



ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES POUR BARRIERE THERMIQUE

Marie-Anne Prevost

► To cite this version:

Marie-Anne Prevost. ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES POUR BARRIERE THERMIQUE. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : 2007PA066495 . tel-00809130

HAL Id: tel-00809130

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00809130>

Submitted on 8 Apr 2013

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.

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS VI –
PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux

Présentée par

Marie-Anne PREVOST

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)

**ETUDE DE NOUVELLES CERAMIQUES
POUR BARRIERE THERMIQUE**

Soutenue le 26 septembre 2007 devant la commission d'examen :

M. Michel QUARTON	UPMC - Paris VI	Président
M. Jean-Yves GUEDOU	SNECMA Villaroche	Examineur
M. Jacques CRAMPON	LSPES - Université de Lille I	Rapporteur
M. Jérôme CHEVALIER	MATEIS - INSA Lyon	Rapporteur
M. Jean-François BAUMARD	CNRS - Sciences Chimiques	Directeur de la thèse
M. Rémy MEVREL	ONERA	Examineur
M. Pascal CHEREAU	DGA	Invité

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué à l'Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales, dans le département Matériaux Métalliques et Procédés dirigé par Monsieur Naka.

Je remercie particulièrement Rémy Mévrel pour avoir encadré ces travaux avec une grande disponibilité et une très grande rigueur. Ces moments partagés m'ont beaucoup apporté.

Je remercie également Jean-François Baumard (CNRS-Sciences Chimiques) d'avoir accepté de diriger cette thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux autres membres du jury :

- M. Michel Quarton de l'Université Paris IV
- M. Jacques Crampon de l'Université de Lille I
- M. Jérôme Chevalier du laboratoire MATEIS de l'INSA Lyon
- M. Jean-Yves Guedou de la SNECMA à Villaroche
- M. Pascal Chereau de la DGA

Je souhaite remercier également toutes les personnes suivantes pour avoir contribué à mener à bien ce projet :

- C. Rio pour les observations en microscopie électronique à balayage, le polissage...et bien d'autres choses encore, le tout accompagné d'énormément de papotages et de soutien, merci...
- O. Lavigne pour ton investissement au quotidien dans mon travail, toutes nos discussions et tous tes très bons conseils, merci...
- J.-M Dorvaux pour tout ce temps passé sur mes calculs mais surtout pour votre soutien, merci...
- D. Boivin pour les mesures d'EBSD et pour ton implication, merci...
- M. Poulain, M. Raffestin, A. Bachelier, A. Denquin, C. Ramusat, F. Popoff et M-H. Vidal-Setif (un petit clin d'œil particulier pour tous ces « moments tennis » passés ensemble !), « les filles » merci tout simplement pour votre présence et votre soutien au quotidien, du côté des garçons, merci à D. Locq, S. Naveos, J.-L Raviart, S. Drawin et P. Josso,
- A. Morel pour la microscopie à force atomique,
- C. Sanchez pour la diffraction des rayons X,
- Du côté du DMSC : M-H. Ritti, pour la dilatométrie et l'AFM, merci pour tout ce temps que tu m'as consacré ; M. Menet et J.-F. Justin, pour vos conseils concernant l'élaboration des céramiques ; B. Passilly pour les indentations et D. Demange pour les nombreuses mesures de diffusivité,
- A Palaiseau : S. Landais pour les dépôts ; J.-L. Lunel pour les pressages isostatiques à chaud et M. Armand pour les analyses chimiques par plasma inductif,
- Enfin, je finis par les doctorants pour tous ces bons moments partagés le plus souvent autour d'un petit café: A.-G Noumet, A. Boyer, S. Mercier, J. Lozat (je vous mets dans les doctorants tous les 2, c'est tout comme !), E. Cavaletti, S. Hamadi, A. Soula et A. Villemiane (bon courage à vous 4, ce n'est plus très long !) et je les garde pour la

fin, mes deux acolytes, K. Chastaing et P-Y. Théry qui m'ont permis de relever la tête un nombre incalculable de fois, merci d'avoir été là, tout simplement !

Enfin, mes derniers remerciements iront aux amis et à ma famille, je crois que je suis formidablement entourée, merci à vous tous :

Jimmy, Will, Sev, Steph et Arno et gmb que nous n'oublions pas...

Nico (énormes mercis et pas seulement pour ces 3 années de thèse...), Mano (le prix Nobel te tend les bras...) et Océane (ma grand-mère par procuration !), Christine (colloc' de choc), Audrey et David, Elod, Magali, Marion et Ben, Sab, Arnaud, Carine, Nadia, Jeanne, Tiff' et Oliv', Jacques, Maud et Juju, Karim, Romain, Fabrice, Raphaëlle, Jess, Romaric...

Maman, je finis presque par toi, si j'en suis là, c'est bien grâce à toi, contrairement à ce que tu en penses...tu vaux largement ce que j'ai fait...

Papa, je l'ai fait pour toi...

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<i>I Les barrières thermiques</i>	2
<i>II Choix de la zircone yttrée</i>	3
<i>III Les limitations de la zircone yttrée</i>	4
<i>IV Autres systèmes envisagés</i>	6
<i>V Notre étude</i>	7
 CHAPITRE I SELECTION D'UN OXYDE.....	 11
<i>I Propriétés attendues d'une céramique pour barrière thermique</i>	12
I.1 Conductivité thermique	
I.2 Dilatation thermique	
I.3 Résistance au frittage	
I.4 Stabilité structurale à haute température	
I.5 Stabilité chimique	
I.6 Compatibilité avec la couche d'alumine	
I.7 Résistance mécanique	
I.8 Procédé de dépôt	
I.9 Bilan	
<i>II Choix d'une famille d'oxydes</i>	21
II.1 Conductivité des dioxydes	
II.2 Zircones binaires ou ternaires	
II.3 Les magnétoplombites	
II.4 Les monazites	
II.5 Les pyrochlores	
II.6 Les perovskites	
II.7 Bilan	
<i>III Choix d'une perovskite - Utilisation de simulation numérique</i>	41
III.1 Potentiels interatomiques dans les oxydes	
III.2 Conductivité thermique et dynamique moléculaire	
III.3 Utilisation du code sur la famille des perovskites	
III.4 Conclusions	
 CHAPITRE II ELABORATION DES CERAMIQUES.....	 61
<i>I Elaboration de céramiques massives</i>	63
I.1 Elaboration par voie solide	
I.2 Elaboration par voie chimique	
I.3 Mise en forme	
I.4 Frittage	
<i>II Obtention de zircone complètement stabilisée à l'yttrine</i>	69
II.1 Elaborations complètes	
II.2 Elaborations à partir de poudres pré alliées	

III Obtention de perovskite	78
III.1 Généralités sur l'élaboration de la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$	
III.2 Elaborations dérivées du mode d'élaboration de la zirconne	
III.3 Elaborations adaptées	
III.4 Matériaux Transtech	
III.5 Conclusions	
 CHAPITRE III DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES.....	99
I Conductivité thermique des solides	101
I.1 Généralités	
I.2 Conductivité thermique des oxydes	
I.2.1 Généralités	
I.2.2 Diffusion des phonons	
I.2.3 Approche théorique	
II Détermination expérimentale de la conductivité thermique	105
II.1 Mesures de la diffusivité thermique par la méthode flash en face arrière	
II.1.1 Principe de la méthode flash en face arrière	
II.1.2 Diffusivité thermique des céramiques	
II.2 Mesures de la masse volumique des céramiques par porosimétrie à l'eau	
II.3 Chaleur spécifique des céramiques	
II.4 Correction de porosité	
II.5 Conductivité thermique des céramiques	
III Détermination expérimentale de la dilatation thermique	117
III.1 Principe de la mesure par dilatométrie	
III.2 Résultats sur le matériau étalon – Validation de la correction due au support	
III.3 Mesures de dilatation thermique des céramiques	
IV Comparaison résultats expérimentaux / simulation numérique	124
IV.1 Coefficient de dilatation thermique	
IV.2 Conductivité thermique	
IV.3 Conclusions	
 CHAPITRE IV ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE.....	131
I Gravage thermique	133
I.1 Les surfaces	
I.1.1 Description d'une surface	
I.1.2 Morphologie de la surface d'un solide	
I.2 Equations d'Herring et de Mullins	
I.2.1 Relation d'Herring	
I.2.2 Théorie de Mullins	
I.3 Applications des équations de Mullins	
I.3.1 Sillons périodiques	
I.3.2 Sillon intergranulaire	
I.4 Actions simultanées	
I.5 Profils asymétriques	
I.5.1 Anisotropie de l'énergie de surface	
I.5.2 Joint de grain vertical	
I.6 Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle	
I.7 Diffusion dans les zircons	

II Mise en place d'un suivi de joints de grains par AFM/EBSD	154
II.1 Généralités sur l'AFM et l'EBSD	
II.1.1 AFM	
II.1.2 EBSD	
II.2 Procédures expérimentales	
II.2.1 Préparation des échantillons	
II.2.2 Repérage	
II.2.3 Suivi	
II.3 Exploitations des cartographies EBSD	
II.4 Exploitations des profils de joints de grains obtenus par AFM	
III Résultats sur la zircone yttrée	167
III.1 Traitements thermiques à 1100°C	
III.1.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
III.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
III.2 Traitements thermiques à 1200°C	
III.3 Traitements thermiques à 1400°C	
III.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
III.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
III.4 Bilan	
IV Etude de la perovskite BMT	182
IV.1 Traitements thermiques à 1100°C	
IV.1.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
IV.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
IV.2 Traitements thermiques à 1200°C	
IV.3 Traitements thermiques à 1400°C	
IV.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain	
IV.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains	
IV.3.3 Observations au microscope électronique à balayage	
IV.4 Conclusions	
CONCLUSION	197
ANNEXE I CALCULS NUMERIQUES DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE.....	201
I THERMACALC	202
II Paramètres décrivant les structures	202
III Validation de la version modifiée	204
IV Influence du potentiel interatomique	207
ANNEXE II METHODES D'ELABORATION.....	209
I Attrition – Séchage	210
II Traitement thermique	211
III Pressages	211
ANNEXE III METHODES D'OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES...	213

Table des matières

<i>I Diffraction des rayons X</i>	214
<i>II Microscopie électronique à balayage – Analyse EDX</i>	214
<i>III Porosimétrie à l'eau</i>	214
<i>IV Analyse chimique par ICP</i>	216

ANNEXE IV DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE

THERMIQUE.....	217
-----------------------	------------

<i>I Principe de la mesure par méthode flash laser</i>	218
<i>II Mesure de la diffusivité thermique</i>	220
<i>III Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité</i>	228

ANNEXE V DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DILATATION

THERMIQUE.....	233
-----------------------	------------

<i>I Principe de fonctionnement</i>	234
<i>II Dépouillements des résultats</i>	235



INTRODUCTION



Pour améliorer les performances des moteurs aéronautiques, des progrès ont été réalisés sur le plan technique et sur les aspects de fiabilité et de maintenance. Cette évolution se traduit sur le plan technique par des températures d'entrée de turbine plus élevées, par une sophistication des circuits de refroidissement des aubes et par une amélioration des propriétés des superalliages. Cependant les gains futurs en performance que l'on peut espérer avec ces alliages à base de nickel sont limités (leur utilisation reste restreinte à des températures de surface voisines de 1100°C) et de plus en plus coûteux. Les efforts se concentrent donc, en ce qui concerne les parties les plus chaudes du moteur (aubes de turbine, chambres de combustion) sur des revêtements protecteurs à haute température : les barrières thermiques.

Les barrières thermiques constituent la génération la plus récente des revêtements protecteurs pour aubes des étages chauds des turbines et représentent le seul moyen d'en augmenter significativement les performances. La capacité d'isolation thermique de la couche céramique constituant les barrières thermiques est une propriété fondamentale pour améliorer les performances des turbines¹. L'optimisation des propriétés d'isolation thermique de la barrière thermique est aujourd'hui un enjeu technologique et économique primordial pour les motoristes.

Cette étude a pour objectif d'étudier de nouvelles céramiques isolantes thermiquement pouvant fonctionner à plus haute température que les systèmes actuellement utilisés, qui sont à base de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Elle se situe dans la suite logique des travaux menés depuis plusieurs années à l'ONERA sur la recherche de nouvelles compositions de céramiques. Un premier travail sur la conductivité thermique de ces céramiques a été effectué dans le cadre du projet européen HITS (1997-2002) sur des dépôts de systèmes binaires à base de zircone. Puis, deux études ont été menées : l'une expérimentale, dans le cadre de la thèse de B. Leclercq² sur la conductivité thermique de systèmes binaires et ternaires à base de zircone ; l'autre, dans le cadre de la thèse de M. Fèvre³ sur la simulation par dynamique moléculaire de la conductivité thermique d'oxydes. En parallèle, il faut mentionner que l'ONERA a été engagé dans le programme Hipercoat (2000-2005) qui associe des équipes européennes et américaines et qui vise à comprendre plusieurs aspects des barrières thermiques : conductivité thermique, stabilité structurale, endommagements, oxydation... Enfin, l'Onera est actuellement engagé dans un projet européen, TBC+ (2001-2007) afin d'étudier la stabilité en température de différents oxydes envisagés pour l'application barrière thermique.

Dans le présent travail, il s'agit d'étudier de nouveaux systèmes céramiques qui doivent pouvoir fonctionner à plus haute température que les systèmes envisagés précédemment. En particulier, nous avons cherché dans cette étude une meilleure compréhension des évolutions de structure à haute température (morphologie poreuse, transformations de phase) et des propriétés thermophysiques d'oxydes réfractaires, en s'inspirant du travail de thèse d'A. Azzopardi⁴, de façon à pouvoir définir à terme de nouvelles couches céramiques de barrières thermiques plus performantes.

I	<i>Les barrières thermiques.....</i>	2
II	<i>Choix de la zircone yttrée.....</i>	3
III	<i>Les limitations de la zircone yttrée.....</i>	5
IV	<i>Autres systèmes envisagés.....</i>	6
V	<i>Notre étude.....</i>	7

I Les barrières thermiques

Pour améliorer les performances des turbines aéronautiques, la voie récente choisie par les motoristes est donc l'utilisation de barrières thermiques sur les aubages. Ce sont des revêtements multicouches destinés à isoler des gaz chauds le superalliage à base de nickel. Ils sont constitués d'une couche céramique poreuse d'environ 200 μm d'épaisseur déposée sur une couche de liaison métallique dite « de liaison », elle-même déposée sur le superalliage (**Figure 1**).

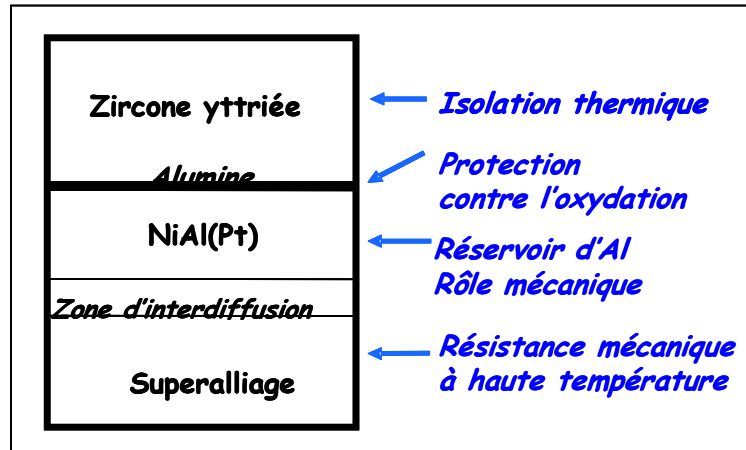


Figure 1 : Barrière thermique : système multicouches

La couche de liaison est un alliage aluminoforme (aluminium de nickel ou MCrAlY avec $\text{M}=\text{Ni}$ et/ou Co) qui joue un rôle d'adaptation mécanique entre le superalliage et la céramique et protège également le superalliage de l'oxydation par formation en service d'une couche d'alumine à l'interface céramique/ couche de liaison.

Actuellement, la couche céramique est composée de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine ($\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ entre 6 et 8 %massique soit entre 7 et 9 %molaire de $\text{YO}_{1,5}$, notée YPSZ). Elle permet un gradient de température de l'ordre de 0.5 K/ μm sur les aubes mobiles. La surface du superalliage reste ainsi maintenue à une température nettement inférieure à celle de son environnement gazeux. Cette couche céramique est déposée soit par projection plasma (cas des chambres de combustion) soit par EBPVD (Electron Beam Physical Vapor Deposition) (cas des aubes mobiles).

Les gains engendrés par un abaissement de la conductivité thermique ont été évalués dans le cas d'une application sur une aube fixe de turbine haute pression de moteur aéronautique⁵. La **Figure 2** montre que, si l'on prend comme référence l'aube non revêtue, l'application d'une barrière thermique de 200 μm d'épaisseur, de conductivité thermique $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (cas d'une zircone yttrée obtenue par évaporation) permet d'abaisser la température du métal de 50°C. Pour un revêtement de conductivité thermique $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (cas d'une zircone yttrée projetée plasma), le gain est encore plus grand. Il est à remarquer que la température en surface de la couche céramique peut, dans ce cas, dépasser 1250°C.

D'un autre côté, si la température du métal est maintenue, la température des gaz peut être augmentée, contribuant à accroître le rendement du moteur, tout en maintenant les potentialités du superalliage. La durée de vie des pièces peut ainsi être prolongée pour des conditions de fonctionnement conservées. Le gain de durée de vie en fluage-fatigue est de l'ordre de plus de 300% (sur le bord d'attaque d'une aube fixe d'étage haute pression).

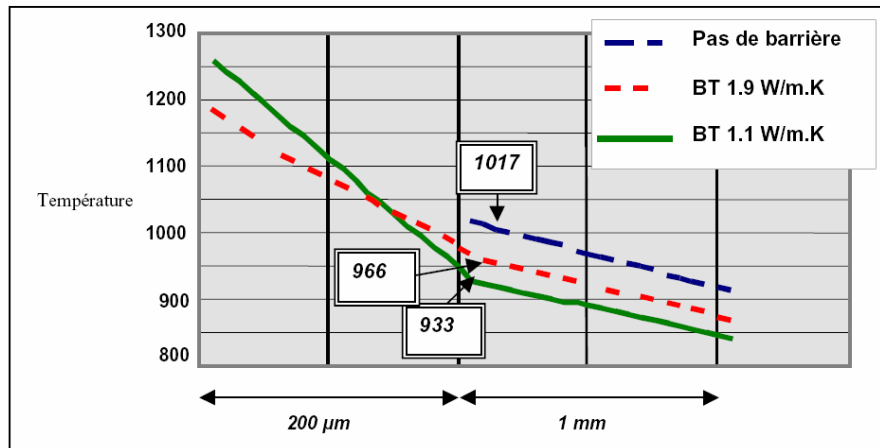


Figure 2 : Profils de température calculés dans les parois d'une aube, au bord d'attaque⁵

II Choix de la zircone yttrée

La zircone présente un ensemble de propriétés qui la rendent particulièrement intéressante pour l'application des barrières thermiques. Ces propriétés sont les suivantes: inertie chimique, coefficient de dilatation élevé pour une céramique ($10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), pas trop éloigné de celui des superalliages ($14\text{-}16 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique faible lorsqu'elle est stabilisée (de l'ordre de $2 \text{ à } 3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ sous forme dense). Elle est thermodynamiquement stable vis-à-vis de l'alumine et elle possède une bonne résistance à l'érosion. Enfin, la zircone yttrée est facilement déposable par projection plasma et par EBPVD (pressions de vapeur de ZrO_2 et Y_2O_3 comparables).

La zircone pure présente trois formes cristallographiques: monoclinique (m) depuis les basses températures jusqu'à environ 1170°C , quadratique (t) entre 1170°C et 2370°C , puis cubique (c) jusqu'au point de fusion vers 2710°C .

La transformation de phase, vers 1170°C , entre la forme monoclinique, stable à basse température, et la phase quadratique s'accompagne d'une diminution de volume de l'ordre de 4%. Cette variation est supérieure à la déformation maximale à la rupture du matériau et provoque donc une fragmentation du matériau lors de cyclages thermiques. Pour éviter cette transition, on ajoute des stabilisants à la zircone sous forme d'oxydes.

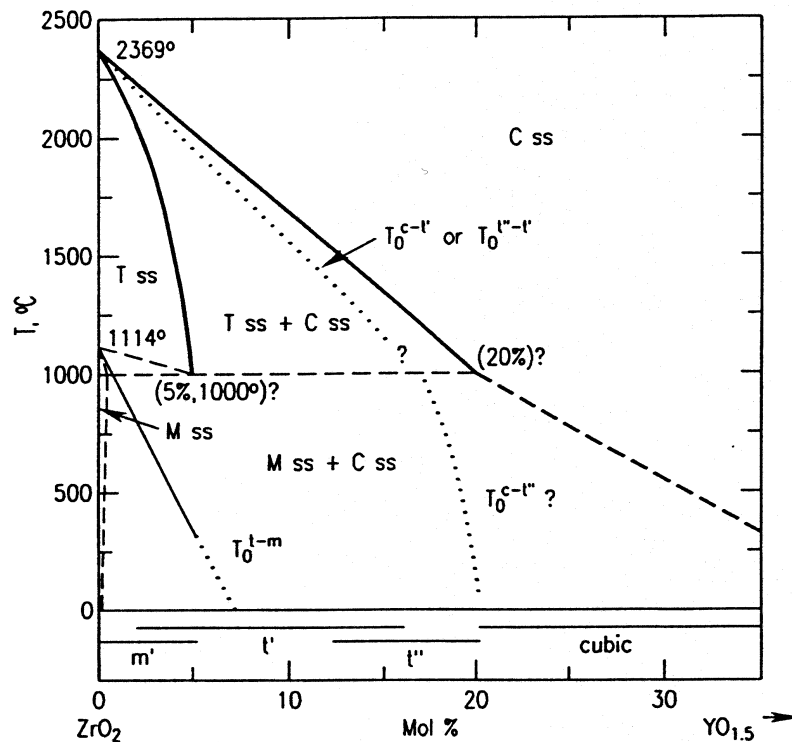


Figure 3 : Diagramme de phase de la zircone yttrée⁶

Les premiers systèmes envisagés pour les barrières thermiques sur aubes à la fin des années 70⁷ étaient constitués de zircone stabilisée (complètement ou partiellement) par MgO ou CaO. Ces deux systèmes ne peuvent être utilisés que jusqu'à 950°C ; au-delà, le matériau est déstabilisé par une décomposition eutectoïde. Au contraire, pour ce qui est de la zircone alliée avec YO_{1.5}, la température de palier eutectoïde est très basse (de l'ordre de 500°C) et la décomposition n'a pas lieu. C'est pourquoi le choix s'est porté sur le système ZrO₂-YO_{1.5}⁸.

