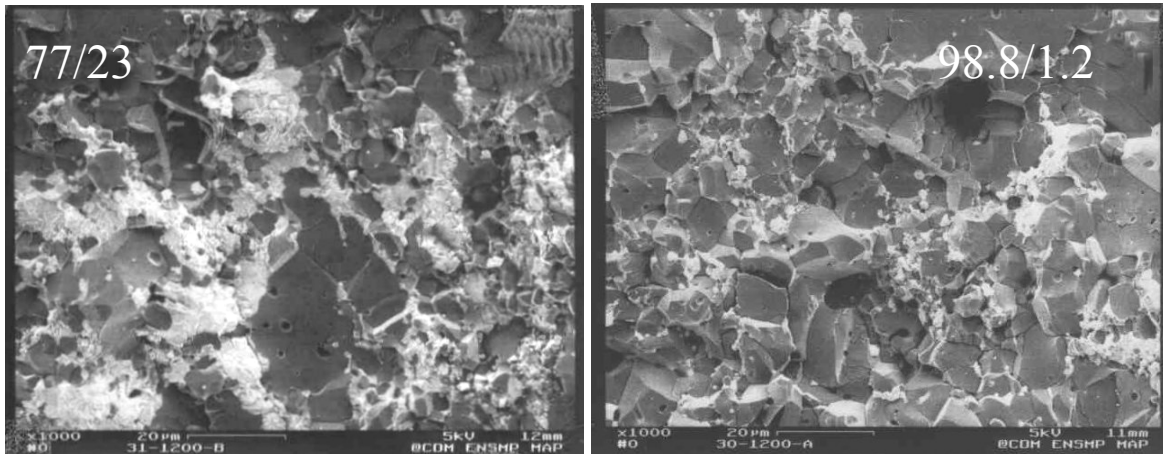


Figure DP-12 Facès de rupture obtenus à 1200°C pour les filaments co-extrudés à base de poudres.



# **CHAPITRE E**

<i>I. Le choix de la structure de la phase zircon.</i>	2
1. Comment stabiliser la zircon ?	3
2. Le renfort par transformation de phase.	4
<i>II. Le problème des nucléants et des ajouts d'aide au frittage.</i>	5
<i>III. Structure lamellaire ou distribution homogène de la seconde phase ?</i>	8
<i>IV. Vers une microstructure idéale pour les systèmes alumine-zircon.</i>	9

Dans cette étude, on s'est concentré sur deux systèmes oxydes biphasés alumine-zircone, une fibre commerciale la Nextel 650 (3M) et un matériau massif expérimental obtenu par co-extrusion de pâtes (Université de Birmingham). On a été confronté à deux tailles de microstructure : sub-micronique et micronique ainsi qu'à deux types de répartitions des phases au sein du matériau final: distribution homogène de la phase zircone dans la phase alumine (Nextel 650) ou structure alignée (matériau co-extrudé). Dans chacun des chapitres C et D, on a essayé de mettre en avant le lien étroit existant entre la microstructure et le comportement mécanique de ces matériaux.

D'après cette étude, que pouvons-nous en conclure vis à vis d'une éventuelle « composition idéale » de matériau biphasé alumine-zircone ? Quel serait le meilleur chemin à suivre pour espérer avoir un « matériau idéal » du point de vue des propriétés mécaniques à haute température, si on reste basé sur de ce système ? Comment réellement optimiser les capacités de ce système? N'est-il pas nécessaire de revoir à la baisse les températures d'utilisation de ces matériaux si on veut réellement profiter des avantages qu'ils peuvent offrir ?

En se basant sur les résultats obtenus et plus particulièrement sur les mécanismes de fluage et de rupture identifiés lors de cette étude, on proposera quelques améliorations à apporter aux matériaux étudiés. Cette partie présente donc quelques éléments de réponses aux questions précédentes, basés sur le lien étroit qui existe entre la microstructure et les propriétés mécaniques sans pour autant apporter de solution miracle.

## **I. Le choix de la structure de la phase zircone.**

D'après le chapitre A, on sait qu'utiliser la phase alumine- $\alpha$  seule, rend le contrôle de sa microstructure très difficile. L'ajout de dopants permet de contrôler cette microstructure mais leur présence a des conséquences directes sur son évolution à haute température. En effet, on est confronté à la fois à des problèmes de stabilité chimique comme la croissance anormale des grains (en présence de  $\text{SiO}_2$  combinée à une autre impureté comme  $\text{CaO}$  ou  $\text{Na}_2\text{O}$  ou en présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mais aussi à des problèmes de tenue mécanique du matériau fortement affaibli par la présence de porosité (conséquences sur le ténacité et la rigidité du matériau).