Le diagramme de phase ZrO₂-YO_{1.5} (Figure 3) montre qu'une phase quadratique peut être retenue à température ambiante pour des teneurs en yttrine supérieures à 5% molaire en YO_{1.5}. Cette phase métastable t' se distingue de la phase quadratique t par une teneur en yttrine nettement supérieure à la limite de la solubilité dans t (5% molaire de YO_{1.5} à 1100°C). Elle est dite non transformable car elle ne donne pas de phase monoclinique au refroidissement.

La zircone partiellement stabilisée (qui correspond à une structure quadratique métastable t' ne se transformant que lentement dans le domaine biphasé quadratique + cubique) est préférée à la zircone complètement stabilisée dont on pourrait penser qu'elle serait plus intéressante (plus faible conductivité, meilleure stabilité structurale à haute température). En fait, les expériences de cyclage thermique montrent que les couches de zircone complètement stabilisée (YFSZ), pour lesquelles la rupture est brutale, ont des durées de vie nettement inférieures à celles de couches en zircone partiellement stabilisée (YPSZ), pour lesquelles la dégradation est progressive^{9,10}. L'explication proposée par Evans est liée à la ténacité des constituants : la ténacité de la YPSZ est significativement plus importante que celle de la YFSZ. Après cyclage thermique, une certaine énergie est emmagasinée dans la couche céramique. Dans la YPSZ, cette énergie peut être relâchée par fissuration interfaciale ; en revanche pour la YFSZ, une fissuration peut survenir dans la céramique^{11,12}.

III Les limitations de la zircone yttrée

La température maximale en surface dans des conditions de fonctionnement de turbines aéronautiques est de l'ordre de 1200°C. Au-delà, les revêtements de YPSZ subissent des transformations de phase et leur structure poreuse évolue, avec pour conséquence une altération des propriétés mécaniques et thermiques du système.

Le système actuellement utilisé correspond à une phase quadratique métastable t' à l'état brut de dépôt (que ce soit par projection ou par évaporation) (**Figure 3**). Cette phase est dite non transformable car elle peut être cyclée thermiquement sans que la transformation $t \rightarrow m$ survienne. Ceci vient du fait que la température de transformation ($T_0(t/m)$) est inférieure à la température ambiante. Cependant, lors de maintiens au-dessus de 1100°C, cette phase se transforme progressivement, par diffusion, en un mélange de phase quadratique (pauvre en Y) et cubique (riche en Y) en accord avec le diagramme de phases. On considère en général que la présence de phase t est néfaste car elle peut se transformer au refroidissement en phase monoclinique et la transformation s'accompagne d'une variation de volume importante qui peut entraîner la ruine du matériau.

Une autre cause de dégradation de ces systèmes est le frittage à haute température de la couche céramique poreuse en YPSZ qui entraîne une augmentation de son module de Young, ce qui a pour effet d'augmenter l'énergie élastique emmagasinée lors de cyclages thermiques et se révèle néfaste pour l'intégrité du système.

De plus, ce phénomène de frittage modifie la distribution de la porosité, avec pour conséquences possibles une élévation de la conductivité thermique, comme l'illustre la **Figure 4**, facteur néfaste pour les propriétés isolantes de la barrière.

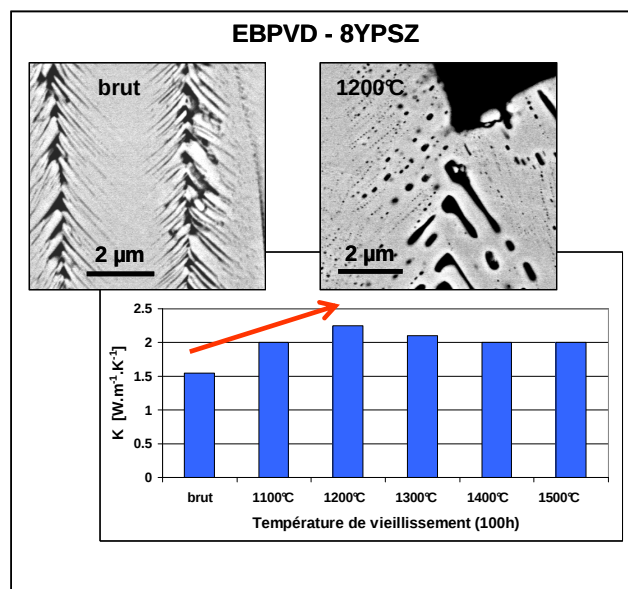


Figure 4 : Evolution avec la température de la conductivité thermique de zircone partiellement stabilisée à l'yttrine (8% molaire d' $YO_{1.5}$)⁴.

La structure poreuse initiale des dépôts EBPVD permet d'avoir une conductivité thermique très faible. Elle peut être décrite par des colonnes (à têtes pyramidales, faiblement poreuses, perpendiculaires à l'interface et séparées par des pores cylindriques) comportant des barbules à leurs extrémités

séparées par des pores lamellaires. Ce sont en particulier ces pores interbarbules en périphérie des colonnes qui sont responsables de la faible conductivité des dépôts en formant des résistances thermiques efficaces. Les travaux d'A. Azzopardi⁴ ont montré que, dès les faibles températures (1100°C), on pouvait observer un lissage des têtes de colonnes et un frittage des barbules. Ce frittage se caractérise par l'apparition de lignes de pores sphériques en bord de colonne qui élimine la résistance thermique due aux pores interbarbules. Ces phénomènes engendrent donc une augmentation de la conductivité thermique et ils sont associés à des mécanismes de diffusion de surface comme l'ont montré Lughy et al.¹³ et Flores Renteria et al.¹⁴. Ces derniers ont utilisé le modèle théorique de frittage de Kingery¹⁵ pour déterminer le mécanisme de diffusion gouvernant les changements de morphologie de dépôts EBPVD de zircone yttrée. Entre 900 et 1100°C, la diffusion de surface est en effet le mécanisme opérant. Elle est mise en jeu pour minimiser l'énergie de surface et elle engendre la création et la croissance de ponts, c'est-à-dire de contacts entre les barbules. Pour éviter l'augmentation de la conductivité thermique à haute température, il faudrait donc pouvoir limiter la diffusion de surface dans la couche céramique ou envisager une céramique avec une diffusion de surface plus lente, afin de maintenir la morphologie des barbules.

IV Autres systèmes envisagés

Deux démarches sont actuellement mises en œuvre :

- l'amélioration du matériau de base zircone yttrée en effectuant un co-dopage ;
- l'investigation de nouveaux matériaux, notamment des pyrochlores à base de zircone, des magnétoplombites ou des perovskites.

• En ce qui concerne les matériaux à base de zircone, la tendance majeure pour réduire et/ou stabiliser la conductivité thermique est de coupler l'oxyde de zirconium ZrO_2 avec des oxydes de terres rares. Le diagramme de phase $ZrO_2 - RE_{1.5}$ est très similaire à celui $ZrO_2 - YO_{1.5}$ (Figure 5). La conductivité thermique semble diminuer avec l'augmentation du rayon des cations entre le Er et le La¹⁶.

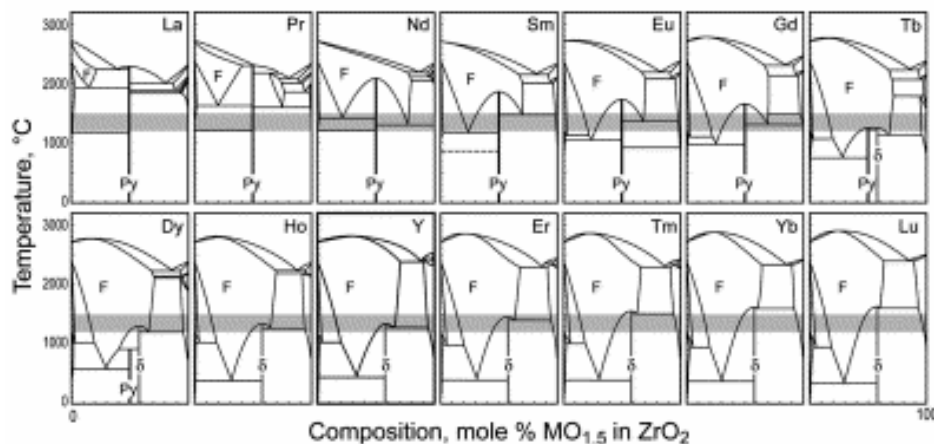


Figure 5 : Diagrammes de phase calculés pour les systèmes binaires $ZrO_2-RE_{1.5}$ ¹⁷. Le diagramme $ZrO_2-YO_{1.5}$ est inclus pour comparaison. Py : $RE_2Zr_2O_7$ et δ : $RE_4Zr_3O_{12}$

Deux groupes importants d'oxydes de basse conductivité ont ainsi émergé, l'un basé sur le co-dopage de la zircone yttrée avec une ou plusieurs terres rares^{18,19,20,21} et l'autre basé sur les zirconates type-pyrochlore ($M_2Zr_2O_7$)^{22,23,24,25} (Figure 6). Des conductivités thermiques comprises entre 1,1 et 1,7

W/m/K entre 700 et 1200°C ont été mentionnées pour des composés à base de Gd, Eu, Sm, Nd et La^{23,24,26,27,28,29}.

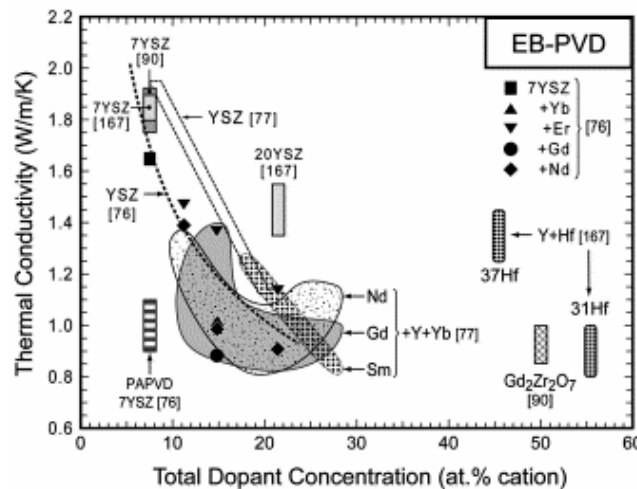


Figure 6 : Comparaison des valeurs de conductivité thermique mentionnées dans la littérature pour des matériaux à base de zircone³⁰

- L'autre axe de recherche concerne l'investigation de nouveaux matériaux (non à base de zircone). Les pyrochlores $A_2B_2O_7$ constituent une famille d'oxydes envisagée, la monazite $LaPO_4$, ou encore la magnétoplombite $LaAl_{11}O_{19}$ ont été également des compositions envisagées. Nous reviendrons sur toutes ces investigations plus en détail dans le premier chapitre.

V Notre étude

Comme l'a souligné Clarke³¹ récemment, il y a trois difficultés majeures dans la recherche de nouvelles compositions :

- Tout d'abord, il faut sélectionner des oxydes qui ont potentiellement une faible conductivité thermique. Or, il existe des milliers d'oxydes comportant trois cations et encore plus nombreux sont ceux ayant plus de trois composants et il est rare que la conductivité thermique de ces oxydes soit disponible.
- Ensuite, il est très difficile voire impossible de prévoir la compatibilité thermodynamique avec l'alumine sans passer par un stade expérimental long et coûteux.
- Enfin, la troisième difficulté est de parvenir à stabiliser la porosité interne dans les dépôts. Cette porosité abaisse en effet significativement la conductivité thermique par rapport à la conductivité thermique de la céramique dense, mais l'évolution de cette porosité lors de maintiens à haute température a pour conséquence de l'augmenter.

Dans beaucoup de travaux, l'accent est mis seulement sur la première difficulté, c'est-à-dire comment trouver une céramique ayant une faible conductivité thermique. Dans le présent travail, on s'efforce de prendre en compte l'ensemble des critères, dans la mesure du possible, avec un accent mis sur la résistance au frittage qui est une limite du système classique.

Le premier chapitre de ce manuscrit est consacré à la sélection d'un nouvel oxyde pour l'application barrière thermique. Cette sélection s'est faite en actualisant des données bibliographiques concernant les propriétés que doivent présenter les céramiques candidates pour une application barrière thermique : faible conductivité thermique, coefficient de dilatation élevé, résistance au frittage, stabilité structurale à haute température, stabilité chimique vis-à-vis de l'oxygène et de phases éventuellement

corrosives, compatibilité avec la couche d'alumine, résistance vis-à-vis de l'érosion ou de l'impact, compatibilité avec un procédé de dépôt. Un bilan a été dressé à partir de considérations physiques et de résultats expérimentaux publiés ou obtenus précédemment à l'Onera.

Cette synthèse bibliographique a conduit à la sélection d'une famille d'oxyde : les perovskites.

Ensuite, pour faire un choix parmi les différentes perovskites, des calculs par dynamique moléculaire ont été engagés pour sonder leur conductivité thermique en fonction de la température. Pour ce faire, il a été fait usage d'un logiciel développé par M. Fèvre³. Le calcul des conductivités thermiques s'effectue par dynamique moléculaire, en se basant sur la loi de Fourier et la conservation de l'énergie d'un système.

Les différents calculs effectués ont permis la sélection d'une composition particulière, la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT).

Le deuxième chapitre concerne l'élaboration de cet oxyde sous forme dense, ainsi que de zircons yttrisés pour constituer des références. La méthode d'élaboration employée est une voie en phase solide développée par B. Leclercq² qui a permis d'élaborer facilement des zircons yttrisés. Cette même méthode a été utilisée pour élaborer la perovskite choisie, le BMT, en adaptant les étapes de l'élaboration. Ces élaborations ont posé des problèmes, notamment de densification et de composition et ont dû être largement adaptées. Après optimisation du protocole d'élaboration, nous obtenons des matériaux denses avec une porosité de l'ordre de 2 à 3% et de phase ordonnée hexagonale attendue à haute température. Ces échantillons sont exploitables pour étudier les propriétés thermophysiques de cette perovskite.

Le troisième chapitre présente l'étude des propriétés thermiques, conductivité et dilatation thermique des céramiques denses obtenues.

La conductivité thermique a été déterminée à partir des mesures de diffusivité thermique (par méthode flash laser) de la température ambiante à 1400°C et de masse volumique (par porosimétrie à l'eau).

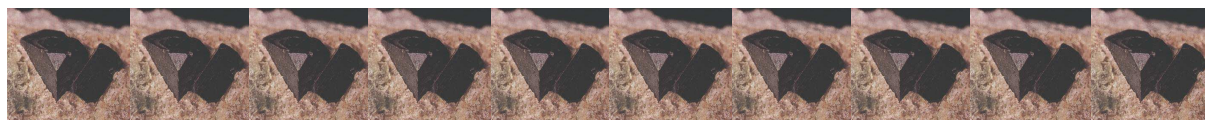
Le coefficient de dilatation thermique a été obtenu par des mesures dilatométriques de la température ambiante à 1400°C.

Pour finir, ces résultats expérimentaux ont été confrontés aux données obtenues grâce aux calculs de dynamique moléculaire.

Enfin, **le dernier chapitre** du manuscrit s'intéresse spécifiquement à la diffusion de surface opérant dans nos oxydes. Pour ce faire, il a été mis en place une expérience de gravage aux joints de grains. Il s'est agi de suivre l'évolution des joints de grains de nos matériaux au cours de traitements thermiques de plus en plus longs. Ces suivis ont été effectués par microscopie à force atomique (AFM) couplée à l'EBSD (electron back scattering diffraction). Les évolutions des profils des joints de grains obtenues ont été confrontées à une théorie proposée par Mullins dans les années 50 permettant de déduire les coefficients de diffusion des matériaux.

-
- ¹ V. Arnault, R. Mévrel, S. Alpérine, Y. Jaslier, « Thermal barrier coatings for aircraft turbine airfoils : thermal challenge and materials », *La revue de Métallurgie-Science et Génie des Matériaux*, pp. 587-597 (1999)
- ² B. Leclercq, « Etudes de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone-relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », Thèse de l'Université de Paris-VI (2002)
- ³ M. Fèvre, « Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques », Thèse de l'Université de Paris-XI (2003)
- ⁴ A. Azzopardi, « Etude de l'évolution microstructurale de revêtements céramiques en fonction de la température et en relation avec leur composition ; incidence sur la conductivité thermique », Thèse de l'Université de Paris-VI (2004)
- ⁵ S. Alpérine, M. Derrien, Y. Jaslier, R. Mévrel, "Thermal Barrier Coatings : the Thermal Conductivity challenge", AGARD – SMP 85th Meeting, Aalborg , Denmark, TBC Workshop (15-16 October 1997)
- ⁶ H. G. Scott, "Phase relationships in the zirconia-yttria system", *J. Mat. Sci.*, Vol. 10, pp. 1527-1535 (1975)
- ⁷ S. Stecura, "Two layer thermal barrier coating for turbine airfoils", NASA TM W-3425 (1976)
- ⁸ R. A. Miller, "Thermal barrier coatings- History and directions", Thermal Barrier Coating Workshop, NASA CP3312, 17-34 (1995)
- ⁹ S. Stecura, "Effects of Compositional Changes on the Performance of a Thermal Barrier Coating System", NASA TM-78976 (1978)
- ¹⁰ S. Stecura, "Optimization of NiCrAl :ZrO₂-Y₂O₃ Thermal Barrier System", NASA TM-86905 (1985)
- ¹¹ A. G. Evans, Hipercoat/Murti Workshop, UCSB (11-16 janv. 2005)
- ¹² C. Mercer, J. R. Williams, D. R. Clarke, A. G. Evans, "On a ferroelastic mechanism governing the toughness of metastable tetragonal-prime (t') yttria-stabilized zirconia", *Proc. Roy. Soc.*, Vol. 463, n°2081, pp. 1393-1408 (2007)
- ¹³ V. Lughi, V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, " Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering*, A368, pp. 212-221 (2004)
- ¹⁴ A. Flores Renteria et B. Saruhan, « Effect of ageing on microstructure changes in EB-PVD manufactured standard PYSZ top coat of thermal barrier coatings », *Journal of the European Ceramic Society*, 26, pp. 2249-2255 (2006)
- ¹⁵ W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, "Introduction to ceramics" (2nd Edition), John Wiley and Sons, New York, p.1017 (1976)
- ¹⁶ B. Leclercq et R. Mévrel, "Thermal conductivity of zirconia-based ceramics for thermal barrier coatings", in 10th international ceramics congress (CIMTEC) (Juillet 2002)
- ¹⁷ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Chemical potential diagrams for rare earth-transition metal-oxygen systems: I, Ln-V-O, Ln-Mn-O systems", *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, pp. 649-58 (1990)
- ¹⁸ J. R. Nicholls., K. J. Lawson, A. Johnstone, D. S. Rickerby, "Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs", *Surf. Coat. Technol.*, 151-152, pp. 383-91 (2002)
- ¹⁹ D. Zhu, R. A. Miller, "Thermal conductivity and sintering behaviour of advanced thermal barrier coatings", *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 23, pp. 457-68 (2002)
- ²⁰ D. Zhu, Y. L. Chen., R. A. Miller, "Defect clustering and nano-phase structure characterization of multi-component rare earth oxide doped zirconia-yttria thermal barrier coatings", NASA TM-2004-214480

-
- ²¹ J. D. Rigney, R. Darolia, « Yttria-stabilized zirconia with reduced thermal conductivity », US patent, US 6, 586,115 B2 (2003)
- ²² M. J. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », European Patent Application, EP 0 992 603 A1 (2000)
- ²³ R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, “Zirconates as new materials for thermal barrier coatings”, J. Am. Ceram. Soc., 8, pp. 2023-8 (2000)
- ²⁴ J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, « Low thermal conductivity rare-earth zirconates for potential thermal barrier coating applications », J. Am. Ceram. Soc., 85, pp. 3031-5 (2002)
- ²⁵ M. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », US Patent Application, 20030049470 A1 (2003)
- ²⁶ G. Suresh, G. Sreenivasan, M. V. Krishnaiah, P. S. Murti, “Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of gadolinium and lanthanum”, J. Nucl. Mater., 249, pp. 259-61 (1997)
- ²⁷ G. Suresh, G. Sreenivasan, M. V. Krishnaiah, P. S. Murti, “Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium”, Journal of Alloys and Compounds, 269, L9-L12 (1998)
- ²⁸ M. Maloney, « Thermal barrier coating systems and materials », US Patent, 6,177,200 (2001)
- ²⁹ H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver, “Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of the lanthanum rare-earth element zirconate system”, J. Am. Ceram. Soc., 86, pp. 1338-44 (2003)
- ³⁰ C. G. Levi, « Emerging materials and processes for thermal barrier systems », Current Opinion in Solid State and Materials Science, 8, pp. 77-91 (2004)
- ³¹ D. R. Clarke, “Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings”, Surf. Coat. Technol., 163-164, pp. 67-74 (2003)



CHAPITRE I

SELECTION D'UN OXYDE

Ce premier chapitre est consacré à la sélection d'un nouvel oxyde pour l'application barrière thermique.