Beaucoup d'auteurs ont mis en évidence l'utilité de la présence d'une seconde phase comme des grains de zircone vis à vis de la microstructure et des propriétés en fluage. On peut alors se demander quelle phase de zircone utiliser (monoclinique, quadratique ou cubique) et par quel type et quelle quantité d'ajouts, stabiliser cette structure (uniquement l'yttrium ?). Il ne faut pas oublier que tous ces choix auront des conséquences sur la composition chimique des joints de grains (lourde de conséquences en fluage) mais aussi sur la taille et sur la forme des grains d'alumine- $\alpha$ .

Dans cette partie, on se limitera au cas d'une distribution homogène des grains de zircone au sein de la matrice de grains d'alumine- $\alpha$ .

## **1. Comment stabiliser la zircone ?**

Pour les matériaux de notre étude, la stabilisation de la zircone sous forme majoritairement cubique (la fibre Nextel 650, chapitre C) ou quadratique (matériau co-extrudé, chapitre D), s'est toujours faite par ajouts d'yttrium. Certains auteurs ont mis en évidence l'intérêt en fluage d'une ségrégation aux joints de grains de  $Zr^{4+}$  ([YOS, 97], [WAK, 97]) et d'autres celle de  $Y^{3+}$  ([YOS, 00], [FRE, 94]). L'avantage de la présence d'une zircone stabilisée réside donc à la fois dans le contrôle de la microstructure due à la présence de grains d'une seconde phase aux joints mais aussi dans l'importance des effets induits par la ségrégation aux joints de grains des ions présents. On comprend aisément qu'en fonction de la phase choisie, choix directement lié à la quantité d'yttrium ajoutée, le taux de ségrégation aux joints est différent. De plus, ce taux dépend également de la taille des grains. L'yttrium selon Yoshida [YOS, 00], semble être le meilleur choix parmi les terres rares ( $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$  et  $Lu_2O_3$ ) pour réduire le fluage de l'alumine à haute température par ségrégation aux joints de grains. Cependant, on sait que l'effet stabilisateur de l'yttrium sur la zircone (abaissement des températures de transition) peut aussi être joué par des ajouts tels que MgO ou d'autres oxydes de terres rares. Alors pourquoi se limiter à l'yttrium ?

- **Le cas de MgO**

Si on considère des ajouts de MgO, on peut dès 1240°C, stabiliser la phase quadratique de la zircone puis à partir de 1400°C, la phase cubique (cf. diagramme de phase  $ZrO_2$ -MgO, chapitre A, figure A-III-5). Dans l'alumine, un dopage par MgO seul, favorise la densification pendant le frittage et conduit à une microstructure isotrope (grains équiaxes) avec ségrégation de MgO aux joints. S'il peut être tenu responsable de l'amélioration de la ductilité en traction de l'alumine [YOS, 92], en contre partie il ne contribue pas à de bonnes propriétés en fluage.

Le co-dopage MgO+SiO<sub>2</sub>, conduirait à des croissances anormales de grains équiaxes [SON, 90]. Or, la présence de la silice dans nos matériaux est difficilement évitable. Pour les propriétés à haute température, on privilégiera plutôt une microstructure composée de grains allongés. Toutefois, MgO co-dopé avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a un rôle sur la microstructure qui peut s'avérer bénéfique même si la diminution des taux de fluage obtenue est attribuable à la ségrégation de l'yttrium aux joints [LAK, 99]. Ainsi combiné avec la présence de grains de zircone yttriée, il peut aussi s'avérer utile à haute température, particulièrement lorsque la zircone se révèle inefficace pour ralentir le fluage.

Alors, sans pour autant entièrement stabiliser la zircone par du MgO, ce qui pour de forts taux serait catastrophique du point de vue des propriétés en fluage, envisager un dopage pourrait s'avérer positif pour l'évolution de la microstructure à haute température.

- Le cas des terres rares

L'utilisation de terres rares comme le néodyme Nd peut être une autre solution pour stabiliser la zircon. Cette solution est d'autant plus attractive qu'un co-dopage Nd/Zr réduit considérablement les taux de fluage de l'alumine par rapport à un dopage par Nd ou Zr seuls (1 à 2 ordre de grandeur, [LI, 99]) grâce à un effet de solution solide aux joints combiné au fait que Nd et Zr ont des tailles différentes. Cependant, le contrôle de la microstructure est relatif car en fonction du rapport Nd/Zr, une croissance des grains d'alumine uni-modale, bi-modale ou anormale peut avoir lieu. Lorsque l'on parle de distribution bi-modale pour les grains d'alumine- $\alpha$ , on ne sous-entend pas une augmentation de la porosité du matériau [LI, 82] d'où l'intérêt au niveau des propriétés mécaniques.

Même s'il existe bien d'autres solutions (Ce, Ca, ...), c'est cette dernière que l'on retiendra car elle présente à la fois des avantages à température ambiante (limitation de la porosité) et à haute température (diminution des taux de fluage). De plus, elle peut s'appliquer à tout type de matériau (massif ou fibre) à condition d'adapter la taille des grains.