Dans un premier temps, les propriétés que doivent présenter les céramiques candidates pour une application barrière thermique sont présentées.

Ensuite, à partir de considérations physiques et de résultats expérimentaux, un bilan des nouvelles familles d'oxydes envisageables est dressé. Une famille en particulier est sélectionnée : les perovskites.

Enfin, pour faire un choix parmi les différentes perovskites, des calculs par dynamique moléculaire ont été engagés pour sonder leurs conductivités thermiques en fonction de la température. Ces calculs ont permis la sélection d'une composition particulière, la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT).

I	Propriétés attendues d'une céramique pour barrière thermique.....	12
I.1	Conductivité thermique	12
I.2	Dilatation thermique	14
I.3	Résistance au frittage	15
I.4	Stabilité structurale à haute température	15
I.5	Stabilité chimique	16
I.6	Compatibilité avec la couche d'alumine.....	16
I.7	Résistance mécanique	17
I.8	Procédé de dépôt.....	17
I.9	Bilan.....	20
II	Choix d'une famille d'oxydes	21
II.1	Conductivité des dioxydes	21
II.2	Zircones binaires ou ternaires	24
II.3	Les magnétoplombites	25
II.4	Les monazites.....	27
II.5	Les pyrochlores.....	28
II.6	Les perovskites.....	33
II.7	Bilan.....	39
III	Choix d'une perovskite - Utilisation de simulation numérique.....	41
III.1	Potentiels interatomiques dans les oxydes.....	41
III.2	Conductivité thermique et dynamique moléculaire	42
III.3	Utilisation du code sur la famille des perovskites	45
III.4	Conclusions	54

I Propriétés attendues d'une céramique pour barrière thermique

Le besoin industriel de matériaux céramiques pour barrières thermiques hautes températures se traduit par une recherche de nouveaux matériaux céramiques, tant aux USA qu'en Europe. Il s'agit d'une problématique complexe car les propriétés à prendre en compte sont multiples et ne se traduisent pas aisément en termes de matériaux ou de procédés. En effet, une couche céramique pour barrière thermique doit remplir un certain nombre de critères :

- Elle doit être inerte vis-à-vis de l'environnement oxydant des gaz de combustion. Un oxyde est le mieux à même de remplir cette condition.
- Elle doit être stable à haute température (température de surface visée jusqu'à 1500°C localement), ne pas présenter de transformation de phases s'accompagnant de variation de volume et ne pas fritter de telle sorte que la structure poreuse de la couche soit préservée.
- Sa conductivité thermique doit être la plus faible possible à haute température. Si l'on excepte les verres, qui ne seraient pas stables à très haute température, la conductivité thermique minimale des oxydes est de l'ordre de $1,5 \text{ W.K}^{-1}\text{m}^{-1}$ [1]
- Son coefficient de dilatation thermique doit être élevé pour se rapprocher de celui du substrat (de l'ordre de $14.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) pour minimiser les contraintes d'origine thermique qui sont la cause principale de dégradation de ces systèmes.
- Elle doit être résistante vis-à-vis de l'érosion² et de dépôts de type CMAS (dépôts d'oxydes de Ca, Mg, Al, Si)³.
- Elle doit être déposable sous forme de couche épaisse (de l'ordre de 150 à 200 μm) poreuse.
- Elle doit être compatible avec l'alumine sous-jacente (pas de réaction).
- Enfin, peuvent s'ajouter des conditions liées à la propriété intellectuelle, à la disponibilité, à la sécurité et à l'environnement.

Dans ce premier chapitre, nous explicitons, à l'aide de considérations physiques ou de résultats expérimentaux (publiés pour certains, obtenus par l'ONERA pour d'autres) chacune de ces propriétés afin ensuite de dresser un bilan des familles d'oxydes potentiellement intéressantes.

I.1 Conductivité thermique

Dans les oxydes, le transfert de chaleur est dû essentiellement à des vibrations de réseau (conduction phononique). Il peut y avoir une contribution radiative à haute température.

La recherche de nouveaux oxydes pour l'application barrière thermique a tout d'abord commencé par l'étude de systèmes ayant une faible conductivité thermique à haute température.

Ce travail avait déjà été envisagé par Kingery et al.⁴ dans les années 50. Ils ont regardé la dépendance de la conductivité thermique de différents oxydes en fonction de la température. Ils montrèrent que la conductivité thermique de la plupart des oxydes décroît en $1/T$ (**Figure 1**), venant du fait que la conductivité thermique est contrôlée par des interactions entre phonons (notions développées plus en détails dans le chapitre III).

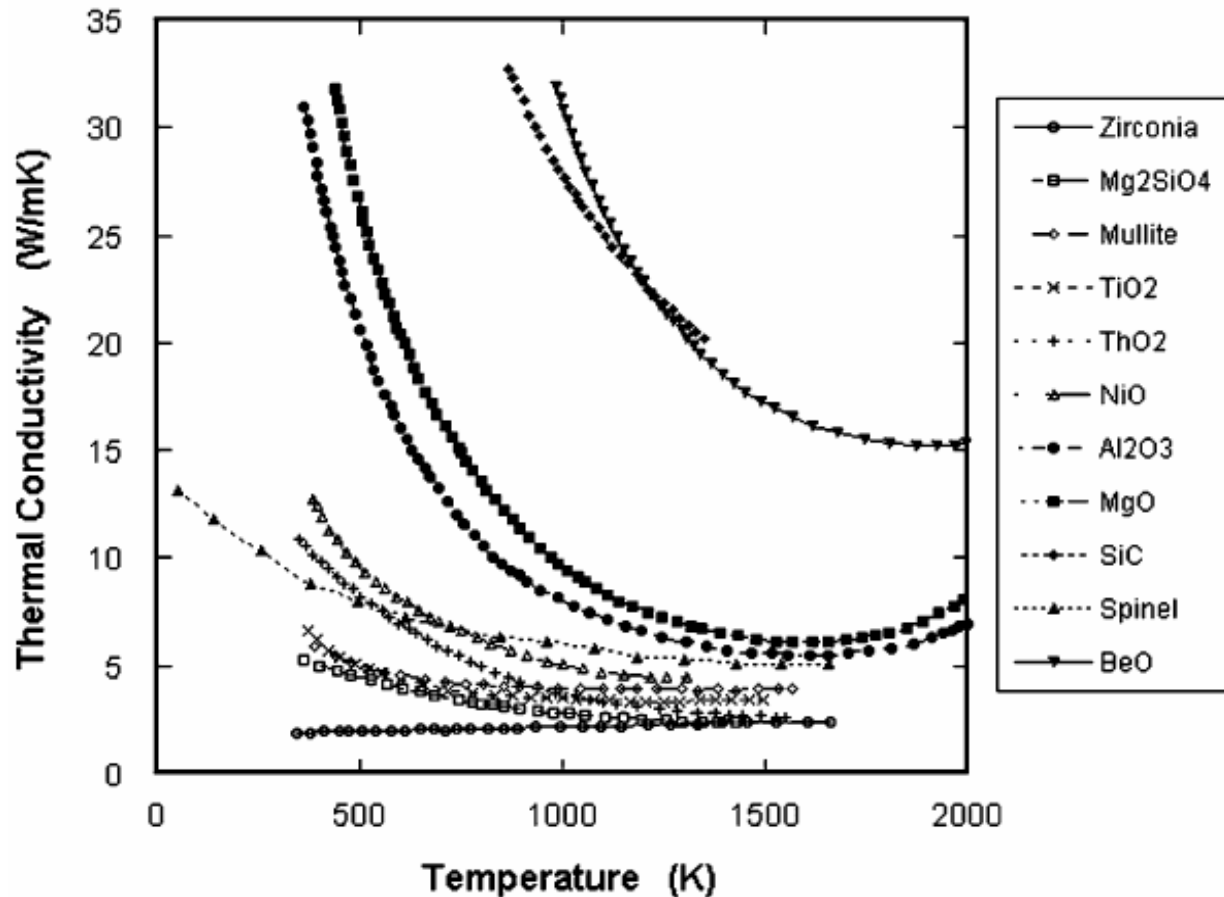


Figure 1 : Dépendance en température de la conductivité thermique de différents oxydes polycristallins⁴

A haute température, la conductivité thermique forme un plateau, elle devient quasi indépendante de la température. Pour sélectionner un oxyde ayant une basse conductivité à haute température, il faut considérer les propriétés du matériau qui déterminent la valeur de ce plateau (que l'on note souvent $K_{\min}$ pour conductivité thermique minimale) et la température à laquelle ce plateau commence à se former. Notamment, la décroissance en $1/T$ de la conductivité et la valeur de $K_{\min}$, dépendent fortement de la concentration de défauts ponctuels au sein du matériau.

Clarke⁵ a développé un modèle menant à l'expression de la conductivité thermique minimale suivante (notons que cette approche ne fait pas référence au désordre ou aux défauts ponctuels) :

$$K_{\min} = 0.87 * k_B * N_a^{2/3} * \frac{m^{2/3} \rho^{1/6} E^{1/2}}{M^{2/3}} \quad \text{Équation 1}$$

D'après cette expression, nous pouvons dire que la conductivité thermique sera d'autant plus faible que le matériau aura :

- une masse atomique moyenne élevée (M)
- un faible module d'Young (E)
- un faible nombre d'atomes par molécule (m)
- une masse volumique faible (ρ)

Tout comme la condition précédente sur le module d'Young apparent, cette condition sur le coefficient de dilatation élevé est contradictoire avec un matériau stable à haute température, donc de point de fusion élevé.

I.3 Résistance au frittage

Comme il a été développé dans l'introduction, le frittage modifie la distribution de la porosité, avec pour conséquences possibles une élévation de la conductivité thermique et une augmentation du module de Young ; deux facteurs néfastes pour les performances de la barrière.

En revanche, si l'on peut trouver un matériau pour lequel les phénomènes de diffusion en surface sont très lents, et par conséquent qui soit difficile à fritter, pour lequel la structure initiale en barbule des colonnes puisse être conservée, alors la faible conductivité initiale des dépôts pourrait être maintenue.

En principe, un coefficient de diffusion de surface lent est associé à une température de fusion élevée.

I.4 Stabilité structurale à haute température

a) Température de fusion

Un point de fusion élevé n'est pas suffisant pour caractériser la stabilité d'un matériau. Dans les applications, il est possible que des écarts de compositions se produisent. Il faut donc que le point de fusion de compositions légèrement différentes de la composition nominale, par hypothèse stable, soit également élevé.

b) Transformation à haute température

Comme il a été présenté dans l'introduction, le système actuellement utilisé, à base de zircone partiellement stabilisée avec Y_2O_3 (8%mol. $YO_{1.5}$ ou 4,5% mol. Y_2O_3), correspond à une phase quadratique métastable t' à l'état brut de dépôt (que ce soit par projection ou par évaporation). Au-dessus de 1100°C environ, la phase métastable t' se transforme en un mélange de phase cubique (riche en Y) et quadratique (pauvre en Y). Cette dernière, au refroidissement, peut se transformer en phase monoclinique et cette transformation s'accompagne d'un changement de volume pouvant entraîner la ruine du matériau.

Rebollo et al.⁸ ont étudié la stabilité des phases dans le système ZrO_2 - Y_2O_3 - R_2O_3 en s'attachant à déterminer comment se transforment les systèmes à haute température. Ils caractérisent la stabilité des systèmes par la température d'un traitement thermique à l'issue duquel une quantité significative de phase monoclinique est observée (en fait, ces traitements thermiques sont constitués d'une succession de maintiens de 24 heures à des températures de 1200°C, 1250°C, 1300°C, etc. Entre chaque maintien, les échantillons sont refroidis à température ambiante pour être caractérisés par diffraction de rayons X).

Leurs résultats montrent que la stabilité (entendue en ce sens) décroît lorsque le rayon ionique du stabilisant trivalent augmente (pour Yb, Y, Gd, Sm, Nd). Plusieurs mécanismes peuvent influencer la stabilité : la diffusion à l'état solide, la force motrice pour la précipitation (elle est d'autant plus grande que le rayon de l'ion est plus grand; c'est ce qui expliquerait les variations observées), ou la position de la ligne de transformation $T_0(t/m)$ en fonction de la concentration (pour les gros ions, cette ligne serait indépendante de la nature du stabilisant ; en revanche, pour un ion petit comme le scandium, elle serait telle que la transformation $t \rightarrow m$ peut se produire).

I.5 Stabilité chimique

Comme nous nous restreignons à des oxydes, le problème de l'interaction avec l'oxygène présent dans les gaz de combustion ne se pose pas (il pourrait se poser avec des carbures, des nitrures ou autres). Cependant, un oxyde peut réagir avec des phases corrosives qui ont pour origine des éléments présents dans les gaz de la turbine (sodium, soufre, vanadium, etc.) ou des poussières qui sont susceptibles de se déposer à la surface de la barrière thermique. Par exemple, des dépôts à base de silicates (CMAS : $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ont été identifiés à la surface de barrières thermiques ayant fonctionné⁹. De tels composés, de faible viscosité, voire liquides, aux hautes températures de fonctionnement sont susceptibles de s'infiltrer dans la porosité ouverte de la barrière (par exemple les espaces intercolonnaires, comme l'illustre la **Figure 3**, ou les espaces intergranulaires) et/ou de réagir avec l'oxyde constituant la barrière, avec pour conséquence une fragilisation du système lors de cyclages thermiques. Des solutions ont été proposées ou sont en cours de développement¹⁰.

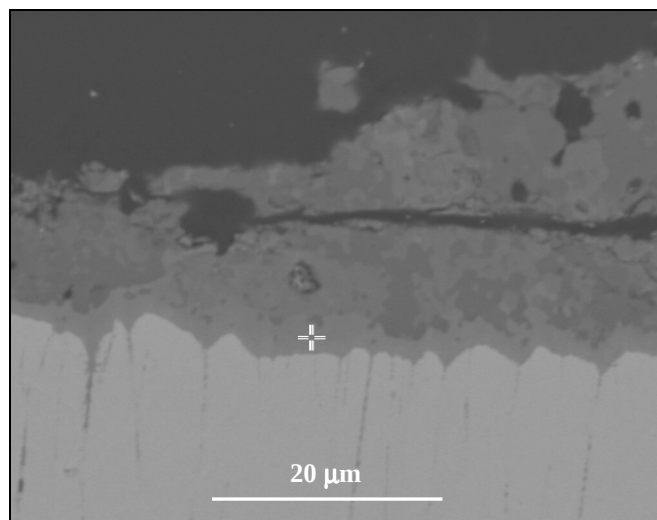


Figure 3 : Dépôt de CMAS sur une barrière thermique protégeant une aube après fonctionnement¹¹.

I.6 Compatibilité avec la couche d'alumine

Dans les systèmes envisagés à moyen terme, la couche de liaison reste un alliage aluminifère à base de NiAl(Pt) ou de McrAlY ($\text{M} = \text{Ni}$ et/ou Co). Il se trouve que l'alumine est en équilibre avec la zircone yttrée partiellement stabilisée. Une zone dite mixte peut être observée à l'interface zircone/alumine. Elle est en fait constituée d'un mélange d'alumine et de zircone, l'alumine provenant vraisemblablement de la transformation d'alumines de transition formées initialement lors de la préoxydation de la sous-couche.

Si la concentration en dopant est très élevée, l'alumine n'est alors plus en équilibre avec la zircone et des phases intermédiaires peuvent se former par interaction à haute température. Il en est ainsi des pyrochlores¹².

I.7 Résistance mécanique

a) Résistance à l'érosion

L'érosion par des particules incidentes est l'un des modes de dégradation dans certaines zones des aubes (**Figure 4**). Plusieurs facteurs influent sur cette dégradation : la nature et la vitesse des particules, leur géométrie, l'angle d'impact, les propriétés mécaniques du matériau céramique, la morphologie du dépôt (inclinaison et taille des colonnes). Des modèles sont en cours de développement¹³.

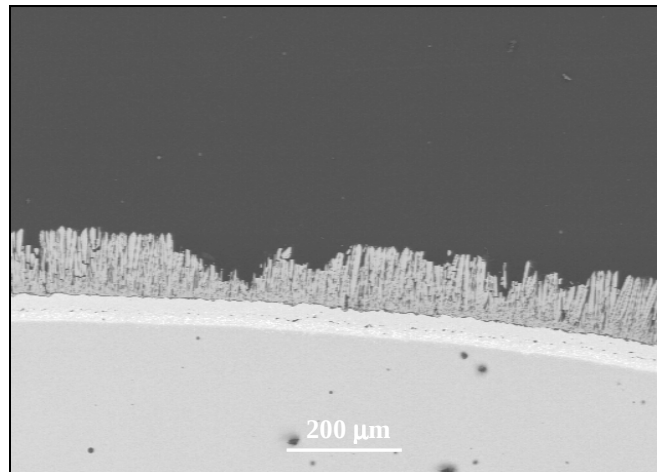


Figure 4 : Aspect d'une barrière thermique érodée après fonctionnement sur moteur¹¹

b) Résistance en cyclage thermique

La résistance en cyclage thermique des barrières thermiques est un problème complexe non encore modélisé complètement et dans lequel interviennent de nombreux paramètres, notamment des paramètres liés à la couche de liaison : composition, propriétés mécaniques, préparation de surface, rugosité, impuretés pouvant affecter la croissance de l'alumine, etc. De longues durées de vie sont en général corrélées avec des interfaces dont la topographie n'évolue pas en cyclage thermique, ce qui impliquerait des systèmes rigides.

I.8 Procédé de dépôt

La protection par des dépôts barrières thermiques est utilisée dans les parties chaudes des moteurs : chambres de combustion et turbines. Deux techniques de dépôt sont actuellement utilisées industriellement¹⁴:

- la projection plasma, qui est destinée à recouvrir des pièces fixes, parfois de grandes dimensions (les parois de chambre de combustion et les aubes de distributeur)
- l'évaporation sous faisceau d'électrons (EBPVD : Electron Beam Physical Vapour Deposition) qui sert surtout à revêtir les aubes mobiles.

a) Projection plasma

Dans les chambres de combustion, la couche céramique est déposée par projection plasma. Dans la projection plasma, le matériau à déposer est projeté sous forme de gouttelettes liquides sur le substrat. De la poudre atomisée (grains de diamètres de l'ordre de 50 μm) est introduite, au moyen d'un gaz porteur, dans le jet d'une torche plasma. Les grains sont plus ou moins bien fondus, accélérés et envoyés à grande vitesse sur la surface du substrat placé en regard. Les gouttes s'écrasent sur le métal et se solidifient très rapidement au contact de celui-ci, elles subissent une trempe dont la vitesse peut atteindre 10^{-5} K.s^{-1} . La vitesse de dépôt est très rapide : de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{min}$.

Le refroidissement s'accompagne d'un rétreint qui est accommodé par une fissuration. C'est pour cela que les revêtements réalisés ont une structure lamellaire poreuse: les gouttes déposées sur le substrat forment en se solidifiant un empilement irrégulier de disques plus ou moins jointifs; la porosité qui en résulte est essentiellement orientée selon des surfaces parallèles à l'interface céramique/métal (**Figure 5**), ce qui confère aux revêtements projetés plasma de très bonnes propriétés d'isolation thermique (conductivité thermique inférieure à $1 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$).

De plus, n'importe quel matériau peut être déposé par projection plasma à condition qu'il puisse exister sous forme de poudre préalliée (diamètre de l'ordre de 50 à 100 μm) et que son point de fusion ne soit pas trop proche de son point d'évaporation.

Par contre, d'un point de vue thermomécanique, cette structure lamellaire favorise une dégradation en cyclage thermique par fissuration à proximité et parallèlement à l'interface avec la sous-couche. En effet, les contraintes étant principalement parallèles au substrat (contraintes pouvant être dues à la dilatation thermique, à l'évolution structurale et à la rotation des pièces en service), les fissures se propagent facilement et rapidement entre lamelles.

Néanmoins, il est possible d'améliorer cette résistance en cyclage en créant des fissures verticales dans le dépôt (ce que l'on appelle les « dense vertically cracked coatings »).

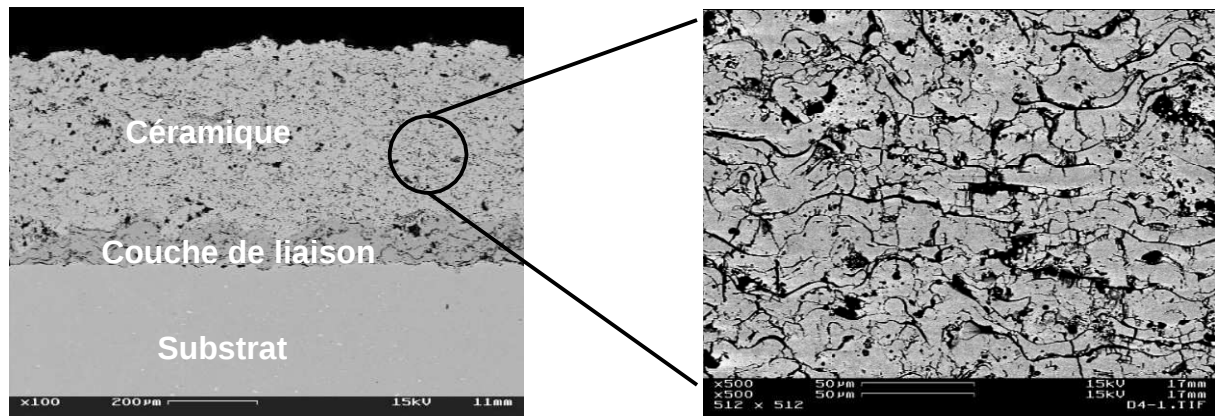


Figure 5 : Barrière thermique élaborée par projection plasma (MEB)

b) EBPVD

Sur les aubes et distributeurs, le dépôt en phase vapeur est donc plutôt utilisé. C'est à partir des années 80 que s'est développé le procédé d'évaporation sous bombardement électronique (EBPVD: Electron Beam Physical Vapour Deposition) pour la réalisation de barrières thermiques. Cette technique s'effectue sous vide ; le matériau à déposer est préalablement fondu et vaporisé grâce à un faisceau d'électrons, il se condense au contact du substrat. Ce mode de chauffage permet d'évaporer des matériaux à haut point de fusion mais les vitesses de dépôt sont nettement plus

P (Pa)	Ta ₂ O ₅
1	2273
10	2473
Références	¹⁶

Tableau 1 : Pression de vapeur saturante en fonction de la température (K) pour différents oxydes

I.9 Bilan

Cette revue des critères que doit remplir un matériau pour être envisagé comme couche céramique de barrière thermique fait apparaître des contradictions : il faut par exemple, d'une part un module d'Young élevé (pour le matériau sous forme dense) et une température de fusion élevée, et d'autre part un coefficient de dilatation élevé. Le choix doit donc résulter d'un compromis.