La densité élevée et le caractère hygroscopique de  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  ne semblent pas être limitatifs pour des dopages en faible quantité. Seuls le prix et la disponibilité peuvent en revanche être dissuasifs.

## **2. Le renfort par transformation de phase.**

L'amélioration des propriétés en fluage des alumines peut être vue en termes de ségrégation d'ions aux joints de grains. Or, stabiliser la zircon sous forme quadratique pour bénéficier d'un renfort par transformation de phase, nécessite de ne pas dépasser un certain taux d'ajouts (cf. diagrammes de phase), on est alors confronté à un dilemme entre le choix de la structure à stabiliser et le taux de ségrégation des joints dont les conséquences sont directes sur les propriétés en fluage.

Si on s'intéresse à des propriétés à température ambiante, alors le choix d'une structure quadratique s'impose ainsi qu'une forme des grains de zircon plutôt angulaire afin d'optimiser la déflexion des fissures [EVA, 83]. Toutefois, ce choix limite la taille de grain à utiliser. Cette transformation ne peut s'avérer utile au niveau des propriétés mécaniques que si la taille des grains de zircon varie de 0.5 à 1.2 $\mu\text{m}$  en fonction du type de matrice utilisée, taille pour laquelle la température de transformation  $M_s$  se trouve au dessous de 300K [CLA, 87]. Par contre pour des températures supérieures à la température d'équilibre, c'est à dire correspondant au domaine de la phase quadratique, le mécanisme de renforcement qui rend ces matériaux si attractifs à basse température, disparaît complètement.

Pour un matériau massif tel le matériau co-extrudé, le fait d'avoir après frittage, des tailles de grains de l'ordre du micron n'est aucunement limitatif du point de vue du procédé d'obtention ou de mise en forme finale. Ce n'est pas le cas des fibres pour lesquelles, le diamètre à utiliser se voit augmenté. De plus, l'amélioration de la résistance d'une fibre à basse température est plus liée à la diminution de la

taille des grains conduisant à une réduction du diamètre, qu'à l'effet d'un renfort par transformation de phase. La comparaison des propriétés mécaniques à température ambiante, de la fibre Nextel 650 (diamètre 11.2 $\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ =0.1 $\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{ZrO}_2}$ =20-30,  $\sigma_R$ =2.3GPa), avec celles de la fibre PRD-166 (diamètre 20 $\mu\text{m}$ ,  $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ =0.3 $\mu\text{m}$  et  $d_{\text{ZrO}_2}$ =0.15 $\mu\text{m}$ ,  $\sigma_R$ =1.5GPa) en est l'illustration.

Seules les conséquences sur les propriétés en fluage, dirigent notre choix vers une structure cubique pour laquelle, une quantité plus importante de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  est nécessaire d'où un taux de ségrégation des joints en  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  supérieur à celui d'un matériau de taille de grains comparable mais stabilisé en quadratique.

Même si ce ne sont pas les seules raisons (cf. présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), on peut attribuer le maintien des propriétés mécaniques à haute température au choix de la phase cubique pour la zircon. Rappelons que jusqu'à 1200°C, les propriétés des deux fibres sont comparables malgré la différence de taille des grains.

Le choix d'un renfort par transformation de phase des grains de zircon n'est justifié que pour certaines applications et plus particulièrement à basse température dans le cas de matériaux à petits grains comme des fibres. Pour des matériaux massifs pour lesquels généralement, la taille des grains d'alumine- $\alpha$  est plus grande, ce choix se justifie mieux car on améliore les propriétés du matériau à température ambiante et comme avec une telle microstructure, saturer les joints de grains en  $\text{Y}^{3+}$  et  $\text{Zr}^{4+}$  ne nécessite pas de stabiliser la zircon sous forme cubique, on peut avoir des améliorations de comportement même à haute température.

## **II. Le problème des nucléants et des ajouts d'aide au frittage.**

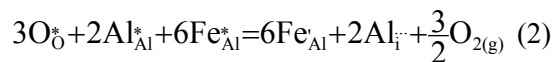
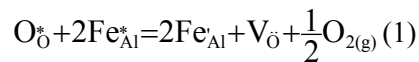
L'avantage d'ajouts de frittage pour l'alumine- $\alpha$  est incontestable (cf. Chapitre A). Ils permettent de jouer sur les températures de transition vers l'alumine- $\alpha$  et donc d'optimiser la microstructure du matériau. Cependant, ces ajouts parfois quantifiables uniquement en centaine de ppm, peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés en fluage. Souvent, cela se traduit en terme de croissance anormale des grains. Il est donc indispensable de bien contrôler à la fois le type d'ajouts sélectionnés mais aussi les quantités ajoutées.

Pour les sol-gels, le choix du type de précurseur peut aussi s'avérer critique (à l'origine de grains allongés ou non). Le choix de la boehmite semble à priori bien adapté à des microstructures constituées de grains allongés. Ce précurseur pouvant être constitué de particules allongées, celles-ci pourront aussi s'orienter lors du filage ou de l'extrusion [DEL, 00], afin de privilégier une croissance orientée des grains d'alumine- $\alpha$ . Faute de quoi, obtenir une microstructure anisotrope à partir d'un précurseur isotrope requiert des conditions particulières (en fluage pour la fibre Nextel 650, chapitre C ou au niveau de la microstructure i.e. largeur des fibrilles pour le matériau co-extrudé, chapitre D).

C'est pourquoi, afin de faire évoluer nos microstructures vers de longs grains orientés parallèlement au sens de la charge, microstructure optimisée pour les propriétés en fluage à priori visées, on peut dès l'élaboration du matériau sélectionner les ajouts appropriés. Nous allons donc revenir sur le cas du fer (cas des fibres Nextel) et sur celui de la silice.

- Le fer

Les ajouts de particules de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme agent de frittage, sont responsables d'une microstructure très uniforme et dense pour des températures n'excédant pas 1300°C. Au dessus, il y a croissance anisotrope des grains d'alumine- $\alpha$  en plaquette [TAR, 97]. On attribue cet effet à la présence de Fe<sup>2+</sup>. Gordon et Ikuma ont montré que la présence de fer dans l'alumine augmente considérablement les phénomènes de diffusion aux joints de grains, eux même accrus par une augmentation de la pression partielle d'oxygène. Cela suggère que la diffusion aux joints est en lien direct avec la présence et la quantité de Fe<sup>2+</sup> [GOR, 84]. Seul Fe<sup>3+</sup> est présent initialement mais il est réduit en Fe<sup>2+</sup> et afin de maintenir la neutralité électrique du cristal, il y a création de lacunes d'oxygène et d'aluminium en interstitiel comme le décrivent les deux équations suivantes :



La force motrice de la ségrégation de Fe<sup>2+</sup> aux joints de grains est la relativement faible solubilité de cette espèce dans le cristal d'alumine (de 0.7 à 1.9%, à 1450°C). La ségrégation de Fe<sup>2+</sup> aux joints de grains non basaux de haute énergie, accroît la diffusivité d'Al<sup>3+</sup>, phénomène traduit par une croissance rapide du grain. C'est aussi ce phénomène qui explique la croissance orientée des grains, observée sous certaines conditions lors de l'étude de la fibre Nextel 650 (Chapitre C).

- Le fer et la silice

Toutefois, combinée avec des ajouts de fer, la présence de silice en quantité suffisamment faible pour ne pas avoir formation de phase vitreuse aux joints de grains, peut s'avérer bénéfique pour la résistance au fluage tout en conservant le contrôle de la microstructure. L'augmentation de la diffusion inter-granulaire de Al<sup>3+</sup> en présence de Fe<sup>2+</sup> peut en effet, être limitée par la présence de Si<sup>4+</sup> qui modifie l'équilibre de la réaction (2) (modification de la concentration de défauts dans le réseau d'aluminium, d'après Wilson [WIL, 93]).

L'ajout de Si<sup>4+</sup> pour diminuer la diffusion inter-granulaire de Al<sup>3+</sup> en présence de Fe<sup>2+</sup> peut cependant conduire à une croissance des grains. Rappelons que nous sommes en présence d'un cation de valence supérieure à celle de Al<sup>3+</sup> (Si<sup>4+</sup>) et d'un autre d'une valence inférieure (Fe<sup>2+</sup>), de même que leurs rayons encadrent la valeur de celui de Al<sup>3+</sup>. Ces conditions sont nécessaires (mais pas suffisantes) pour avoir une croissance en plaquette des grains d'alumine- $\alpha$ .

Une croissance de grains orientée et en plaquette est bénéfique pour les propriétés en fluage à condition qu'elle soit contrôlée et ne conduise pas à une augmentation considérable de la porosité. La présence de silice peut mener à la formation de tels grains s'il y a présence d'une phase vitreuse aux joints mais cela conduit aussi à une augmentation des taux de fluage.

Une fois encore l'intérêt en fluage, de la présence aux joints de deux espèces différentes, de valences différentes et de tailles différentes est mise en évidence. Quant à l'influence de l'ion  $\text{Si}^{4+}$  sur la réaction (2) expliquant les mécanismes diffusionnels aux joints en phase solide, elle devient caduque, cette dernière n'étant plus applicable en présence d'une phase liquide.

- Le fer, la silice et la zircon

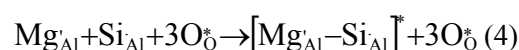
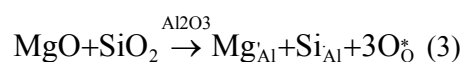
Si on limite la présence de  $\text{SiO}_2$  et si on ajoute une seconde phase comme la zircon (i.e. le cas de la fibre Nextel 650), on constate une plus grande amélioration des propriétés en fluage par rapport à celles obtenues pour la fibre Nextel 610 (chute de plus d'une décade du taux de fluage). Dans ce cas, la présence de  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Y}^{3+}$  aux joints limite le fluage tout en permettant une croissance orientée des grains sous certaines conditions grâce à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$  dont l'effet néfaste pour le fluage peut être contrebalancé par  $\text{Si}^{4+}$ .