De plus, toutes les données ne sont pas disponibles. Dans la suite, les critères retenus pour sélectionner un oxyde susceptible de constituer une couche céramique pour barrière thermique à haute température sont :

- une faible conductivité thermique,
- un fort coefficient de dilatation,
- une température de fusion élevée.

Pour ce qui est des méthodes de dépôt, il faut remarquer qu'il existe d'autres méthodes de dépôt en qui peuvent constituer une solution alternative à l'EBPVD ou à la projection plasma ; certaines de ces méthodes sont évaluées pour le dépôt de barrières thermiques, par exemple la CVD assistée plasma, la CVD assistée par laser, la technique sol-gel.

II Choix d'une famille d'oxydes

Dans cette deuxième partie, nous présentons certains types d'oxydes pouvant être envisagés comme couche céramique de barrière thermique et les examinons à la lumière des critères précédents, compte tenu de données issues de la littérature, notamment des publications relatives à des domaines différents comme la recherche de matériaux de stockage pour les déchets nucléaires ou le développement de catalyseurs résistants à haute température. Récemment, les tendances ont été d'étudier les pyrochlores de type $R_2Zr_2O_7$ (zirconates), les monazites comme $LaPO_4$ ou les magnétoplombites comme $LaMg_{11}O_{19}$. Nous envisageons également ici la famille des perovskites.

II.1 Conductivité des dioxydes

La **Figure 7** montre les variations en fonction de la température de la conductivité thermique de dioxydes. Les données proviennent de travaux de différents laboratoires sur des matériaux denses :

- ✓ ZrO_2 : travaux effectués au sein de l'ONERA¹⁷
- ✓ PuO_2 : travaux de Gibby¹⁸
- ✓ ThO_2 : travaux de Bakker et al.¹⁹
- ✓ UO_2 : site internet²⁰
- ✓ TiO_2 : données reportées dans Touloukian²¹

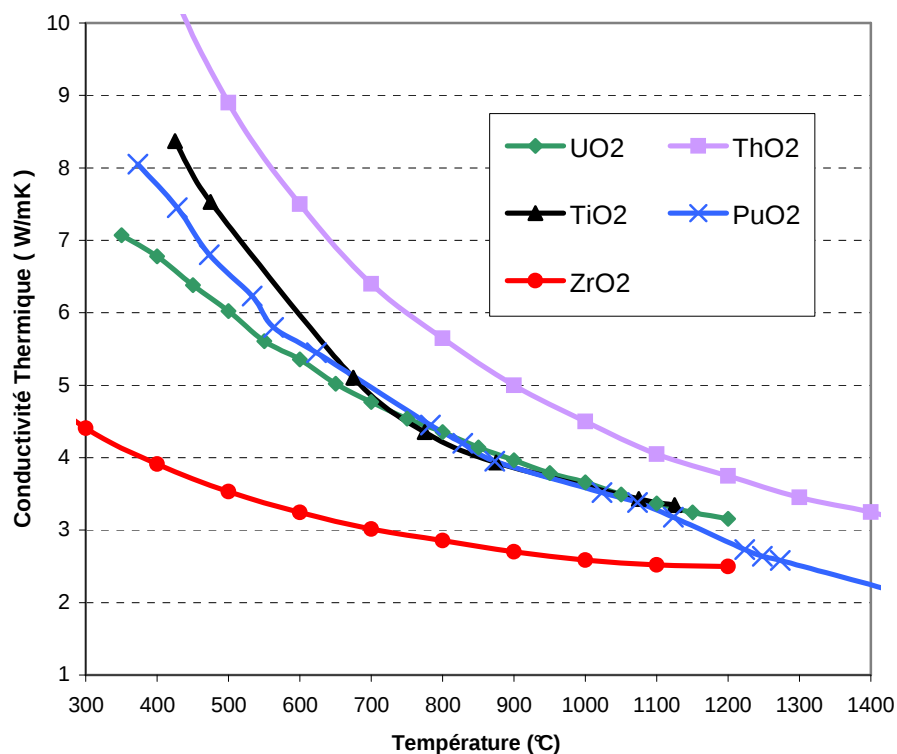


Figure 7 : Conductivité thermique expérimentale de dioxydes (références dans le texte)

En se basant sur les données de la littérature²² pour la masse volumique, le module d'Young et les paramètres cristallins, nous pouvons calculer la conductivité thermique minimale de ces oxydes à partir de la relation de Clarke (**Equation 1**). Ceci est résumé dans le **Tableau 2**:

Dioxyde	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Module d'Young (GPa)	K _{min} Clarke (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
ThO ₂	10 000	264	230 pour 4% de porosité ²³	0.96
PuO ₂	11 500	276	163	0.81
UO ₂	10 970	270	210 pour 2% de porosité ²⁴	0.92
HfO ₂	9 680	210	240 pour 4% de porosité ²⁵	1,14
ZrO ₂	5 680	123	241 ²⁶	1.52
TiO ₂	4 230	80	266 ²⁷	1.99

Tableau 2 : Conductivités minimales calculées pour différents dioxydes

Pour tenter de corrélérer ces valeurs aux valeurs expérimentales reportées dans la **Figure 7** il faut déterminer les valeurs asymptotiques vers lesquelles convergeraient les valeurs expérimentales. C'est ce qui fait dans ce qui suit.

Comme nous le verrons dans le troisième chapitre, la conductivité thermique due aux phonons peut être décrite d'après le modèle de Debye²⁸ à partir de la chaleur spécifique, de la vitesse du son et du libre parcours moyen des phonons. Dans l'approximation de Debye (la vitesse du son est constante), dans la limite des hautes températures²⁹ (c'est-à-dire au-dessus de la température de Debye), et pour un matériau sans défaut³⁰, K(T) peut se mettre sous la forme :

$$K(T) = \frac{A}{T}$$

Équation 2

C'est le résultat classique exprimant que, dans l'approximation de Debye et pour les températures élevées, la conductivité thermique due aux vibrations de réseau est inversement proportionnelle à la température.

Il s'avère que pour la plupart des dioxydes cette variation est moins rapide qu'une variation en T⁻¹. Pour expliquer cet écart, remarquons qu'à haute température et pour des fréquences de vibration élevées, le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre des distances interatomiques et la notion de phonon peut devenir sujette à caution. Pour contourner cette difficulté, en première approximation, nous pouvons introduire un libre parcours moyen minimal l₀. Le remplacement de cette expression du libre parcours moyen donne l'expression suivante pour la conductivité thermique intrinsèque :

$$K = \frac{A}{T} \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{T}{T_1} \right]$$

Équation 3

Une telle expression peut décrire les variations de la conductivité thermique de dioxydes en fonction de la température. Les paramètres A et T₁ ont été obtenues par ajustement avec les valeurs

expérimentales. Ce modèle étant d'autant plus valable que la température est élevée, les courbes exprimant cette relation doivent plus se rapprocher des points expérimentaux à haute température. Idéalement, l'ajustement devrait être fait sur des données obtenues sur des monocristaux et non sur des polycristaux comme cela est fait. Pour certains dioxydes, ces données sur monocristaux ne sont pas disponibles, mais il faut remarquer que l'influence des joints de grains sur la conductivité thermique devrait pouvoir être négligée dans ce type de matériau qui possède une faible conductivité thermique intrinsèque. L'influence des joints de grain ne pourrait certes pas être négligée dans le cas de matériaux ayant une conductivité thermique intrinsèque élevée.

D'après la relation précédente, si l'on fait tendre T vers l'infini, on obtient une conductivité minimale de la forme :

$$K \rightarrow \frac{A}{3 * T_1} \quad \text{Équation 4}$$

Grâce aux valeurs de A et T_1 obtenues à partir des données expérimentales, nous pouvons résumer dans le **Tableau 3** les valeurs de conductivité thermique minimale obtenues grâce à cette relation.

Dioxyde	A	T_1	$K_{\min} (W.m^{-1}K^{-1})$
ThO ₂	4450	1240	1.20
PuO ₂	3400	1300	0.90
UO ₂	3400	620	1.10
ZrO ₂	2400	420	1.90
TiO ₂	3300	550	2.05

Tableau 3: Résultats des calculs de A et T_1 pour les dioxydes

La **Figure 8** présente la comparaison des conductivités thermiques minimales obtenues expérimentalement celles calculées avec l'expression proposée par Clarke.

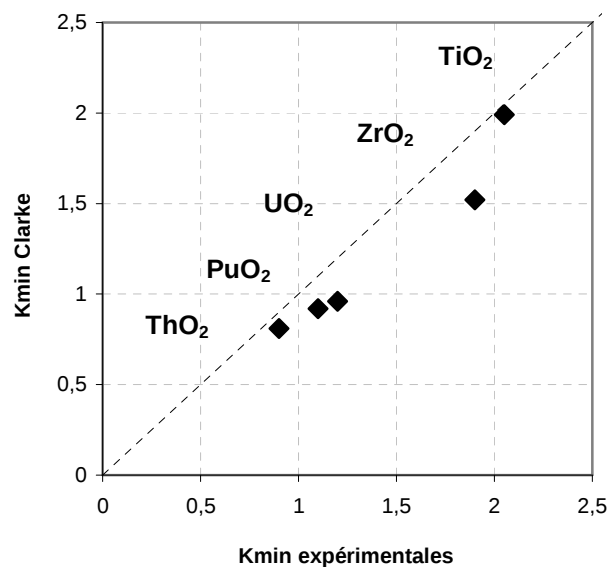


Figure 8 : Comparaison des conductivités thermiques ($W.m^{-1}K^{-1}$) minimales obtenues expérimentalement avec celles déduites de l'expression proposée par Clarke

On en déduit que pour des matériaux dont on ne connaîtrait pas la conductivité thermique, la relation de Clarke peut donner une indication assez fiable de la conductivité thermique minimale d'un matériau dense. Nous utiliserons par la suite cette approche de Clarke pour estimer en première approximation la conductivité thermique minimale d'oxydes dont on ne connaît pas la conductivité thermique.

II.2 Zircons binaires ou ternaires

Il a déjà été envisagé de doper la zircone avec un autre oxyde que l'yttrine, voire même de la doper avec plusieurs oxydes. C'est par exemple ce que B. Leclercq a largement étudié dans sa thèse³¹. Elle a regardé l'influence de la substitution d'ions zirconium par des ions trivalents, quadrivalents et pentavalents sur la conductivité thermique de ces matériaux sous forme denses.

Les systèmes binaires étudiés étaient des zircons partiellement ou complètement stabilisés avec du Gd, Sm, Yb, Dy et Er, et les systèmes ternaires des systèmes comme $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ou encore $\text{ZrO}_2\text{-SmO}_{1.5}\text{-Nb}_2\text{O}_5$. La conductivité thermique de ces matériaux varie peu avec la température. On constate que l'effet de distorsion de réseau est faible. En ce qui concerne l'effet de masse, s'il existe dans le cas de la substitution de l'yttrium par le dysprosium, il apparaît très faible voire négligeable dans le cas d'autres systèmes : le niobium et le tantale, qui ont le même rayon ionique, ont des effets similaires sur la conductivité thermique, le remplacement du zirconium par du hafnium, qui ont le même rayon ionique mais des masses différentes, a aussi peu d'influence. C'est en fait la concentration en défauts ponctuels qui a le plus d'importance et pour les fortes teneurs en défauts ponctuels, il est vraisemblable que le libre parcours moyen des phonons est déterminé en grande partie par la distance entre les défauts ponctuels. A très fort taux de dopants toutefois, on peut observer un effet de saturation des défauts ou bien l'apparition d'une autre phase, ce qui peut entraîner une augmentation de la conductivité thermique. La **Figure 9** présente la conductivité thermique de quelques-unes de ces zircons dopées en fonction du taux de la concentration en défauts introduits.

De ce travail, il ressort que parmi les compositions partiellement stabilisées, le remplacement de l'yttrium par un autre dopant, tel que le dysprosium ou le samarium, permet d'abaisser la conductivité thermique mais pas de manière significative. Les compositions complètement stabilisées avec le dysprosium ou l'ytterbium présentent des conductivités thermiques proches, ces dopants étant légèrement plus efficaces que l'yttrium pour abaisser la conductivité thermique. Pour un taux de lacunes donné, correspondant à des zircons partiellement ou complètement stabilisés, la conductivité thermique diminue avec le taux de dopants. Le fait de limiter la concentration en lacunes d'oxygène semble donc permettre d'augmenter la teneur en défauts ponctuels sans entraîner la remontée de la conductivité thermique observée dans la zircone yttrée.

Enfin, à température ambiante, un codopage par l'yttrium et le niobium, à taux de lacunes d'oxygène fixé, permet d'abaisser la conductivité thermique d'une zircone partiellement stabilisée de façon plus importante que celle d'une zircone complètement stabilisée. Les ions niobium et tantale semblent jouer le même rôle dans ces codopages avec des effets identiques sur la conductivité.

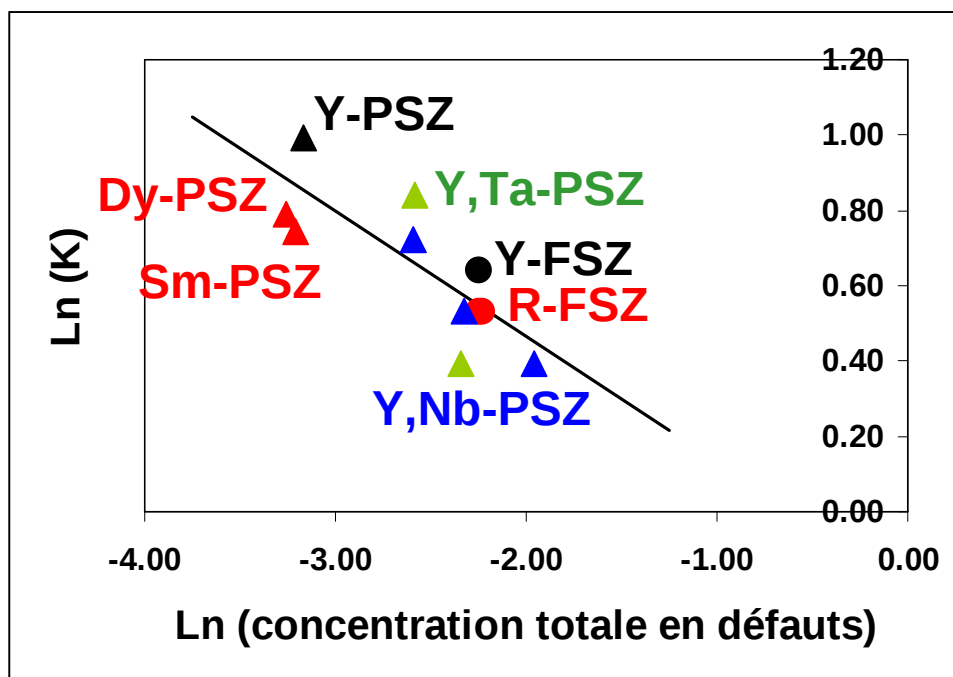


Figure 9 : Conductivités thermiques de zircons dopés denses en fonction de la concentration en défauts

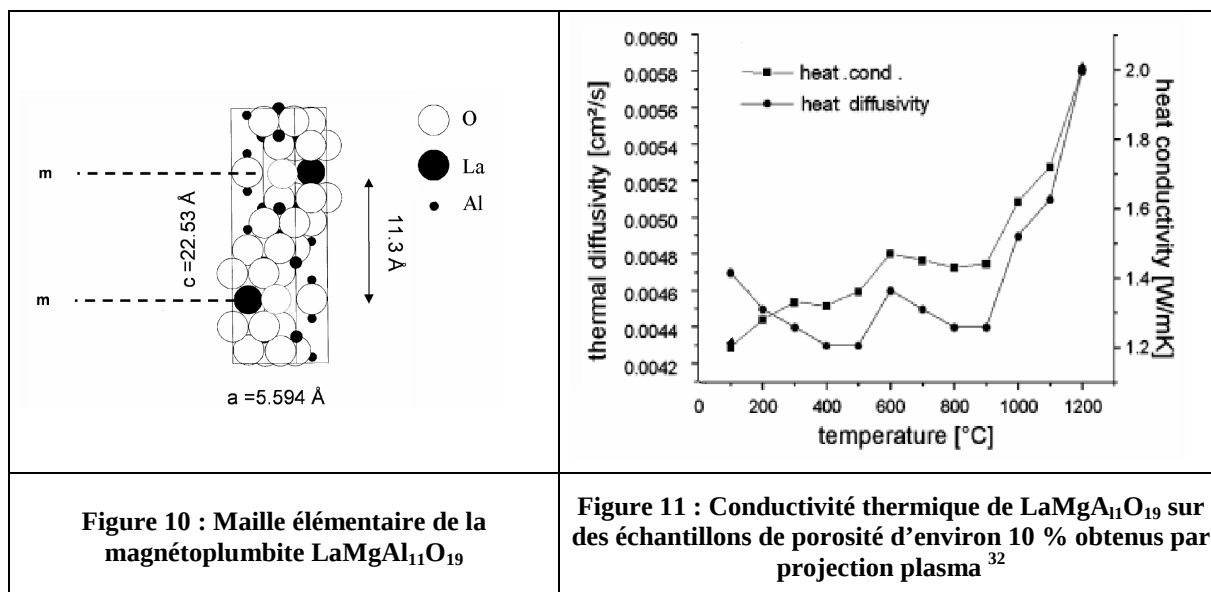
Ces résultats montrent que la conductivité thermique de matériaux à base de zirconne peut être abaissée avec un dopage ou un codopage adéquat. Il n'en reste pas moins que les zircons partiellement stabilisés (les plus intéressantes pour des critères de résistance mécanique) peuvent poser des problèmes de stabilité à haute température.

II.3 Les magnétoplombites

Certaines magnétoplombites ont déjà été envisagées pour l'application de barrière thermique¹⁷. C'est notamment le cas de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$.

Dans une publication récente³², Gadow et Lischka ont étudié les propriétés thermophysiques de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$. $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ adopte la structure cristalline de magnétoplombite, représentée sur la **Figure 10**, avec une symétrie hexagonale et un groupe d'espace $P6_3/mmc$. La conductivité thermique des échantillons, de porosité évaluée à environ 10%, est indiquée sur la **Figure 11**. Elle varie entre 1.2 et 1.5 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ entre 100°C et 1000°C, puis augmente à 2 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour des températures supérieures. La dilatation thermique de cette magnétoplombite est située entre 7.7 et 9.3.10⁻⁶ K^{-1} entre 100°C et 1300°C, plus faible que celle de la zirconne ytriée.

Les magnétoplombites de type hexaaluminate de lanthane permettent une utilisation à plus haute température (1300°C) grâce à une très bonne stabilité structurale et thermochimique. Leur conductivité thermique semble similaire à celle des barrières thermiques en zirconne yttrée actuellement.



Nous pouvons ici remarquer que la conductivité thermique augmente à haute température. Une telle remontée pourrait s'expliquer par différents phénomènes :

- Un phénomène radiatif caractéristique du matériau faisant augmenter la conductivité thermique à haute température.
- Une évolution du matériau à haute température (baisse de la porosité, changement de phase cristallographique...).

Les revêtements projetés plasma d'hexaaluminate de lanthane comportent, à l'état brut de projection, une fraction plus ou moins importante de phase amorphe. Leur coefficient de dilatation thermique est nettement inférieur à celui de la zircone yttrée ($5.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 200 et 800°C). La cristallisation complète s'effectue en deux étapes, vers 875 et 1150°C, et s'accompagne d'une forte diminution de volume, préjudiciable à la tenue du système (**Figure 12**, dépôt brut de projection). Cependant, à l'état complètement cristallisé, obtenu par exemple après un traitement thermique à 1150°C pendant deux heures, les dépôts de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$ présentent une excellente stabilité vis-à-vis du frittage jusqu'à 1400°C (**Figure 12**, dépôt après cristallisation complète). Néanmoins, le coefficient de dilatation thermique reste inférieur à celui des systèmes à base de zircone : $(6.6 - 8.9) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 200 et 1400°C.