Si on compare la fibre Nextel 650 avec la fibre PRD-166 pour laquelle la croissance de grain est isotrope en fluage et les espèces présentes aux joints comparables (sauf  $\text{Fe}^{2+}$ ), la différence de morphologie des grains après traitement thermique ou après fluage, est en partie attribuable à la présence de  $\text{Fe}^{2+}$ .

Dans ces conditions, utiliser  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  comme nucléant peut être un avantage. Il faut savoir faire un atout de la possibilité d'une croissance de grains orientée mais pour limiter la diffusion inter-granulaire, il est souhaitable de lui adjoindre un autre type de dopant.

- Le fer, la silice et la zircon :mécanismes

La présence de silice peut également augmenter la solubilité intra-granulaire d'éléments dopants tels que  $\text{Mg}^{2+}$  [GAV, 99]. Une diminution du taux de ségrégation de  $\text{Si}^{4+}$  peut prévenir la formation d'une phase vitreuse au joint ce qui affecte considérablement la morphologie des grains en croissance. S'il y a plus de  $\text{Mg}^{2+}$  que de  $\text{Si}^{4+}$  alors il y a totale suppression des croissances anormales et on retrouve la morphologie de grain correspondant à un dopage avec  $\text{MgO}$  seul. De la même façon que des ajouts équimolaires de  $\text{MgO}$  et  $\text{TiO}_2$  augmentent considérablement la solubilité de  $\text{TiO}_2$  dans l'alumine [ROY, 63] par des réactions de compensation de défauts, Gavrillov et al. [GAV, 99] ont proposé deux équations afin d'expliquer l'augmentation de solubilité des éléments dopants lors du co-dopage :





Ces deux équations pourraient être adaptées au cas de la présence simultanée de FeO ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et  $\text{SiO}_2$  et justifieraient alors le comportement observé par Wilson lors de la comparaison Nextel 610 et alumine pure contenant  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Dans le cas de la Nextel 650, on ne peut pas donner autant de poids à ce mécanisme même si ces deux espèces sont présentes aux joints de grains. Il faut aussi prendre en compte la présence simultanée de la zirconne et de l'yttrium.

En plus, on a noté une croissance de grains en plaquette avec présence le long des joints d'une phase amorphe, croissance nullement expliquée par ces équations. Dans ce cas, d'autres mécanismes sont à prendre en compte pour expliquer les microstructures comme nous l'avons dit lors de l'étude de la Nextel 650 (Chapitre C).

Il est donc préférable d'éviter la présence de silice aux joints de grains dans les fibres d'alumine comme d'alumine-zirconne, car l'utiliser comme agent de frittage, peut avoir de lourdes conséquences sur le comportement en fluage du matériau (formation de phases vitreuses aux joints de grains) sans oublier l'effet critique de la présence d'alcalins combinée à celle de la silice.

### **III. Structure lamellaire ou distribution homogène de la seconde phase ?**

D'autres études sur des compositions différentes [DEL, 00], mettent en évidence l'avantage d'une structure lamellaire par rapport à une structure isotrope. Toutefois, hormis la différence de coût, le premier point limitatif du choix, est la dimension du filament biphasé final (diamètre si filament circulaire), taille en lien direct avec le procédé d'obtention du matériau et la microstructure finale. Si on veut des propriétés de flexibilité, il paraît difficile de travailler avec un diamètre de filament supérieur à  $15\mu\text{m}$  (ie. la PRD-166). De même que si on désire faire bifurquer les fissures aux interfaces entre les deux phases, cela impose une microstructure et une taille de filament finales adaptées.

En effet, l'intérêt d'une structure lamellaire peut résider dans la bifurcation des fissures et/ou la possibilité d'augmenter considérablement les propriétés en fluage. Faire bifurquer les fissures peut se faire soit par la création d'une interface faible (mécanismes CMC) soit par l'existence de contraintes internes dans le matériau (mécanismes multicouches) comme nous l'avons montré chapitre D. Créer une interface faible n'implique pas de limitation sur la taille des phases à employer mais à des répercussions fortes sur le comportement futur du matériau en fluage. Par contre, baser la bifurcation sur l'existence de contraintes internes nécessite des largeurs minimales de fibrilles en lien avec les caractéristiques des phases en présence (cf. chapitre D). Cela a pour conséquence de fortement accroître les dimensions finales du filament. De plus, pour ce type de structure, un bon comportement en fluage passe par une bonne cohésion aux interfaces de la phase qui flue le moins vite avec celle qui flue le plus vite de manière à limiter les problèmes de dé-cohésion susceptibles d'entraîner des