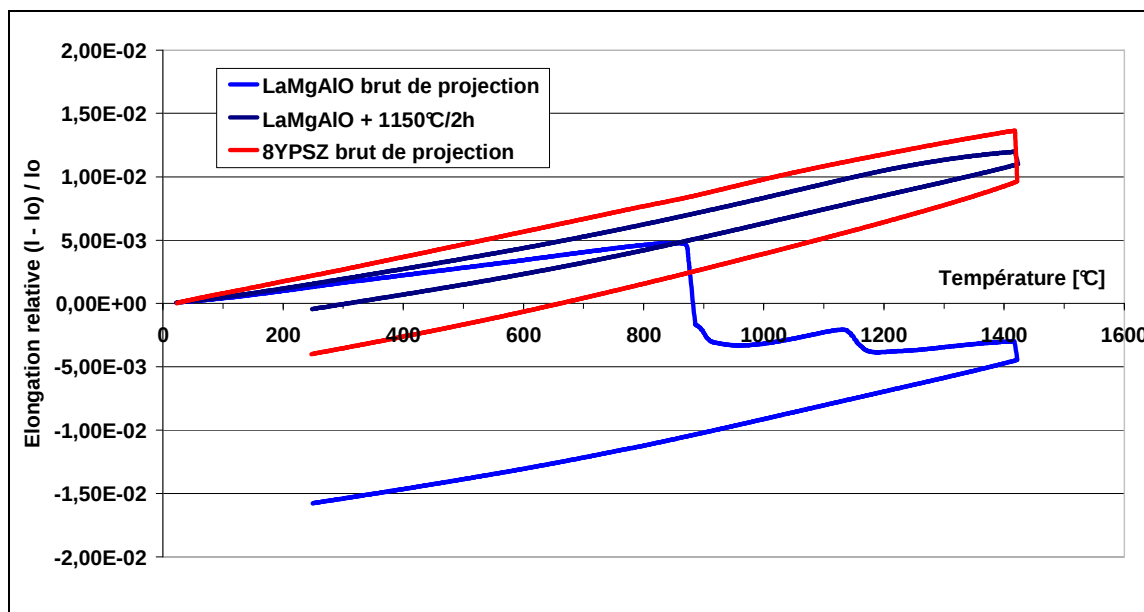


Figure 12 : Dilatation thermique de dépôts projetés plasma de $\text{LaMgAl}_{11}\text{O}_{19}$, bruts de projection et après un traitement de cristallisation ; comparaison avec la zircone partiellement stabilisée à l'yttrine. Palier de 10 heures à 1400°C

II.4 Les monazites

a) LaPO_4

LaPO_4 est monoclinique. La maille unitaire de groupe d'espace $P2_1/n$ contient 4 unités LaPO_4 . La monazite appartient à la famille structurale des chromates, des vanadates, des sélénates et des autres phosphates. L'atome de phosphore est en coordinence 4 dans un environnement distordu, L'atome de lanthane est en coordinence 3 ou 4 avec les atomes d'oxygène tandis que l'atome d'oxygène est en coordinence 2 ou 3 avec les atomes de lanthane et en coordinence 1 avec les atomes de phosphore³³.

La monazite est stable et compatible avec l'alumine à des températures allant jusqu'à 1750°C. Elle ne présente pas de décomposition jusqu'à son point de fusion. Cependant, celui-ci est relativement faible ($2072 \pm 20^\circ\text{C}$). La conductivité thermique de LaPO_4 est d'environ $3.6 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ à température ambiante et plus élevée que celle de la zircone. Son coefficient de dilatation thermique est de $10.10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [34].

La monazite présente par ailleurs un inconvénient non négligeable : c'est un composé qui fond de manière congruente et de faibles écarts de composition abaissent significativement le solidus, de 2072 à 1580°C du côté riche en lanthane et même jusqu'à 1050°C du côté riche en phosphore³⁵. Pour l'envisager, il faudrait donc un contrôle très strict de la stoechiométrie, ce qui est en pratique très difficile avec les techniques de dépôt actuelles.

b) AlPO_4

AlPO_4 est un matériau bien connu pour ses applications en tant que catalyseur et réfractaire notamment. Il est inerte chimiquement, et compatible avec l'alumine. Cependant, il est inutilisable à haute température car il subit des transformations de phase, engendrant d'importantes variations de volume.

Un brevet récent³⁶ présente un phosphate d'aluminium (de composition $Al_{1+x}PO_{4+3x/2}$ avec x compris entre 0 et 1.5) métastable jusqu'à au moins 1200°C. Ce matériau aurait coefficient de dilatation très faible ($\alpha=5.10^{-6}^{\circ}C^{-1}$), mais une conductivité thermique plus qu'acceptable ($1.0-1.5 W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1300°C).

II.5 Les pyrochlores

a) Structure

La formule générale des pyrochlores est $A_2B_2O_7$, le groupe d'espace est $F3dm$, et la maille élémentaire contient 8 motifs. La famille des pyrochlores est caractérisée par une structure cristallographique unique, il n'y a donc en principe aucun problème de transition de phase.

La structure pyrochlore peut-être visualisée de différentes manières. La plus répandue se base sur une structure fluorine. La **Figure 13** montre $1/8$ de la maille du pyrochlore. Les cations A et B occupent les sites d'un réseau cubique à faces centrées.

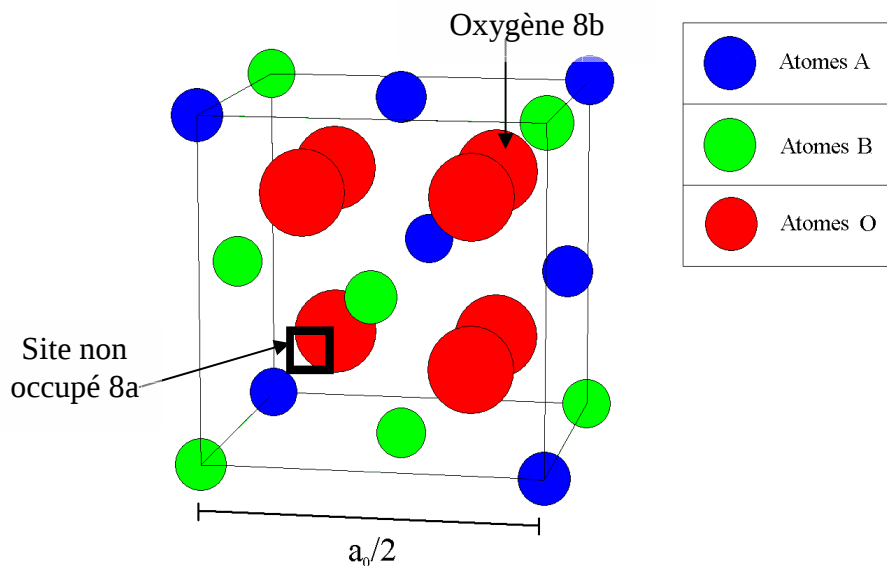


Figure 13 : Structure pyrochlore (1/8 de la maille)

Dans le cas de la structure fluorine, les atomes A et B se répartissent aléatoirement sur ces sites. Dans la structure pyrochlore, ils occupent ces sites avec un ordre tel que selon la direction $\langle 110 \rangle$ les cations B ont une coordinnence de 8 et les cations A une coordinnence de 7. Les 7 atomes d'oxygène occupent des sites tétraédriques, laissant un site inoccupé. Ces sites ne sont pas équivalents : 6 atomes d'oxygène occupent un site tétraédrique entouré par 2 atomes A et un atome B, l'oxygène restant occupe un site tétraédrique entouré par 4 atomes A. Le dernier site tétraédrique reste inoccupé.

La transformation de phase pyrochlore/fluorine a lieu à une température élevée, qui diffère selon la nature du pyrochlore, comme le montre la **Figure 14** qui représente les diagrammes $ZrO_2-RE_{1.5}$ calculés par H. Yokokawa et al.³⁷.

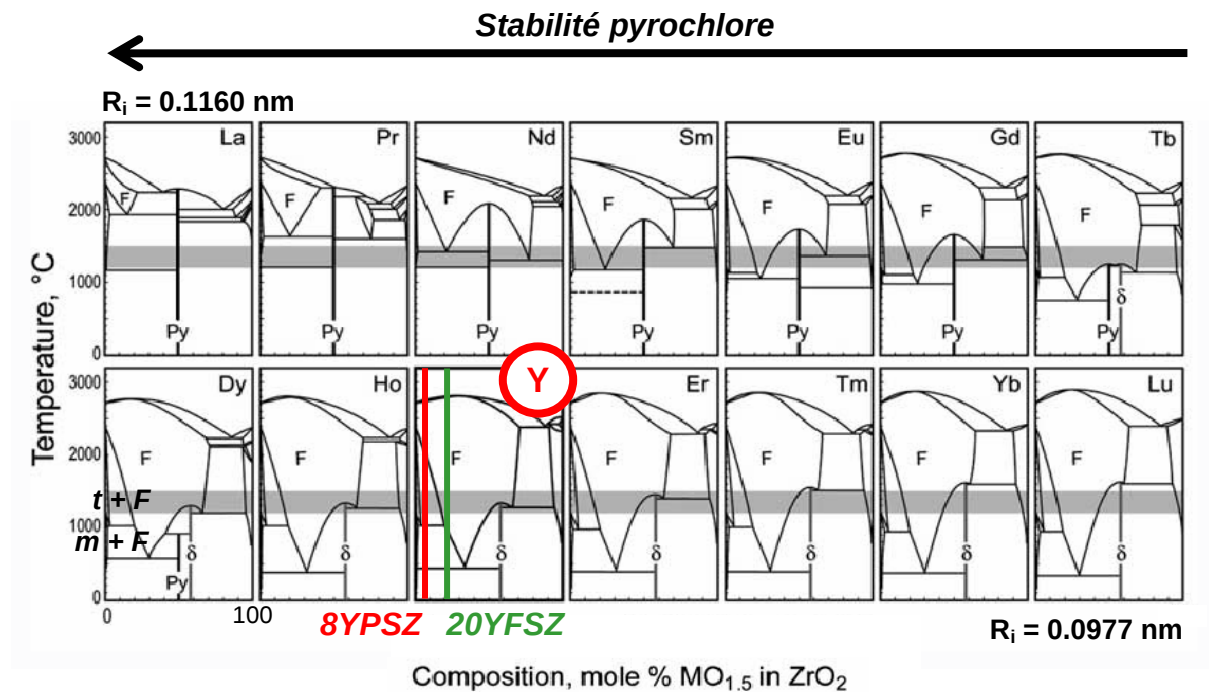


Figure 14 : Diagrammes de phase calculés pour les systèmes binaires $\text{ZrO}_2\text{-RE}_{1.5}$ [37]. Le diagramme $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ est inclus pour comparaison. Py : $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et δ : $\text{RE}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$

Nous pouvons remarquer que pour ces ions trivalents, lorsque le rayon ionique croît (Tableau 4), la température des paliers eutectoïdes augmente, le domaine cubique (F) rétrécit et la phase pyrochlore $\text{R}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ devient plus stable.

Eléments substituants	Gd	Eu	Sm	Nd	Pr	La
Rayon ionique effectif (nm)	0.1053	0.1066	0.1079	0.1109	0.1126	0.1160
Température palier eutectoïde (°C)	1800	1900	2000	2100	2300	2200

Tableau 4 : Rayons ioniques des différents substituants des pyrochlores³⁸

b) Données physiques des pyrochlores et résultats expérimentaux

Les pyrochlores possèdent une température de fusion élevée (entre 2300°C et 2600°C, Tableau 5) et un coefficient de dilatation thermique assez élevé (environ $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Tableau 6).

Pyrochlore	T_f (°C)	Ref	Pyrochlore	T_f (°C)	Ref	Pyrochlore	T_f (°C)	Ref
$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1650	³⁹	$\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1820	³⁹	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2300	⁴⁰
$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1560	³⁹	$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1780	³⁹	$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2480	⁴¹
$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1650	³⁹	$\text{Tm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1820	³⁹	$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2500	⁴²

$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1630	³⁹	$\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1790	³⁹	$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2550	⁴²
$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1650	³⁹	$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	2000	³⁹	$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2600	⁴²
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1740	³⁹				$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	2310	⁴²
$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	1730	³⁹	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	2300	⁴³			

Tableau 5 : Température de fusion de pyrochlores

Pyrochlore	α	Température maximale	Ref
$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,16	800°C	44
$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,7	800°C	44
$\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,29	800°C	44
$\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,31	800°C	44
$\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,66	800°C	44
$\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	10,46	800°C	44
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	10,8	/	45
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	11,6	/	
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	11,22	1300°C	45
$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	7,85	900°C	45
$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	9,27	900°C	45
$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10,6	900°C	45
$\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	10,82	900°C	45

Tableau 6 : Coefficient de dilatation thermique de pyrochlores (10^{-6} K^{-1})

Les pyrochlores à base de hafnium ont été moins étudiés que ceux à base de zirconium, les données physiques collectées sont ainsi plus réduites. Etant données les similarités de propriétés de ZrO_2 et de HfO_2 , nous pouvons penser que leur température de fusion reste similaire à celle des pyrochlores à base de zirconium (pour $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ 2300°C). Par contre, leur coefficient de dilatation thermique semble plus faible, situé entre 8 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Le calcul des conductivités thermiques minimales de certains pyrochlores (Tableau 7) débouche sur des valeurs assez faibles (entre 1 et $1.2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Ces conductivités minimales ont été calculées par la relation de Clarke en prenant des valeurs de modules d'Young égales à celles de la littérature pour les pyrochlores $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. En revanche, pour le pyrochlore $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ainsi que pour tous les pyrochlores à base d'Hafnium, le module d'Young a arbitrairement été pris égal à 200 GPa.

Pyrochlore	E (GPa)	K _{min}	Pyrochlore	E (GPa)	K _{min}
La ₂ Zr ₂ O ₇	175	1.10	La ₂ Hf ₂ O ₇	200*	1.03
Nd ₂ Zr ₂ O ₇	219	1.22	Nd ₂ Hf ₂ O ₇	200*	1.03
Sm ₂ Zr ₂ O ₇	231	1.25	Sm ₂ Hf ₂ O ₇	200*	1.02
Eu ₂ Zr ₂ O ₇	200*	1.16	Eu ₂ Hf ₂ O ₇	200*	1.02
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	205	1.16	Gd ₂ Hf ₂ O ₇	200*	1.01

Tableau 7 : Conductivité thermique minimale calculée des pyrochlores. (*) : valeurs prises arbitrairement à 200GPa, en l'absence de valeur disponible

De nombreux travaux antérieurs se sont intéressés aux propriétés thermiques des pyrochlores et la **Figure 15** rassemble un certain nombre de résultats expérimentaux.

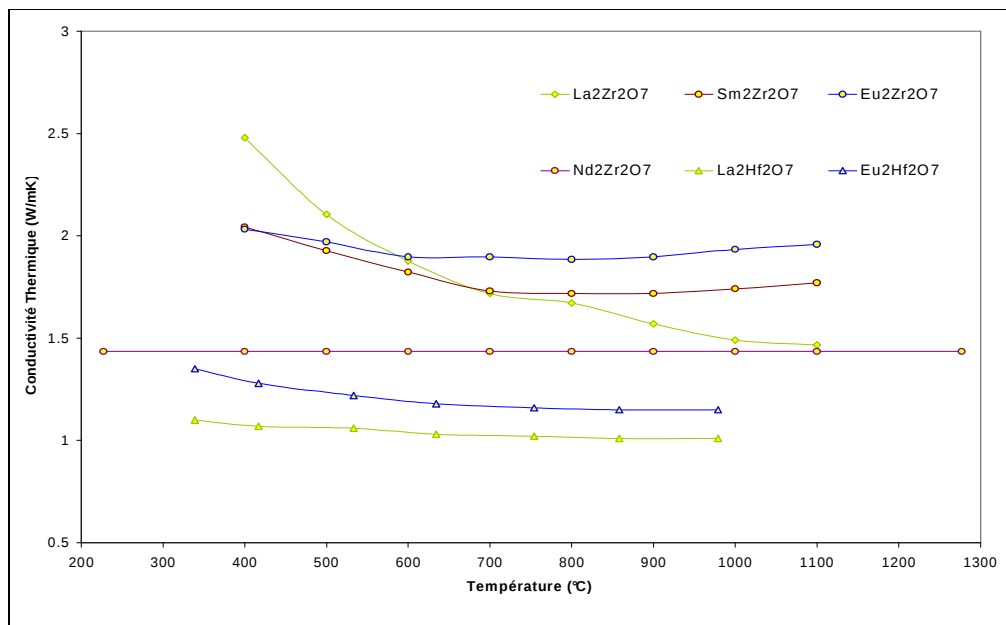


Figure 15: Conductivité thermique de pyrochlores^{46,47,41,48}

Nous pouvons constater que les pyrochlores à base de hafnium présentent une conductivité thermique plus faible que ceux à base de zirconium. Ces résultats sont à prendre avec précaution dans la mesure où la porosité des matériaux n'est pas toujours indiquée.

La **Figure 16** proposée par Levi⁴⁹ compare les conductivités thermiques expérimentales aux conductivités thermiques minimales calculées à partir de la relation de Clarke de divers zirconates. Les valeurs des conductivités expérimentales sont les plus faibles trouvées dans la littérature pour des matériaux denses.

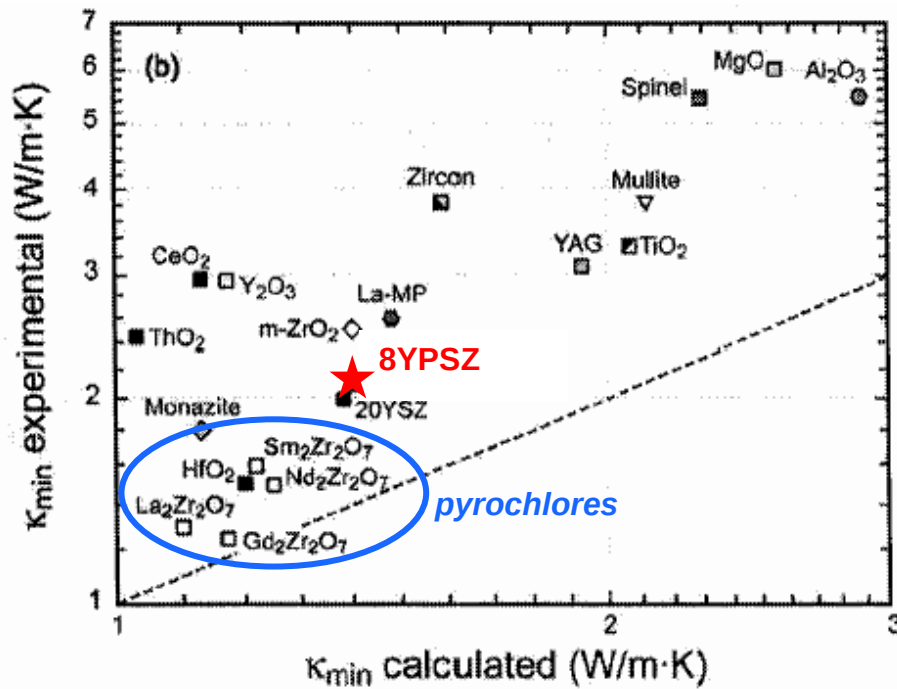


Figure 16 : Conductivités thermiques minimales / conductivités expérimentales de matériaux intéressants pour l'application barrière thermique et de matériaux communs pour comparaison⁴⁹

c) Résultats numériques

Du côté théorique, M. Fèvre⁵⁰ a calculé la conductivité thermique de plusieurs pyrochlores par dynamique moléculaire. Les résultats, dont certains sont représentés sur la figure ci-dessous, montrent que la conductivité thermique varie peu pour les pyrochlores de la forme $R_2Zr_2O_7$ ou $R_2Nd_2O_7$. Schématiquement, introduire des ions de fort rayon (remplacer Y par Gd ou mieux par Nd) et de masse élevée (remplacer Zr par Hf) tend à abaisser la conductivité thermique dans ce type de système.

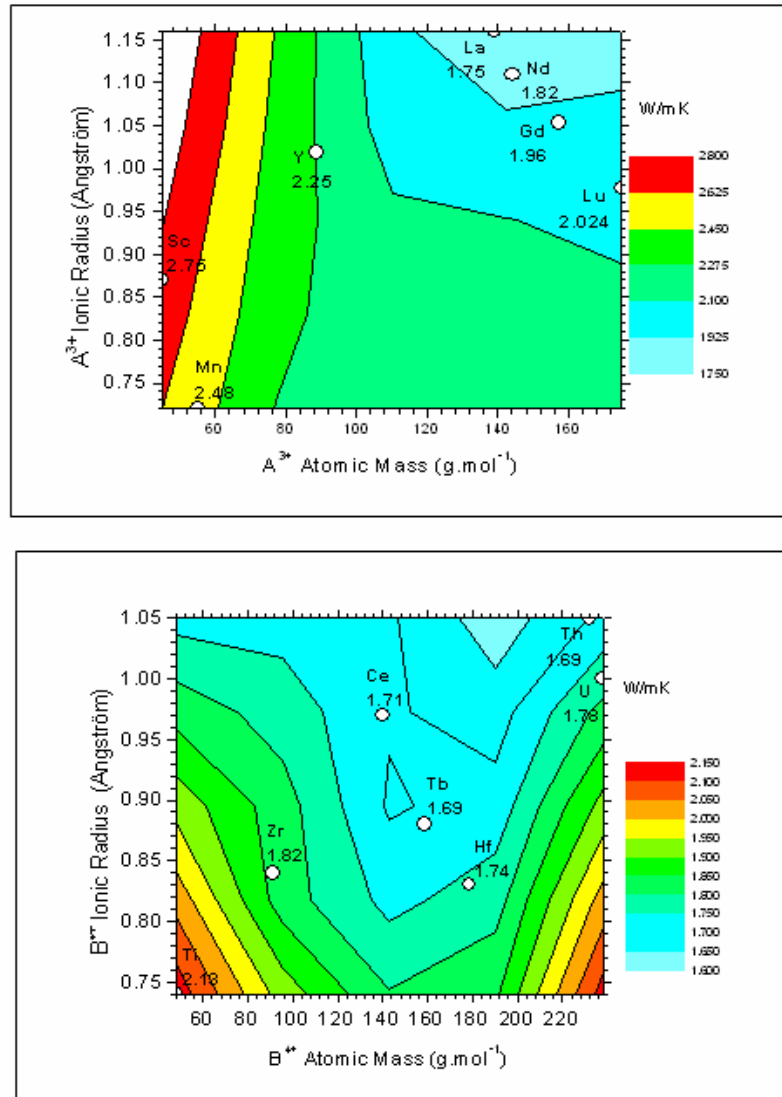


Figure 17 : Carte de conductivité thermique (calculée par dynamique moléculaire) de pyrochlores⁵⁰ : en haut $R_2Zr_2O_7$, en bas : $R_2Nd_2O_7$

En conclusion, les pyrochlores représentent des alternatives possibles aux systèmes actuels, notamment pour ce qui est de la conductivité thermique. Il faut noter que le domaine a été défriché par plusieurs groupes et plusieurs brevets existent sur leur emploi dans l'application barrière thermique.

II.6 Les perovskites

a) Les perovskites simples

Les oxydes de formule ABO_3 , qui adoptent la structure perovskite, forment un groupe important possédant des propriétés physiques variées. La structure idéale est cubique, de groupe d'espace $m3m$, comme le montre la Figure 18.

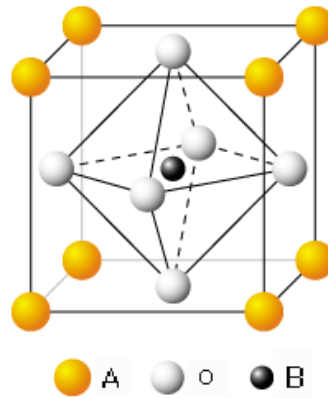


Figure 18: La structure cubique idéale perovskite ABO_3

Les atomes A et O forment une structure cubique simple, avec A à chaque sommet et O au centre des faces, et l'atome B se situe au centre du cube. La structure cubique idéale n'est strictement adoptée que par peu de composés ABO_3 , il est de plus usuel de rencontrer des structures présentant des distorsions.

Cette famille de céramiques est caractérisée par un grand nombre de propriétés, comme la piézoélectricité, la ferroélectricité, une forte permittivité, des propriétés optiques et optoélectroniques particulières. Nous allons tout d'abord étudier les propriétés physiques et thermiques de cette famille de matériaux. Les données sur les températures de fusion, le module de Young et la dilatation thermique sont résumés dans le **Tableau 9** et le **Tableau 10**.

Perovskite	T_f (°C)	Ref	Perovskite	T_f (°C)	Ref	Perovskite	T_f (°C)	Ref
CaZrO ₃	2325	⁴²	SrHfO ₃	2617	⁵¹	KTaO ₃	1370	⁵²
SrZrO ₃	2645	⁴²	LiNbO ₃	1250	⁵³	LiTaO ₃	1650	⁵⁴
BaZrO ₃	2620	⁴²	NdGaO ₃	1605	⁵⁴	BaTiO ₃	1610	⁵²
BaCeO ₃	1750					SrTiO ₃	2080	⁵²
SrCeO ₃	2000		BaUO ₃	2180	⁵⁵	LaAlO ₃	2110	⁵²

Tableau 8 : Température de fusion de perovskites

Perovskite	E (GPa)	Ref
LaCoO ₃	101	⁵⁶
BaCeO ₃	154	⁵⁷
BaZrO ₃	240	⁵⁸
BaZrO ₃	243	⁵⁷
SrCeO ₃	96,3	⁵⁹
BaUO ₃	113	⁶⁰
BaTiO ₃	194	⁶¹

MgSiO ₃	210	62
CaTiO ₃	258	63
SrTiO ₃	268,5	64
PbTiO ₃	171	65

Tableau 9 : Module d'Young de différentes perovskites (température ambiante)

Perovskite	α	Tmax ou intervalle de température	Ref	Perovskite	α	Tmax ou intervalle de température	Ref
CaTiO ₃	10,4	1000°C	66	CaSnO ₃	9,53	1200°C	53
BaTiO ₃	12,5	1000°C	52	BaSnO ₃	9,53	1200°C	66
SrTiO ₃	10,8	1700°C	66	SrSnO ₃	12,3	1200°C	66
MgTiO ₃	10,3	1200°C	66	LaAlO ₃	11,8	1200°C	66
CaZrO ₃	11	1200°C	66	YAlO ₃	9,57	1200°C	66
BaZrO ₃	7,1	727°C	61	NdAlO ₃	10,9	1200°C	66
BaZrO ₃	8,55	1200°C	60				
SrZrO ₃	9,93	700°C	67	ScAlO ₃	9	1100°C	60
SrZrO ₃	10,8	700-850	60	CaMnO ₃	14,6	1200°C	66
SrZrO ₃	12,5	850-1170	60	LaCrO ₃	9,36	1200°C	66
CaHfO ₃	10	1200°C	66	YCrO ₃	8,38	1200°C	66
SrHfO ₃	9,91	1200°C	66	NdCrO ₃	8,6	1200°C	66
BaHfO ₃	8,04	1200°C	66	LaFeO ₃	10,8	1200°C	66
BaUO ₃	11,01	430°C	66	YFeO ₃	11,1	1200°C	66
BaUO ₃	11,0	?°C	60				
BaCeO ₃	11,6	1000°C	66	KTaO ₃	6,8	325°C	52
BaCeO ₃	11,2	727°C	57				
SrCeO ₃	10,2	1200°C	66	NaNbO ₃	11	200°C	60
BaPrO ₃	12,8	1200°C	66	FeSiO ₃	13,1	980	60
3BaHfO ₃ BaZrO ₃	7,66	1200°C	66	MgSiO ₃	8,03	800	60
BaHfO ₃ BaZrO ₃	7,96	1200°C	66	MnSiO ₃	9,36	800	60
BaHfO ₃ 3BaZrO ₃	8,38	1200°C	66	NaMgO ₃	29,33	600°C	60

Tableau 10: Coefficient de dilatation thermique de perovskites (10⁻⁶ K⁻¹)

Quelques résultats expérimentaux de conductivité thermique de perovskites en fonction de la température sont disponibles et reportés dans la **Figure 19**.

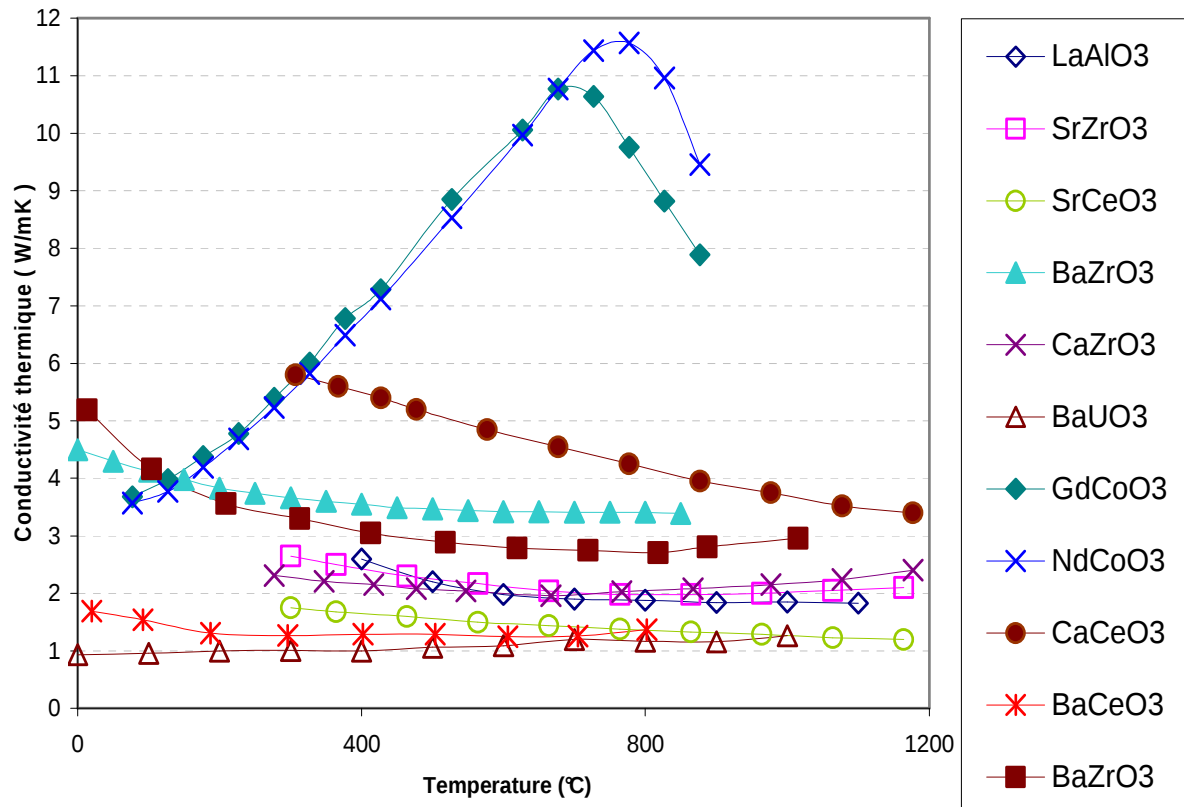


Figure 19: Conductivité thermique expérimentale en fonction de la température de divers perovskites^{46,47,40,52,52}

Pour la plupart des perovskites, la conductivité thermique diminue en fonction de la température, ce qui est usuel pour des céramiques. Seule la conductivité thermique de NdCoO_3 et GdCoO_3 augmente avec la température puis diminue à partir de 700-800°C. Cette montée inhabituelle dans des oxydes pourrait être due à une contribution électronique.

Les conductivités thermiques les plus basses sont atteintes pour les perovskites suivantes : BaUO_3 , BaCeO_3 , SrCeO_3 .

En ce qui concerne le coefficient de dilatation, la Figure 20 rassemble des résultats obtenus par divers auteurs sur des perovskites. Les résultats sont à prendre avec précaution car les coefficients cités sont en général des coefficients moyens déterminés sur des intervalles de température qui peuvent être différents d'un auteur à l'autre.

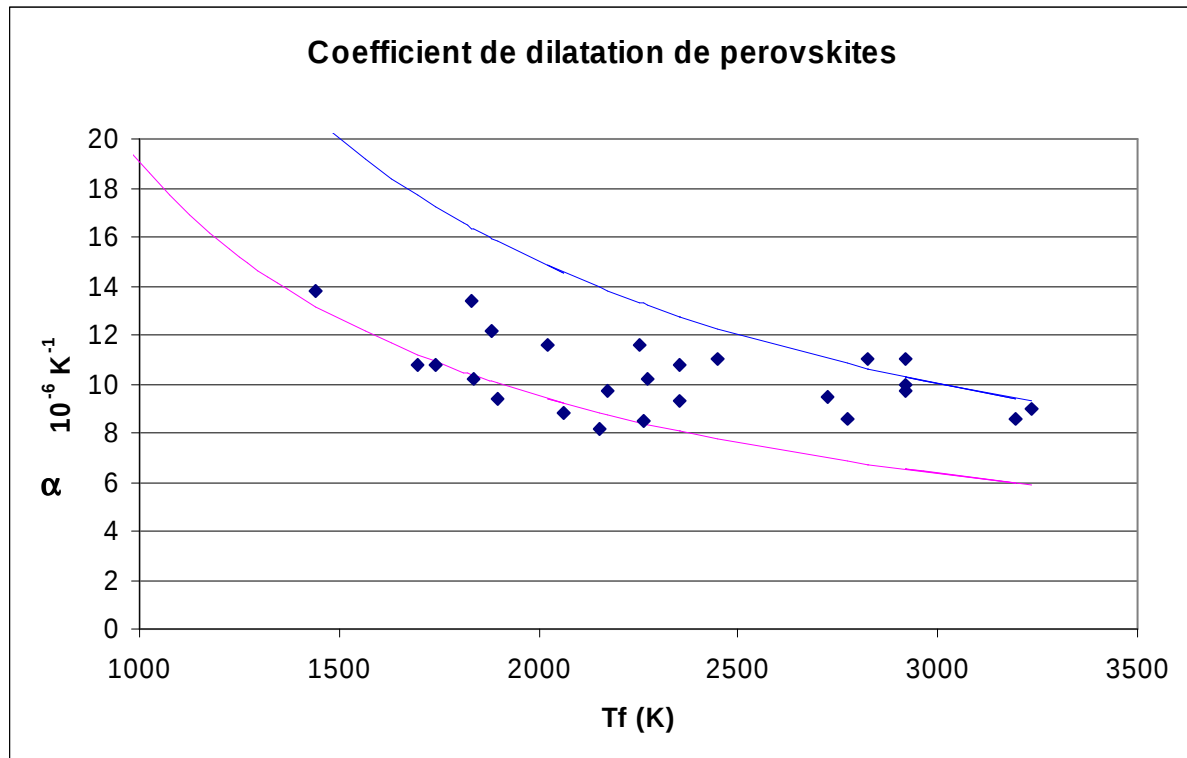


Figure 20 : Coefficient de dilatation α de perovskites en fonction de leur point de fusion T_f (d'après ^{68,69,70,71,72,73}). Les lignes continues représentent les relations empiriques proposées par Yamanaka⁵⁹ pour les dioxydes ($\alpha.T_f(K) = 0,03$) et pour les perovskites ($\alpha.T_f(K) = 0,019$)

Il ressort cependant de cette compilation que le coefficient de dilatation α tend à diminuer en fonction de la température de fusion, ce qui est attendu. Van Uitert et al.⁷⁴ ont proposé une relation empirique de la forme $\alpha.T_f = \text{constante}$ pour décrire de façon générale ces variations et, d'après Yamanaka et al.⁵⁹, la constante est égale à 0,019 pour des perovskites (courbe du bas sur la **Figure 20**) et 0,03 pour des dioxydes de structure fluorine (courbe du haut). Notre compilation, plus complète que celles précédemment publiées, montre que cette relation empirique n'est en fait pas valide. Il est néanmoins important de noter que même pour des perovskites ayant un très haut point de fusion, le coefficient de dilatation peut atteindre des valeurs relativement élevées, du même ordre de grandeur que celui de la zircone yttrée actuellement employée.

Certaines perovskites ne peuvent pas être utilisées pour une application barrière thermique pour différentes raisons :

- Les perovskites contenant du plomb car c'est un élément trop polluant pour une utilisation industrielle.
- Les perovskites à base de matériaux radioactifs (U, Pu, Th...).
- Selon les constituants de la perovskite, la température de fusion peut varier entre 1200°C jusqu'à plus de 2500°C (**Tableau 8**). Certaines perovskites sont ainsi inadaptées pour notre utilisation car elles ont des températures de fusion trop basses, par exemple certaines à base de niobium $RNbO_3$, de tantale $RTaO_3$, ou de gallium $RGaO_3$.

Nous pouvons en revanche envisager de sélectionner quelques perovskites dont la température de fusion est assez élevée, en particulier des perovskites simples du type $RR'O_3$ avec $R' = \text{Zr, Hf, Ce, Al}$ ou Ti :

Perovskites RAIO_3 :

La perovskite LaAlO_3 possède des propriétés intéressantes : un coefficient de dilatation thermique élevé ($11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) ainsi qu'une conductivité thermique assez faible (située entre 2.6 et $1.8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), mais sa température de fusion est relativement faible (2110°C). D'autres perovskites ont des conductivités minimales plus faibles (**Tableau 11**).

Perovskites RZrO_3 :

De nombreuses perovskites à base de zirconium ont déjà été étudiées pour d'autres applications que les barrières thermiques. Ainsi, on peut voir que la température de fusion est très élevée (entre 2300 et 2600°C) mais que leur coefficient de dilatation peut être faible (entre 8 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). De nombreuses études ont déjà porté sur leurs conductivités thermiques, montrant que celles-ci sont assez faibles (entre 2 et $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Perovskites RHfO_3 :

Les données sur les perovskites à base de hafnium sont assez rares et peu d'études ont porté sur leurs propriétés thermophysiques. Néanmoins, leur température de fusion semble être, comme les perovskites à base de zirconium, élevée (pour SrHfO_3 , $T_f = 2617^\circ\text{C}$) et leur dilatation thermique faible (entre 8 et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Perovskites RCeO_3 :

Les perovskites à base de cérium peuvent sembler intéressantes, notamment SrCeO_3 et BaCeO_3 . En effet, malgré leur température de fusion assez faible (1750 et 2000°C), elles possèdent un coefficient de dilatation thermique élevé (10.2 et $11.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). De plus, nous obtenons par le calcul de leur conductivité minimum (**Tableau 11**) des valeurs assez faibles ce qui est encourageant pour la suite.

Perovskite	$K_{\min}$	Perovskite	$K_{\min}$	Perovskite	$K_{\min}$	Perovskite	$K_{\min}$
LaAlO_3	1.35	SrZrO_3	1.26	SrHfO_3	1.07	SrCeO_3	1.12
		BaZrO_3	1.08	BaHfO_3	0.99	BaCeO_3	1.02

Tableau 11 : Conductivité thermique minimale (calculée selon Clarke) de certaines perovskites

b) Les perovskites complexes de type $\text{AB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$

Les perovskites complexes envisagées ici ont pour formule générale $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ dans laquelle A est un cation de grand rayon ionique (comme par exemple Ba^{2+} , Sr^{2+}), B' est un ion divalent de faible rayon ionique (comme Mg^{2+} , Zn^{2+}) et B'' un cation pentavalent également de faible rayon ionique (comme Ta^{5+} , Nb^{5+}).

De nombreux composés correspondent à cette structure, les plus communs étant le tantalate de baryum et de magnésium $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT)⁷⁵ et le tantalate de baryum et de zinc $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BZT)⁷⁶. Ces composés sont actuellement utilisés pour leurs propriétés diélectriques (car ils possèdent une constante diélectrique élevée ($Q \approx 25$)), piézo-électriques, ferroélectriques ou optiques. Ces matériaux présentent une transition ordre/désordre et le degré de désordre peut être changé selon le traitement thermique appliqué⁷⁷.

L'état désordonné possède une structure perovskite cubique, il s'agit de la structure de CaTiO_3 , de groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ (**Figure 21**). Dans cette structure, les ions B'^{2+} et B''^{5+} de ABO_3 sont répartis aléatoirement sur les sites B.

L'état ordonné est une perovskite hexagonale⁷⁸. Les deux cations B'^{2+} et B''^{5+} sont alors organisés selon les plans cristallographiques $\{111\}$ dans un ratio 1 : 2 (**Figure 21**). Cette structure ordonnée (groupe d'espace $\text{Pm}\bar{3}\text{1}$) peut être représentée de la manière suivante : $\text{A}\gamma\text{BaCbA}\gamma\text{BaCbA}$ où A, B et C représentent les couches BaO_3 , γ représente les plans de cations B' , et a et b représentent les plans de cations B'' .

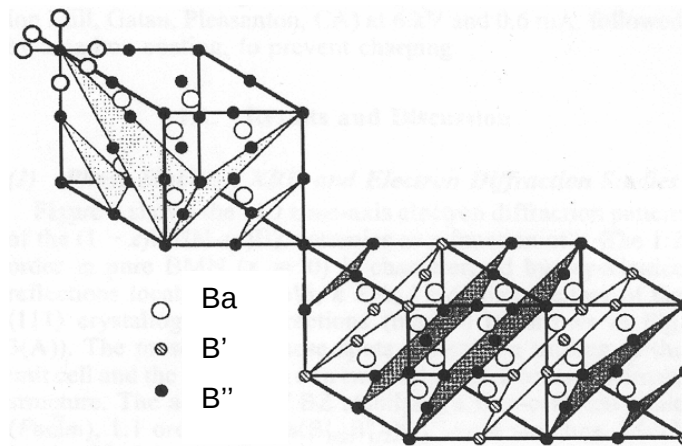


Figure 21 : Schéma de la structure ordonnée de $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$. La partie en haut et à gauche représente deux des quatre plans possibles $\{111\}$ d'empilement d'ions B' et B'' . La partie en bas à droite représente l'arrangement des ions B' et B'' pour l'un de ces plans. Les ions oxygène ont été omis pour plus de clarté

D'après Galasso et al.⁷⁹, plus fortes sont les différences de taille et de charge des cations B' et B'' , et plus grande est la probabilité d'obtenir la structure ordonnée.

Certains de ces composés présentent une transition ordre/désordre à très haute température ($>1200^\circ\text{C}$)⁷⁷ et semblent avoir une température de fusion très élevée ($>3000^\circ\text{C}$)⁷⁸.

Cette transition ordre/désordre est une propriété physique intéressante parce que si l'on peut jouer sur l'ordre de la structure, en la dopant par exemple ou en s'écartant de la composition stoechiométrique, on peut jouer sur sa résistance au frittage, propriété faisant défaut justement à la zircone yttrée.

II.7 Bilan

Pour avoir une approche originale, nous avons choisi d'explorer plutôt des oxydes qui ne sont pas à base de zircone, les compositions à base de zircones ayant déjà été largement envisagées et brevetées.

A partir du cahier des charges énoncé au premier chapitre et des critères qui en découlent et compte tenu de cette synthèse bibliographique, plusieurs systèmes peuvent être retenus :

- Parmi les pyrochlores : le zirconate au gadolinium apparaît comme une référence parmi les nouvelles compositions de barrières thermiques, avec une faible conductivité thermique et, peut-être, une bonne résistance au frittage. Le zirconate de hafnium, de masse atomique plus élevée, pourrait présenter une conductivité thermique plus basse. Ce sont des matériaux qui ont déjà fait l'objet de quelques études à l'Onera. Ces compositions ont ensuite été élaborées sous forme de matériaux massifs. Ceux-ci ont été caractérisés par diffraction des rayons X, analyse chimique ICP, porosimétrie

à l'eau. Après s'être assuré de la structure, de la composition et du caractère dense de l'échantillon, la conductivité thermique a été déterminée à partir de mesures de diffusivité thermique par la méthode flash laser.