ruptures catastrophiques prématurées. Obtenir toutes ces conditions n'est pas si facile avec le système alumine/zircone (cf. le cas des matériaux co-extrudés ou de matériaux multicouches) ou alors très coûteux (cf. les eutectiques). Dans tous les cas étudiés, le matériau final obtenu est qualifiable de massif et loin de posséder les petites dimensions nécessaires à sa flexibilité, qualité indispensable pour une mise en forme facile. On peut espérer avec les matériaux co-extrudés de l'étude, pouvoir mettre à la forme désirée le matériau avant son frittage mais il reste encore du chemin à faire quand à l'amélioration de ses propriétés mécaniques.

Pour une distribution homogène de la seconde phase dans la première, plus que le rôle des interfaces alumine/zircone, c'est la chimie des joints de grains alumine/alumine qui nous intéresse, particulièrement si on destine le matériau final à des applications à haute température. En effet, il est plus important de contrôler les phénomènes de diffusion des éléments ségrégués qui ont lieu aux joints de grains et qui pilotent le comportement en fluage de nos matériaux, que de d'essayer de bloquer le mouvement des joints par des précipités inter-granulaires. Cependant, si on arrive à faire les deux, cela ne peut qu'être bénéfique à la tenue mécanique à haute température.

Pour un même taux de zircone, plus le taux d'occupation par un grain de zircone des points triples sera important, meilleure sera la tenue en fluage. Toutefois, si on se base sur les travaux de Yoshida [YOS, 97, 00], on doit minimiser l'effet de la dispersion des particules de  $ZrO_2$  dopées à l'yttrium par rapport à celui de la ségrégation des ions zirconium aux joints de grains (1300°C). Cette ségrégation limite les phénomènes de diffusion des ions aluminium aux joints de grains. Cette diminution des taux de fluage peut également être attribuée en partie, à la ségrégation de l'ion  $Y^{3+}$  dans les joints alumine/alumine. Dans cette configuration de matériau, le choix de la structure de la zircone (quadratique ou cubique) peut s'avérer plus critique. C'est pourquoi, la comparaison entre la PRD-166 et la Nextel 650 illustre l'importance de ce choix. Le fait que ces deux types de fibres soient entièrement comparables jusqu'à 1200°C, alors que leurs tailles de grains sont différentes, est intimement lié au choix de la structure de la zircone. Il a fort à parier qu'une fibre à grain fin similaire à la Nextel 650 (diamètre, répartition et taille des grains, porosité...) mais pour laquelle la zircone serait stabilisée sous forme quadratique impliquant des ajouts d'yttrium moindres, présenterait des taux de fluage supérieurs.

Choisir entre une structure lamellaire et une distribution homogène de la seconde phase revient à s'interroger sur l'utilisation future du matériau : problèmes de coût, nécessité ou non de flexibilité, utilisation à des températures supérieures à 1200°C, nécessité de faire bifurquer les fissures pour ralentir l'endommagement... Cette liste est loin d'être exhaustive.

#### **IV. Vers une microstructure idéale pour les systèmes alumine-zircone.**

Désirer une microstructure idéale pour une utilisation donnée, revient à être sûr de pouvoir contrôler tous les paramètres de l'élaboration du matériau. Pour ce faire, l'utilisation d'un procédé sol-gel est

bien adaptée car on limite la présence d'impuretés et on a un meilleur contrôle des ajouts (aide au frittage ou seconde phase).

Cette étude montre qu'il est plus facile d'obtenir une microstructure homogène et bien contrôlée (distribution des phases et tailles des grains) lorsque la seconde phase est distribuée au sein du matériau (Nextel 650) que lorsque la structure est lamellaire et obtenue par co-extrusion. Il reste encore des progrès à faire avec ce procédé. De manière plus générale, si on a besoin d'une petite échelle (ie. fibres), on préférera une distribution homogène pour des raisons de procédé et de coût. Si on veut travailler à une échelle intermédiaire (ie. filaments) avec des tailles de grains faibles ( $\approx 1\mu\text{m}$ ) par rapport à celles employées dans les matériaux massifs (dizaines à centaines de  $\mu\text{m}$ ), on pourra s'orienter vers une structure lamellaire (au sens : constitué de longs grains orientés selon l'axe du filament).

Toutefois, les choses ne sont pas aussi simples car le plus gros problème reste le contrôle de la taille des grains mais surtout de son évolution au court du temps lorsque le matériau est sollicité en température et en charge. On a vu aussi l'importance du choix des ajouts d'aide au frittage particulièrement lors de l'utilisation de silice ou de fer qui peuvent tous deux indépendamment, conduire à des croissances extraordinaires des grains. La combinaison des deux semble favorable à condition d'avoir une quantité de silice très faible, évitant ainsi la formation de films silicatés amorphes ou alors suffisamment importante pour avoir dans le matériau, présence de la phase mullite (très résistante en fluage) mais instable en présence d'alcalins (cf. Nextel 720, [DEL, 00]).