Il en ressort que ces composés de la famille des pyrochlores présentent une conductivité thermique très faible, inférieure à $1.5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à haute température. Le fait de remplacer Zr^{4+} par Hf^{4+} , ion de masse plus importante et de rayon ionique voisin, n'apporte pas d'amélioration notable sur cette propriété.

Cependant, la famille des pyrochlores, bien qu'intéressante, est étudiée par plusieurs équipes et les compositions sont brevetées, ce qui en atténue l'intérêt pour une étude originale.

- Parmi les perovskites : la perovskite simple BaHfO_3 a une conductivité thermique minimale calculée très faible et elle présente plusieurs propriétés intéressantes : une température de fusion très élevée, une stabilité chimique et structurale, une masse atomique élevée. Par contre, son coefficient de dilatation reste relativement faible. BaHfO_3 a également été étudié auparavant à l'Onera. Ce composé présente une conductivité thermique sensiblement similaire à celle de la zircone partiellement yttrée (entre 2 et $3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à haute température). Les valeurs très faibles de conductivité thermique de BaCeO_3 et BaUO_3 ne sont pas atteintes. Plus généralement, nous avons décidé de nous intéresser aux compositions de type $\text{RR}'\text{O}_3$ avec $\text{R} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr et $\text{R}' = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$ ou Ti .

D'autre part, les perovskites complexes à base de tantale et de magnésium semblent avoir des points de fusion très élevés et les élaborateurs indiquent des températures de densification élevées (voir des difficultés à la frittage, même à 1650°C , pour des compositions particulières), ce qui augure d'une bonne résistance au frittage. En revanche, leur conductivité thermique n'est pas, à notre connaissance, publiée dans la littérature. Nous allons donc également nous intéresser aux composés du type $\text{AMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Pour faire un choix parmi ces différentes perovskites, nous avons utilisé des calculs de conductivité thermique réalisés par dynamique moléculaire. C'est ce qui est exposé dans la partie qui suit.

III Choix d'une perovskite - Utilisation de simulation numérique

Plusieurs auteurs ont contribué à la modélisation structurale et des propriétés thermiques d'oxydes de type zircone yttrée par dynamique moléculaire. C'est le cas par exemple de Lewis et Catlow⁸⁰, de Brinkman et al.⁸¹, de Li et Hafskjold⁸², de Tojo et Kawaji⁸³ ainsi que de Sawaguchi et Ogawa⁸⁴.

Plusieurs méthodes sont couramment utilisées pour calculer la conductivité thermique à partir d'une structure à l'échelle atomique. Une première méthode consiste à utiliser les relations de Green-Kubo reliant les coefficients de transport aux fluctuations microscopiques du système à l'équilibre thermodynamique. Une approche hors d'équilibre (Non Equilibrium Molecular Dynamics) utilise aussi le formalisme de Green-Kubo. Dans cette méthode, un champ extérieur perturbatif est appliqué au système et a pour effet d'agir comme un gradient de température. L'estimation du flux d'énergie ainsi créé permet d'obtenir la valeur de la conductivité thermique du matériau.

Fèvre⁵⁰ a développé une approche utilisant la dynamique moléculaire pour déterminer la conductivité thermique d'un oxyde en fonction de sa composition et de la température. Les seuls paramètres introduits sont ceux intervenant dans les potentiels interatomiques et ils sont choisis dans la littérature. L'application de cette approche à des systèmes à base de zircone montre un écart faible entre valeurs calculées et valeurs expérimentales de la conductivité thermique. Son intérêt majeur réside dans le fait qu'elle permet de déterminer des tendances et d'évaluer la conductivité thermique d'oxydes complexes.

Dans un premier temps, la microstructure à l'échelle atomique est modélisée. Le code de dynamique moléculaire MOLDY est utilisé pour équilibrer le système à une température donnée.

Une fois la microstructure modélisée et équilibrée, les propriétés thermiques sont obtenues à l'aide de simulations de type dynamique moléculaire hors d'équilibre.

III.1 Potentiels interatomiques dans les oxydes

La référence⁸⁵ présente les modèles d'interactions atomiques employés par des simulations numériques classiques afin de reproduire les propriétés physiques d'oxydes. Le potentiel d'interaction atomique de type Born-Mayer-Buckingham dans lequel l'énergie du système s'écrit :

$$E = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^N \Theta_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Équation 5}$$

avec

$$\Theta_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} e^{-r_{ij}/\rho_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Équation 6}$$

où E : énergie du système, Θ_{ij} : potentiel, r_{ij} : position de la particule i par rapport à la particule j, q_i : charge de la particule i, A_{ij} , C_{ij} et ρ_{ij} : paramètres du potentiel qui sont pris dans la littérature et la manière de les déterminer est discutée dans l'article de Lewis et Catlow⁸⁰. Les simulations présentées par la suite concernant la zircone yttrée utilisent les paramètres de Brinkman et al.⁸¹. Il est important de noter que ces paramètres n'ont pas été déterminés pour rendre compte de la conductivité thermique (ils sont en général obtenus pour rendre compte de l'énergie de cohésion, des paramètres de maille et des constantes d'élasticité). Par souci de cohérence et pour éviter d'introduire des paramètres ajustables, nous avons utilisé des paramètres déjà publiés.

Dans le cadre d'un traitement classique, le modèle d'interaction le plus simple pour décrire les matériaux ioniques correspond à un modèle d'interactions de paires. Une seconde approximation peut être faite en supposant que chaque particule porte une charge de symétrie sphérique reliée à son degré d'oxydation dans le système. Dans ce cas, la polarisabilité des particules n'est pas prise en compte. Un tel modèle est souvent appelé « modèle rigide » car les particules sont assimilées à des sphères rigides, contrairement à un modèle où la distorsion du nuage électronique, c'est-à-dire la polarisabilité, est prise en compte. Le choix d'un modèle d'interaction plutôt qu'un autre est principalement déterminé par le temps de calcul accessible, la nature des propriétés physiques sondées, outre la disponibilité des données. Dans notre cas, le modèle d'ions rigides constitue un bon point de départ.

Dans l'équation 6, le premier terme correspond à l'interaction électrostatique entre les particules de symétrie sphérique. Le second, répulsif et à courte portée, traduit le principe d'exclusion de Pauli. Enfin, le troisième correspond à l'interaction dipolaire entre dipôles fluctuants (interactions de van der Waals).

III.2 Conductivité thermique et dynamique moléculaire

a) Méthode hors d'équilibre

Lorsqu'un gradient de température est appliqué à un système macroscopique initialement à l'équilibre thermodynamique, un flux d'énergie se développe au sein de ce système en réponse à la perturbation introduite. Le tenseur de conductivité thermique K est relié au flux d'énergie J_E et au gradient de température ∇T par la loi de Fourier :

$$\vec{J}_E = -K \cdot \vec{\nabla} T \quad \text{Équation 7}$$

L'expression du flux d'énergie J_E en fonction des variables microscopiques caractérisant le système se déduit de la conservation de l'énergie totale en utilisant la relation :

$$\dot{H} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_E = 0 \quad \text{Équation 8}$$

où $\dot{H}$ désigne l'hamiltonien du système. Dans le cadre d'une approche classique, le flux d'énergie s'écrit sous la forme :

$$\vec{J}_E = \frac{1}{V} \left\{ \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \sum_{j \neq i} \Theta_{ij} \right) \cdot \vec{v}_i - \frac{1}{2} \cdot \sum_{i,j=1}^N r_{ij} \left(\vec{f}_{ij} \cdot \vec{v}_i \right) \right\} \quad \text{Équation 9}$$

où $f_{ij}^\alpha = -\frac{d\Theta_{ij}}{dr_j^\alpha}$ est la force entre la particule i située à la position $\vec{r}_i$ et la particule j à la position

$\vec{r}_j$. p_i représente la quantité de mouvement de la particule i et $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$. V désigne le volume de la boîte de simulation et Θ_{ij} l'énergie potentielle d'interaction entre les particules i et j . L'Equation 6 peut se réécrire de manière plus compacte :

$$\vec{J}_E = \frac{1}{V} \cdot \sum_{i=1}^N \vec{T}_i \cdot v_i \quad \text{Équation 10}$$

avec

$$T_i^{\alpha\beta} = \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \Theta_i \right) \cdot \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^N r_{ij}^{\alpha} \cdot f_{ij}^{\beta} \quad \text{Équation 11}$$

Plusieurs méthodes sont disponibles pour calculer la conductivité thermique en utilisant une approche fondée sur la dynamique moléculaire.

La première utilise les relations de Green-Kubo dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire. Dans cette approche, le tenseur de conductivité $K_{\alpha\beta}$ est associé à la fonction d'autocorrélation du flux d'énergie via le théorème de fluctuation-dissipation :

$$K_{\alpha\beta} = \frac{V}{3K_B T^2} \cdot \int_0^{\infty} d\tau \cdot \left\langle J_E^{\alpha}(0) \cdot J_E^{\beta}(\tau) \right\rangle_{eq} \quad \text{Équation 12}$$

Notons que cette méthode nécessite le calcul d'une fonction d'autocorrélation, ce qui numériquement pose plus de problème, pour une précision donnée, qu'une fonction à un site. Ce problème est d'autant plus sérieux que cette fonction doit être intégrée sur des temps longs, c'est-à-dire sur des régimes où le calcul devient de plus en plus imprécis.

Une seconde méthode utilise directement la loi de Fourier et consiste à découper la boîte de simulation en tranches de matière. Ensuite, une tranche « chaude » et une tranche « froide » sont définies en échangeant les vecteurs vitesse des atomes se trouvant dans la tranche « froide » avec ceux des atomes situés dans la tranche « chaude ». Ce processus donne lieu à un transfert d'énergie de la tranche froide vers la tranche chaude. Un gradient de température dépendant de la conductivité thermique se développe alors dans les tranches intermédiaires. La valeur de la conductivité thermique est obtenue en calculant le gradient de température lorsqu'un régime stationnaire est établi. Cette approche consiste donc à imposer un flux d'énergie et à mesurer un gradient de température induit. La conductivité thermique est ensuite déduite grâce à l'**Equation 12**. Cette méthode n'a pas été retenue pour cette étude car les tailles des boîtes de simulation doivent être assez grandes pour que le système étudié puisse être découpé en tranches de matière, chacune présentant un état d'équilibre thermodynamique local.

Une troisième méthode dite de « Dynamique Moléculaire Hors d'Equilibre » (NEMD, pour Non Equilibrium Molecular Dynamics) a été choisie. Elle est exposée dans les références ^{86,87,88}. Nous la décrivons succinctement ici.

Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire, un système caractérisé par un hamiltonien H_0 est soumis à une petite perturbation décrite, quant à elle, par l'hamiltonien $H_1(t) = - \int a(\vec{r}, t) \cdot A(\vec{r}) \cdot d\vec{r}$, où A est la quantité conjuguée du champ extérieur a . En utilisant une théorie de perturbation sur l'opérateur densité, la moyenne hors d'équilibre d'une quantité thermodynamique B est donnée par :

$$\left\langle B(\vec{r}, t) \right\rangle_a = \frac{1}{k_B T} \cdot \int d\vec{r}' \cdot \int_0^t dt' \cdot a(\vec{r}', t') \cdot \left\langle B(\vec{r}', t'-t) \cdot A(\vec{r}', t') \right\rangle_{eq} \quad \text{Équation 13}$$

La relation de Green-Kubo (**Equation 12**) pour le tenseur de la conductivité $K_{\alpha\beta}$ se déduit de l'expression précédente en prenant $\dot{\vec{A}} = J_E^\beta(\vec{r})$, $\vec{B} = J_E^\alpha(\vec{r})$ et $a(\vec{r}, t) = -\frac{1}{T} \cdot \vec{\nabla} \cdot \delta T(\vec{r}, t)$.

Dans le cadre de la méthode hors d'équilibre, les équations du mouvement de chaque particule sont modifiées par un champ extérieur uniforme $a(\vec{r}, t) = \vec{F}_{ext.}(t)$,

$$\frac{\dot{\vec{r}}_i}{m_i} = \frac{\dot{\vec{p}}_i}{m_i} \text{ et } \frac{\dot{\vec{p}}_i}{m_i} = \vec{f}_i + \vec{D}_i \cdot \vec{F}_{ext.}(t) \quad \text{Équation 14}$$

Le tenseur $\vec{D}_i$ représente le couplage entre la perturbation et le système. Dans ce cas, l'équation 13 reste valide mais avec $\dot{\vec{A}}$ remplacé par $\dot{\vec{H}}_0$. En définissant $\vec{D}_i$, à l'aide de la relation $\dot{\vec{H}}_0 = -J_E \cdot \vec{F}_{ext.}(t)$, c'est-à-dire :

$$D_i^{\alpha\beta} = \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_i} + \Theta_i \right) \delta_{\alpha\beta} - \frac{1}{2} \cdot \sum_{j=1}^N r_{ij}^\alpha \cdot f_{ij}^\beta + \frac{1}{2N} \cdot \sum_{k=1}^N \sum_{j=1}^N r_{kj}^\alpha \cdot f_{kj}^\beta \quad \text{Équation 15}$$

On obtient :

$$K_{\alpha\beta} = \lim_{F_{ext.} \rightarrow 0} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle J_E^\beta \rangle_t}{V T F_{ext.}^\alpha(t)} \quad \text{Équation 16}$$

Cette formule est du premier ordre vis-à-vis du flux d'énergie J_E contrairement à la relation de Green-Kubo qui est du second ordre en J_E . Seule la moyenne temporelle de J_E doit être calculée et l'intégration d'une quantité comme la fonction d'autocorrélation du flux d'énergie n'est plus nécessaire. Nous évitons ainsi les difficultés numériques discutées plus haut. De ce point de vue, la méthode hors d'équilibre est plus attrayante que celle utilisant directement les relations de Green-Kubo.

Pour utiliser l'**Equation 16**, il suffit d'appliquer au système plusieurs valeurs du champ extérieur $F_{ext.}$ et de mesurer à chaque fois la valeur moyenne sur le temps du flux d'énergie $J_E(t)$. Le tenseur de conductivité thermique associé aux directions de $F_{ext.}$ et de $J_E(t)$ se déduit en déterminant la pente de la courbe représentant $\langle J_E \rangle_t$ en fonction de $F_{ext.}$, dans le régime linéaire. La précision sur la valeur de la conductivité thermique ainsi calculée pour la zircone yttrée est comprise entre 0,2 W.m⁻¹K⁻¹ pour le pire des cas et de 0,03 W.m⁻¹K⁻¹ pour les calculs à hautes températures, ce qui est très acceptable. Une attention toute particulière doit être portée sur l'amplitude du champ extérieur appliqué. En effet, une valeur trop importante entraîne une instabilité causée par la non linéarité des équations du mouvement.

La méthode NEMD a été implémentée dans le code de Dynamique Moléculaire MOLDY par Fèvre⁵⁰. Dans MOLDY, l'intégration de l'équation du mouvement de chaque particule est réalisée à l'aide d'une variante de l'algorithme prédicteur-correcteur de Beeman^{89,90} et les valeurs de l'énergie et des forces électrostatiques sont déterminées par la méthode de sommation d'Ewald. Avant de calculer la conductivité thermique, les configurations atomiques générées à différentes températures sont

équilibrées durant quelques picosecondes à la même température et à pression nulle. Puis le calcul de la conductivité thermique à proprement dit est lancé.

b) Résultats sur la zircone yttrée

Des nombreux calculs ont été effectués sur la zircone yttrée afin de valider les résultats numériques obtenus par cette méthode en les comparant avec les valeurs expérimentales connues de la zircone yttrée⁵⁰. Tous les paramètres concernant la modélisation de la structure de la zircone yttrée sont fournis en annexe.

La température de Debye du système $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ est de l'ordre de 500K. Puisque les calculs sont effectués dans le cadre d'une approche classique, la comparaison simulation-expérience n'est valide que pour des températures supérieures à 500K.

Pour la zircone partiellement (8 % molaire d'yttrine) et complètement (40% molaire d'yttrine) stabilisée, les calculs sont en bon accord qualitatif avec les résultats expérimentaux obtenus sur ces systèmes. On retrouve la valeur attendue pour la zircone partiellement stabilisée (le système actuellement utilisé pour les barrières thermiques) d'environ $2,5 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ à 1500K.

Compte tenu des incertitudes liées aux calculs et celles expérimentales, il s'avère que ce mode de calcul pour obtenir la conductivité thermique permet d'avoir un bon ordre de grandeur et donc de pouvoir comparer les oxydes entre eux et de sélectionner les systèmes potentiellement intéressants, ce que nous avons effectué sur les perovskites.

III.3 Utilisation du code sur la famille des perovskites

Obtenir la conductivité thermique des perovskites en fonction de la température par cette méthode a nécessité un certain nombre d'adaptations. Notamment, pour les perovskites complexes, d'une part de structure cubique désordonnée, où il a fallu introduire justement cette notion de désordre, et d'autre part de structure hexagonale ordonnée, où il a fallu introduire une maille hexagonale¹. Tous les paramètres concernant les différentes structures des perovskites sont fournis en annexe.

a) Calculs préliminaires

Perovskites simples :

Des calculs préliminaires ont été engagés sur les perovskites simples de type $\text{RR}'\text{O}_3$ (avec $\text{R} = \text{Ba}, \text{Ca}$ ou Sr et $\text{R}' = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$ ou Ti). Ces calculs ont été effectués pour une température de 1500K, température typique de l'application barrière thermique, avec 10000 pas de 2.10^{-9} s et pour des nombres d'atomes compris entre 2000 et 3000. Ce sont des calculs courts et effectués sur de petites structures afin juste de pouvoir comparer qualitativement les différents oxydes entre eux. Les valeurs de conductivité obtenues sont présentées dans la **Figure 22**.

¹ Les modifications sur le logiciel ont été faites par J.-M. Dorvaux et M. Fèvre.

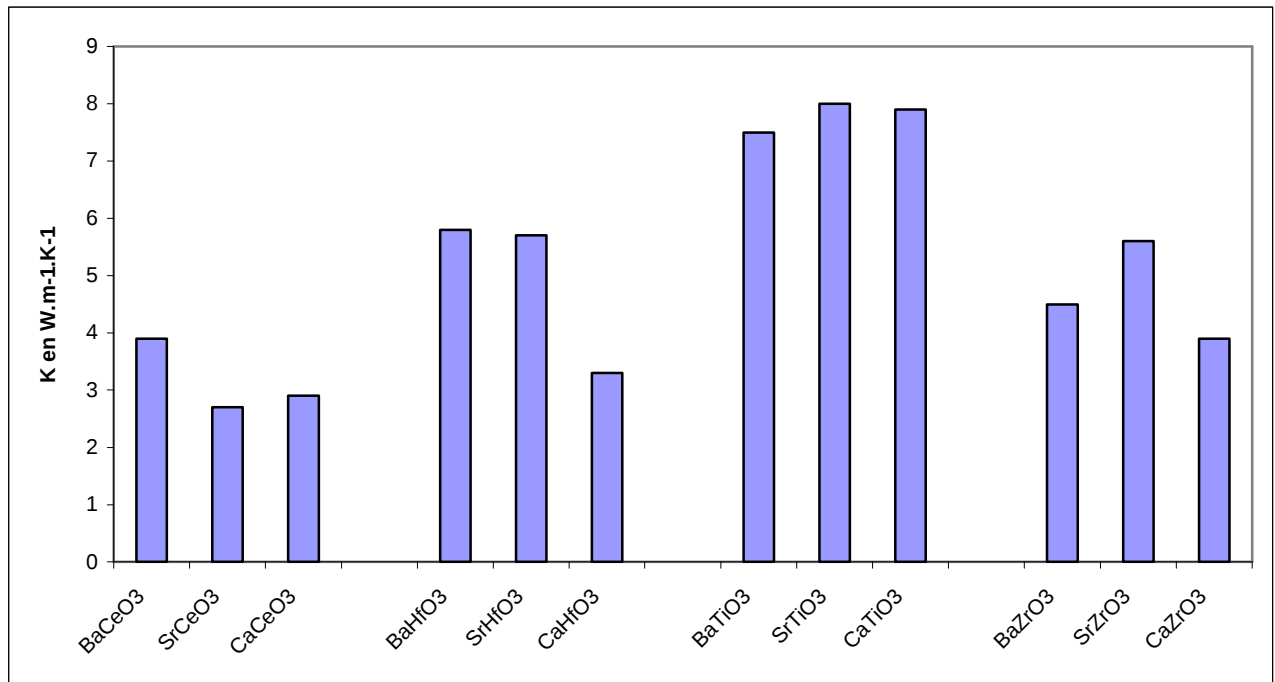


Figure 22 : Conductivité thermique calculée de perovskites simples à 1500K

Il est difficile d'interpréter ces variations car plusieurs propriétés ou grandeurs interviennent dans la conductivité thermique d'un oxyde : force des liaisons, masses des ions (et rapports de masses), distorsions de réseau, etc. Néanmoins, il est intéressant de noter que la distorsion de réseau doit jouer un rôle significatif. Cette distorsion peut être caractérisée dans les perovskites par un « facteur de tolérance », le facteur de Goldsmith, défini par le rapport⁹¹ :

$$t = \frac{R_R + R_O}{\sqrt{2} \cdot (R_{R'} + R_O)} \quad \text{Équation 17}$$

où R_R , $R_{R'}$ et R_O désignent les rayons ioniques de R, R' et O.