Vu la grande sensibilité aux alcalins des matériaux à base d'alumine- $\alpha$  en présence de silice, même pour de très petites quantités, il est préférable pour le système alumine/zircone d'éviter au maximum sa présence même si certains auteurs ne la rendent pas responsable de tous les problèmes rencontrés et s'en servent d'alliée [WIL, 93]. Dans tous les cas, lorsque sa présence est traduite à haute température par la formation d'une phase vitreuse aux joints, il ne faut pas espérer la rendre responsable de l'amélioration des propriétés même si combinée à d'autres (comme le fer), elle aide à conduire à des microstructures formées de grains allongés, microstructure optimale en fluage.

On en revient sur le choix du fer comme nucléant. Combiné à la présence de zircone (Nextel 650), ce choix peut s'avérer positif car il conduit à la microstructure précédente sous certaines conditions de fluage (haute température, très faible charge). Toutefois, il ne faut pas oublier que sa limite de solubilité dans l'alumine est faible et qu'il est donc localisé aux joints de grains, ce qui sans la présence de zircone ou /et d'yttrium pourrait conduire à de fortes croissances non contrôlées des grains dégradant considérablement les propriétés mécaniques du matériau.

C'est pourquoi, il semble préférable d'essayer de « construire » in situ lors du frittage, cette microstructure à grain allongés quelle que soit la répartition de la seconde phase afin d'optimiser dès les plus faibles températures, les propriétés mécaniques. Toutefois, même dans le cas où l'élaboration

de ce système s'avère un succès, n'oublions pas que les ajouts destinés à l'optimisation de la microstructure après frittage peuvent se montrer indésirables à plus haute température. En effet, comment être sûr d'avoir aucune évolution de cette microstructure à haute température sous charge ou alors de pouvoir continuer à contrôler cette évolution lorsque la température et la charge facilitent tous les processus pouvant conduire à la fois à des croissances anormales de grains et à la création de beaucoup de porosité, phénomènes tous deux critiques pour la tenue mécanique du matériau? Une solution pourrait être de restreindre les températures d'utilisation à 1200°C au maximum.

A priori, avec les systèmes étudiés, cela semble réalisable mais difficile. Le meilleur espoir de réussite étant pour les matériaux co-extrudés pour lesquels, on peut contrôler indépendamment la composition de chacune des phases en présence. La limitation de ce procédé est plus dans le contrôle de la répartition des filaments afin de conserver une structure lamellaire orientée et continue mais ce problème est directement lié à la rhéologie des pâtes donc à leurs compositions.

**C**

CLAUSSEN N., *Renforcement des céramiques par transformation (Céramiques à dispersion)*, in : IIème Conférence Franco-Allemande sur les céramiques techniques, Aachen, 4-6 Mars 1987, (1987) 116-144

**G**

GAVRILOV K.L., BENNISON S.J., MIKESKA K.R., LEVI-SETTI R., *Grain boundary chemistry of alumina by high resolution imaging SIMS*, Acta materialia, 47 [15-16] (1999) 4031-4039

GORDON R.S., IKUMA Y., *Creep of doped polycrystalline magnesium and aluminium oxides*, in : Deformation of ceramics materials II, ed. R.E. Tressler, R.C. Bradt, Plenum press, (1984), 341-352

**R**

ROY S.K., COBLE R.L., Solubilities of magnesia, titania, and magnesium titanate in aluminum oxide, Journal of the american ceramic society, 5 [1] (1968) 1-6

**T**

TARTAJ J., MESSING G.L., *Anisotropic grain growth in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped alumina*, Journal of the european ceramic society, 17 (1997) 719-725

# **CONCLUSION**

Cette étude est un essai de quantification de la contribution possible du système alumine/zircone dans les CMC pouvant opérer à haute température et sous atmosphère oxydante. Pour chaque type de matériau étudié (fibre Nextel 650 ou filament co-extrudé), ont été dégagées la compréhension de la microstructure du matériau brut mais aussi celle de son évolution lors des essais mécaniques particulièrement à haute température. On a essayé chaque fois, de mettre en évidence le lien étroit entre le choix d'une microstructure (taille de grains, choix de la distribution de la seconde phase, choix des ajouts,...) et les conséquences sur le comportement mécanique, particulièrement en fluage. L'idée était d'apporter des éléments de réponse à l'amélioration des CMC basés sur le choix du système alumine/zircone au niveau de la fibre continue choisie comme au niveau du composite en général.

La fibre Nextel 650 (3M) est une fibre alumine-zircone (10% en poids) de fin diamètre ( $\sim 11\mu\text{m}$ ) et de petite taille de grains ( $d_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.1\mu\text{m}$ ) possédant à température ambiante des propriétés mécaniques élevées ( $\sigma_R=2.3\text{GPa}$ ,  $E=370\text{GPa}$ ). L'intérêt de cette fibre est que jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , elle possède des propriétés en fluage supérieures à celles de la fibre Nextel 610 (alumine, même diamètre) et une stabilité chimique bien plus élevée que celle de la fibre Nextel 720 (alumine-mullite) sans pour autant atteindre ses qualités en fluage. Comparée aux fibres de Du Pont (FP alumine et PRD-166 alumine-20%zircone) de plus grands diamètres ( $\sim 20\mu\text{m}$ ) et de plus grandes tailles de grains, elle allie des propriétés mécaniques à haute température comparables à celles de la PRD-166 tout en étant flexible donc tissable. Les mécanismes intervenant lors du fluage ont été identifiés.

Cette étude a permis de montrer que la fibre Nextel 650 répond aux exigences de l'utilisation dans les CMC grâce à sa stabilité chimique, ses propriétés mécaniques mais aussi sa flexibilité.

L'étude des filaments biphasés alumine-zircone a permis de valider la faisabilité de structures alignées à partir de pâtes de sols et d'un procédé peu coûteux. Toutefois, les propriétés mécaniques obtenues n'ont pas été à la hauteur de nos espérances. Bien que le procédé de co-extrusion permette un contrôle relatif de la microstructure des phases, il existe après frittage une réelle fragilité du matériau en lien avec les propriétés mécaniques des interfaces et une porosité résiduelle importante. L'alignement de la microstructure dans le sens de la contrainte aurait dû être un avantage pour la résistance au fluage des filaments biphasés or, les taux de fluage obtenus sont supérieurs à ceux des filaments d'alumine dont la microstructure n'a aucunement été optimisée pour résister au fluage. Cependant, cette étude a permis d'identifier deux points clés nécessaires à la réalisation de ce type de composite in situ. Le premier est que le nombre de co-extrusions contrôle la largeur des phases finales. Augmenter ce nombre permet théoriquement de réduire la plasticité dans chaque phase mais en pratique va de pair avec une perte de l'alignement de la microstructure finale. D'autre part, il a été dégagé un rôle important des interfaces sur le comportement du matériau. Il y a un compromis à faire entre la diminution des dé-cohésions dues au frittage et la capacité à défléchir les fissures sous sollicitation. Une solution à ce problème pourrait être trouvée en appliquant par « dip coating » par exemple, un

revêtement aux filaments avant co-extrusion. On pourrait aussi jouer sur la porosité de la phase zircone. Ces deux solutions devraient conduire à la bifurcation des fissures.

Malgré des améliorations encore à apporter pour optimiser la qualité des filaments fins et leur comportement en fluage, cette étude a permis de démontrer la faisabilité d'un composite in situ de microstructure alignée, facilement manipulable et mettable en forme et dont les propriétés mécaniques à haute température pourraient être améliorées par un meilleur contrôle de la microstructure. De plus, essayer des formes plus complexes que des cylindres pour quantifier l'impact sur la microstructure des contraintes dues à la forme de la pièce, peut aussi permettre de valider l'utilisation de ces CMC in situ.

En ce qui concerne le système alumine-zircone, cette étude montre que son utilisation nécessite quelques précautions. En effet, il est indispensable de bien définir les futures utilisations des matériaux biphasés afin d'optimiser la microstructure : lamellaire ou dispersion d'une seconde phase, la présence de la zircone permettant de bénéficier d'un renfort par transformation de phase à température ambiante. La stabilisation de la zircone par l'yttrium peut aussi s'avérer être un atout surtout pour les propriétés en fluage. Cette étude a mis en évidence l'importance en fluage et à haute température de la ségrégation aux joints de grains d'espèces telles  $Zr^{4+}$  et  $Y^{3+}$  (réduction des taux de fluage) mais aussi les problèmes et avantages liés à la présence d'autres espèces comme  $Si^{4+}$  et  $Fe^{2+}$  (croissances de grains en plaquette).

Cette étude a montré que le système alumine-zircone est tout à fait adapté pour produire des CMC capables de résister dans des conditions de sollicitations mécaniques sous atmosphère oxydante à condition de limiter la température d'utilisation à 1200°C pour les matériaux étudiés. Cette température correspond à la température à partir de laquelle la sensibilité à la présence d'alcalins devient un problème et aussi à partir de laquelle le bénéfice de la présence de la phase zircone devient moins évident. Dépasser cette température d'utilisation nécessitera pour les fibres, le développement de technologies de production de fibres à fins diamètres à structure orientée et pour les filaments, un meilleur contrôle à la fois de la largeur des fibrilles de chaque phase mais aussi de leur microstructure. De plus, il serait intéressant d'approfondir les problèmes de ségrégation aux joints de grains afin de mieux comprendre les réactions qui ont lieu et d'affiner les mécanismes de fluage.