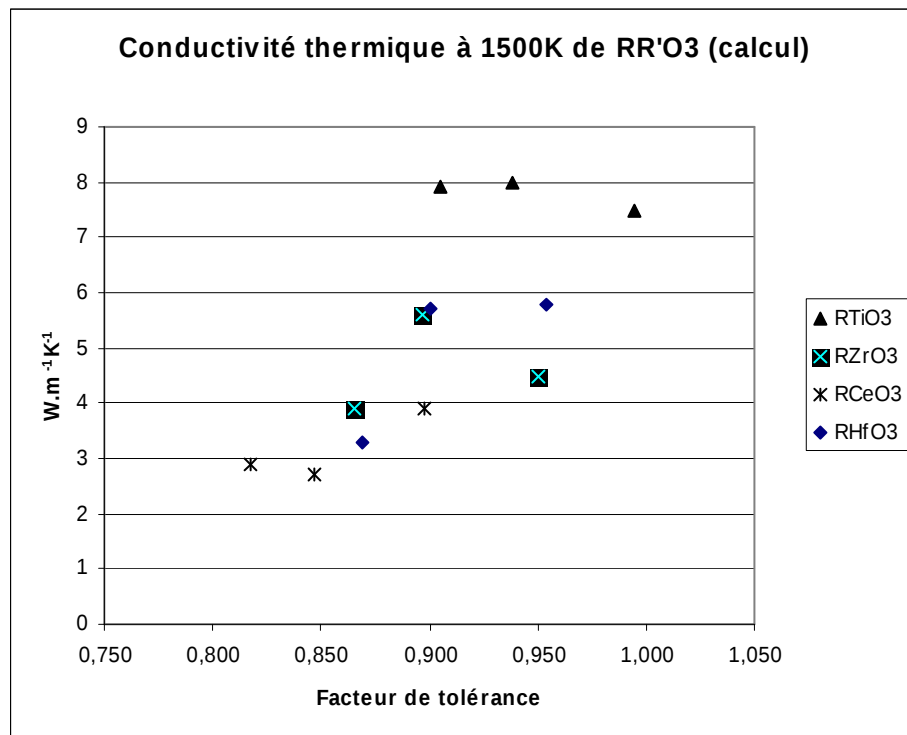


Figure 23 : Variations en fonction du facteur de tolérance de la conductivité thermique calculée pour des perovskites $RR'O_3$

Pour la structure cubique idéale des perovskites, ce facteur vaut 1. Il peut descendre jusqu'à 0,75.

Si l'on reporte (Figure 23) les valeurs de conductivité thermique calculée en fonction de ce rapport, il apparaît une tendance selon laquelle plus la distorsion est grande, plus la conductivité thermique tend à être basse. Il n'est pas illogique de penser que plus la distorsion de réseau est grande, plus le transfert de phonons est perturbé.

D'après l'examen de ces résultats :

- Les systèmes avec Ti ont des conductivités thermiques élevées, ce qui est probablement liée à des masses moyennes faibles.
- Les composés les plus intéressants, pour ce qui est de la conductivité thermique, sont $SrCeO_3$, mais son point de fusion est modeste (2000°C), $BaCeO_3$ (point de fusion inconnu) et $CaCeO_3$ (point de fusion : 2450°C). Ils ne semblent pas apporter de réels gains par rapport à la zircone yttrée.

Perovskites complexes :

D'autre part, nous avons également effectué des calculs préliminaires sur des perovskites complexes de type AMT (où A = Ba, Sr ou Ca, M = Mg et T = Ta). De même, une simple comparaison qualitative étant attendue dans une première approche, ces simulations ont été réalisées avec un faible pas de temps (10000 pas de 2fs) et un faible nombre d'atomes (3000) afin de diminuer les temps de calcul. Nous exposons donc des résultats relatifs puisque les valeurs de conductivité obtenues à faible pas de temps sont très surestimées, cependant, les tendances sont correctes.

Les résultats relatifs (par rapport au CMT à 800K) de la conductivité thermique (suivant l'axe [100] dans la maille cubique supposée ordonnée parente) obtenus pour trois perovskites complexes

$\text{Ca}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (CMT), $\text{Sr}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (SMT) et $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ (BMT) sont donnés. Il apparaît clairement que la perovskite BMT présente la plus faible conductivité entre 800 et 1500 K.

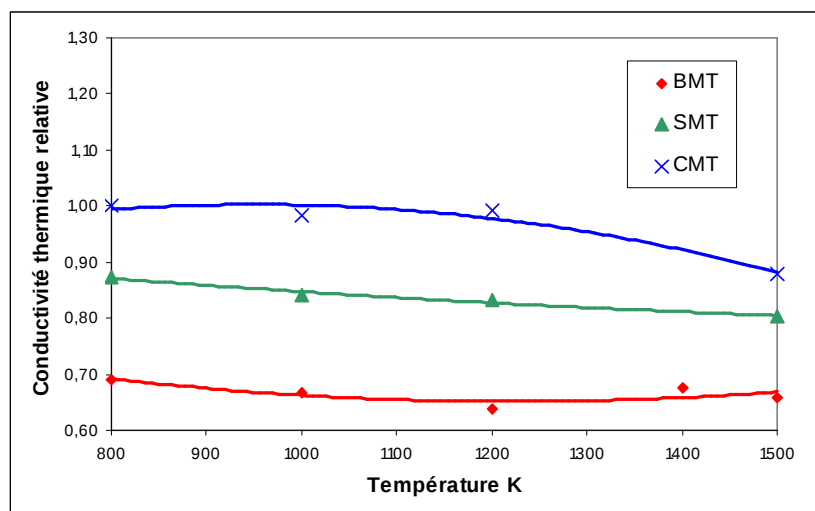


Figure 24 : Conductivité thermique calculée en fonction de la température de perovskites complexes

Nous nous sommes alors intéressé plus particulièrement à ce composé $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, noté BMT : pour le tantalate de baryum et de magnésium, le passage de la structure désordonnée à la structure ordonnée a lieu dans une gamme de température de 1500-1600°C⁷⁸.

Le BMT ($\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$) présente l'intérêt majeur d'être particulièrement réfractaire ($T_f \approx 3100^\circ\text{C}$ d'après [92]), ce qui laisse prévoir une résistance au frittage assez grande. Le coefficient de dilatation thermique du BMT est plus faible que celui de la zircone yttrée ($\alpha = 9,0 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ d'après Guo et al.⁹³), mais reste acceptable.

A notre connaissance, la conductivité thermique du BMT n'est pas publiée et nous avons tenté de l'approcher en calculant la conductivité minimale. Mais pour ce faire, il est nécessaire de disposer de certaines informations concernant le matériau : le nombre d'atomes par maille, sa masse volumique, sa masse molaire et son module d'Young. Ce dernier n'étant pas disponible dans la littérature, nous l'avons estimé par extrapolation. En effet, pour une même famille de matériaux, on peut supposer que module d'Young et température de fusion sont liés en première approximation par une loi linéaire. En traçant $E = f(T_f)$ pour des perovskites pour lesquelles ces données sont connues, on peut donc en principe accéder à une estimation du module d'Young de BMT.

Sur le graphe de la Figure 25 ont été placées les valeurs des modules d'Young en fonction des températures de fusion des composés suivants : LaCoO_3 , BaCeO_3 , BaZrO_3 , BaTiO_3 , MgSiO_3 , CaTiO_3 , PbTiO_3 , SrTiO_3 et SrCeO_3 . Il apparaît deux ensembles de points : des points alignés selon une droite et qui ont des valeurs de module élevées et un ensemble de points ayant des valeurs nettement inférieures. Si l'on approfondit les caractéristiques des matériaux de ce deuxième ensemble (LaCoO_3 , BaCeO_3 , BaZrO_3 et SrCeO_3), on s'aperçoit que leur densité est loin de la densité théorique et que leur module est bas, vraisemblablement en raison d'une porosité relativement élevée.

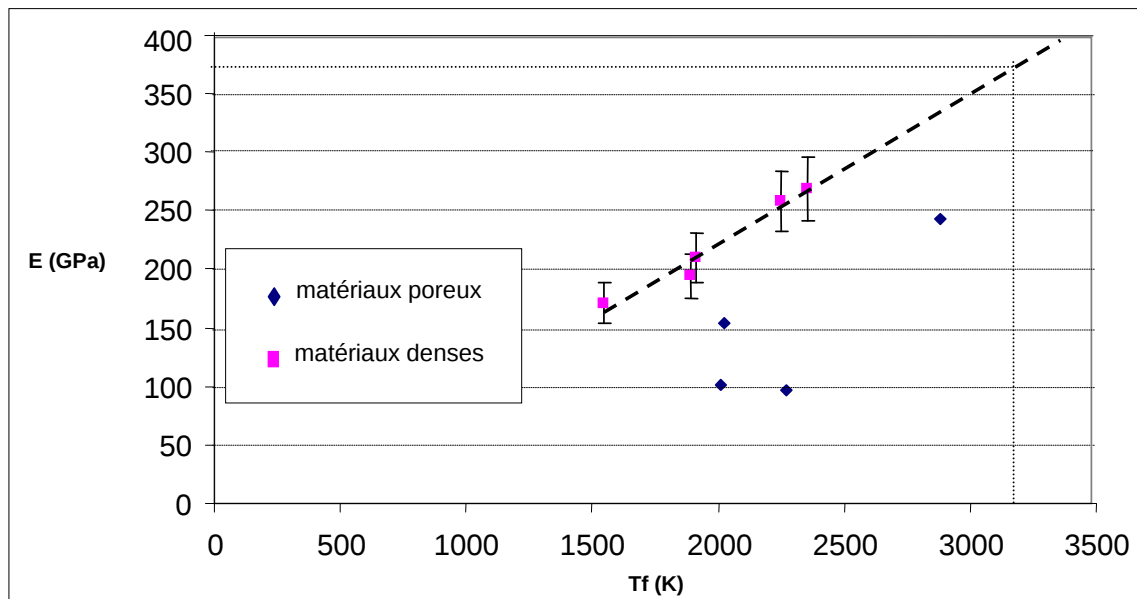


Figure 25 : Module d'Young en fonction de la température de fusion pour la famille des perovskites

Le BMT ayant une température de fusion d'environ 3100°C, on peut, en extrapolant, estimer son module d'Young à ≈ 370 GPa, ce qui est très élevé. Il s'ensuit que la conductivité minimale calculée de ce composé est égale à $1.52 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur peut sembler un peu élevée comparée aux conductivités thermiques minimales d'autres perovskites indiquées dans le **Tableau 12**. A noter que ces valeurs ont été calculées en prenant un module E sur la droite de la **Figure 25**.

Perovskite	Kmin ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
BaCeO ₃	1.08
SrCeO ₃	1.27
SrHfO ₃	1.39
BaZrO ₃	1.46
BMT	1.52
LaAlO ₃	1.47
SrZrO ₃	1.55

Tableau 12: Conductivités thermiques minimales calculées (E extrapolé à partir de la Figure 25)

Cependant, le BMT présente une conductivité minimale calculée tout de même basse et il reste donc un bon candidat pour remplacer la zircone yttrée. Enfin, une dernière propriété le rend encore plus intéressant.

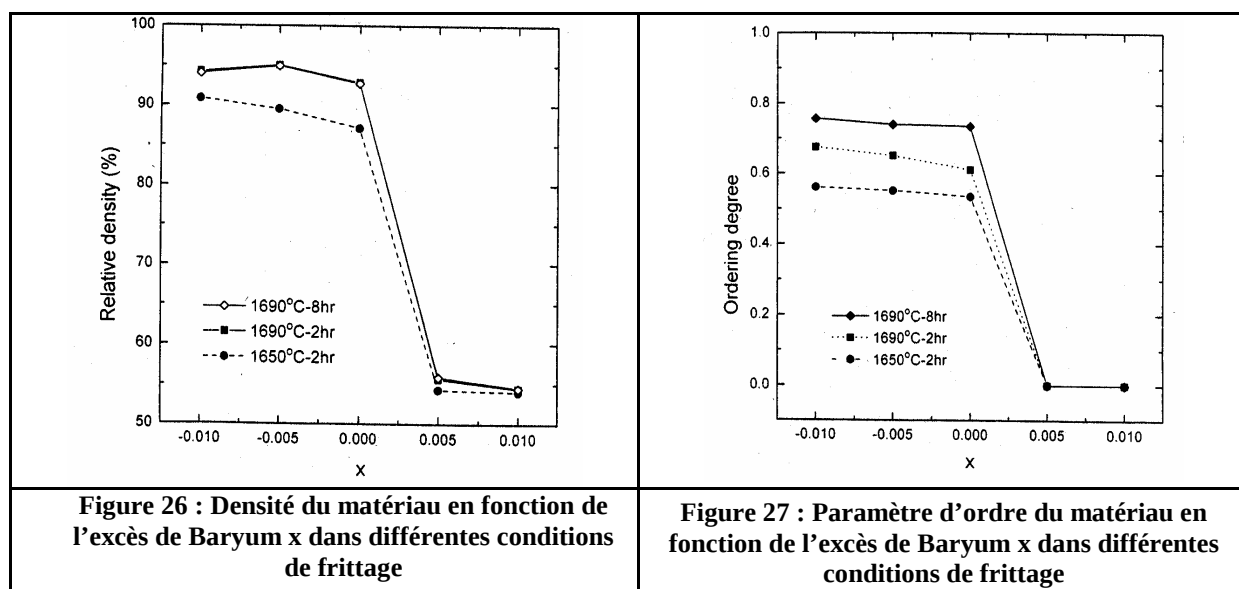
En effet, Lu et al.⁹⁴ ont montré que l'ajout d'un faible excès de Ba par rapport au BMT stoechiométrique (de l'ordre de 0.5 % à 1%) diminue l'aptitude au frittage du matériau (**Figure 26**) et abaisse le paramètre d'ordre (**Figure 27**).

Le paramètre d'ordre de la perovskite défini par Guo et al.⁹³ s'exprime de la manière suivante :

$$S = \sqrt{\frac{(I_{100}/I_{110})_{obs}}{(I_{100}/I_{110})_{order}}}$$

où $(I_{100}/I_{110})_{obs}$ représente le rapport des intensités expérimentales des pics (100) et (110) du diagramme de diffraction de la perovskite et $(I_{100}/I_{110})_{order}$, le ratio de ces mêmes intensités pour une structure complètement ordonnée. Ce dernier ratio a pour valeur 8.3/100 dans le cas du BMT. Le paramètre d'ordre a pour valeur 0 pour une perovskite totalement désordonnée et 1 pour une perovskite totalement ordonnée.

Le fait de désordonner la distribution des ions Mg et Ta devrait abaisser la conductivité thermique. Le fait que le frittage est plus difficile est un élément très favorable pour conserver la porosité des dépôts et par là même éviter une augmentation de la conductivité thermique d'un dépôt lors de maintiens à haute température. Par ailleurs, le caractère réfractaire du matériau serait conservé.



La perovskite complexe, $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$, présente donc l'intérêt majeur d'un fort point de fusion, ce qui augure d'une très bonne stabilité structurale. Il s'avère en plus qu'une légère modification de composition du BMT stoechiométrique dégrade l'aptitude au frittage, ce qui pourrait se révéler très important pour l'application comme barrière thermique. On peut penser que la porosité d'un dépôt (EBPVD ou projeté) restera stable à haute température. Nous nous proposons donc de réaliser des matériaux denses de BMT (stoechiométriques et éventuellement de composition légèrement modifiée) pour évaluer la stabilité de la porosité et leur propriétés thermiques (conductivité et dilatation).

Il serait particulièrement intéressant d'étudier les mécanismes qui conduisent à cette résistance au frittage, ce qui pourrait donner des indications sur la façon d'améliorer la stabilité à haute température d'autres systèmes.

Nous l'avons vu, sa conductivité thermique n'est pas, à notre connaissance, publiée dans la littérature. Nous proposons donc dans un premier temps, d'effectuer des calculs par dynamique moléculaire plus complets sur ce composé afin d'évaluer sa conductivité thermique en fonction de la température et son coefficient de dilatation thermique.

b) Calculs complémentaires sur le BMT

Nous avons entrepris d'effectuer des calculs plus complets sur le BMT que ceux présentés dans le paragraphe précédent, avec notamment un nombre d'atomes plus important (8000) et un nombre de pas de temps plus grand (20000), afin d'obtenir plus précisément la conductivité thermique et aussi le coefficient de dilatation en fonction de la température. La structure simulée du BMT est la structure hexagonale ordonnée, structure adoptée après frittage à 1650°C. Les calculs similaires ont été également effectués sur la zircone yttrée afin de comparer les deux oxydes. Tous les paramètres cristallographiques et les potentiels interatomiques (tous provenant de la même source⁸⁰) liés aux deux oxydes sont fournis en **annexe I**.

Coefficient de dilatation thermique :

Les simulations permettent de suivre l'évolution des paramètres de maille a (=b) et c en fonction de la température T et donc de déduire le coefficient de dilatation α dans chaque direction ($\alpha_{11} = \alpha_{22}$ et α_{33}) à l'aide de la relation suivante :

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{(a(T) - a_0)}{(T - T_0)} \quad \text{Équation 18}$$

Le coefficient de dilatation moyen est calculé d'après la relation ci-dessous:

$$\alpha_{\text{moyen}} = \frac{2}{3} \alpha_{11} + \frac{1}{3} \alpha_{33} \quad \text{Équation 19}$$

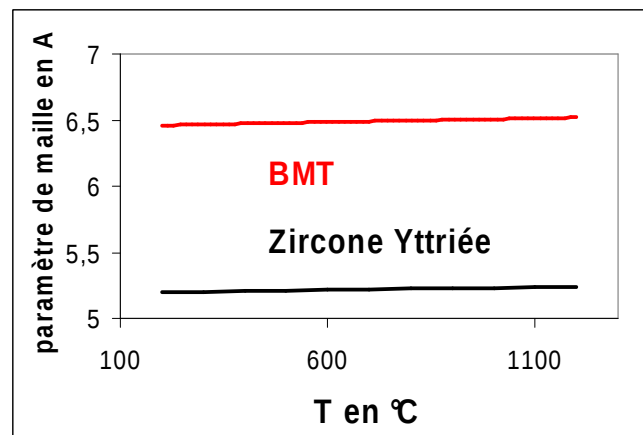


Figure 28 : Paramètres de maille calculés pour la zircone complètement stabilisée⁵⁰ et le BMT

Pour le système BMT, nous obtenons un coefficient de dilatation moyen entre 200 et 1200 °C de $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Pour la zircone complètement stabilisée, nous obtenons un coefficient de dilatation moyen entre 200 et 1200 °C de $8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Si nous comparons ces valeurs calculées à des valeurs obtenues dans la littérature (**Tableau 13**), nous observons que la tendance n'est pas conservée, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation calculé du BMT est plus élevé que celui de la zircone yttrée. Il faut noter que nous n'avons trouvé qu'une valeur

expérimentale concernant la perovskite complexe BMT. Si la tendance obtenue numériquement est par la suite vérifiée expérimentalement, ceci sera de bon augure pour l'oxyde BMT sélectionné, son coefficient de dilatation serait encore plus proche de celui des autres couches du système barrière thermique.

Coefficient de dilatation en 10^{-6} K^{-1} entre 200 et 1200°C	Simulations	Littérature
Zircone yttrée (10% mol. Y_2O_3)	8	10 (^{95, 96})
BMT	9	9 (Guo et al. ⁹³)

Tableau 13 : Coefficient de dilatation moyen entre 200 et 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

Conductivité thermique :

La **Figure 29** montre l'évolution en fonction de la température des conductivités thermiques selon l'axe a (contenu dans le plan basal) et selon l'axe c (perpendiculaire au plan basal) du BMT ordonné. Ainsi, la valeur moyenne de la conductivité est calculée avec la relation ci-dessous :

$$K_{\text{moyen}} = \frac{2}{3}K_{11} + \frac{1}{3}K_{33} \quad \text{Équation 20}$$

Nous obtenons une conductivité moyenne à 1200°C de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Remarquons que la conductivité selon l'axe c ne dépasse pas $1,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ au-dessus de 700K. Ces valeurs très basses de conductivités pourraient provenir de l'alternance des plans de Ta et de Mg selon la direction c du BMT ordonné hexagonal.

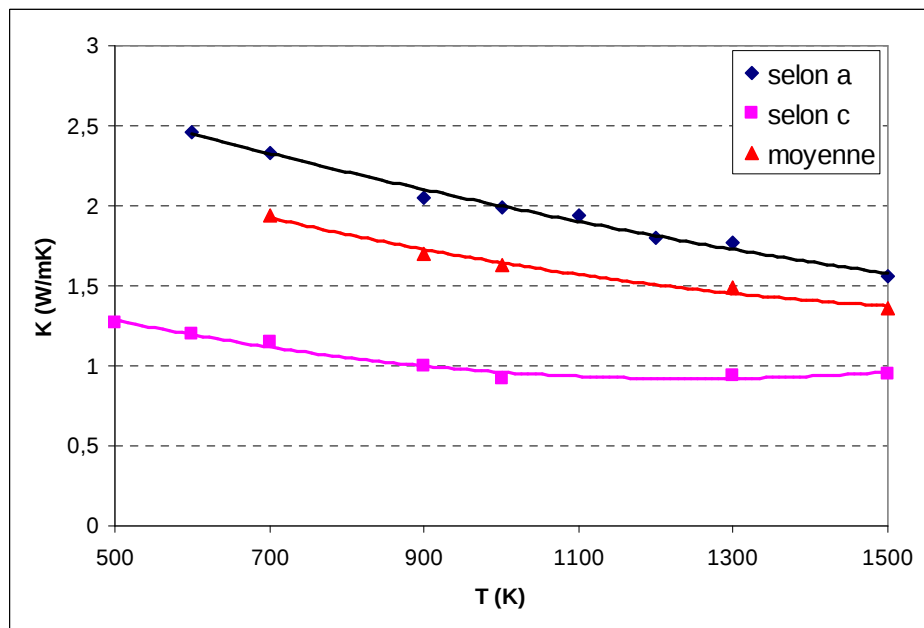


Figure 29 : Conductivités thermiques calculées du BMT en fonction de la température

La Figure 30 présente en comparaison, les résultats obtenus sur la zircone complètement stabilisée :

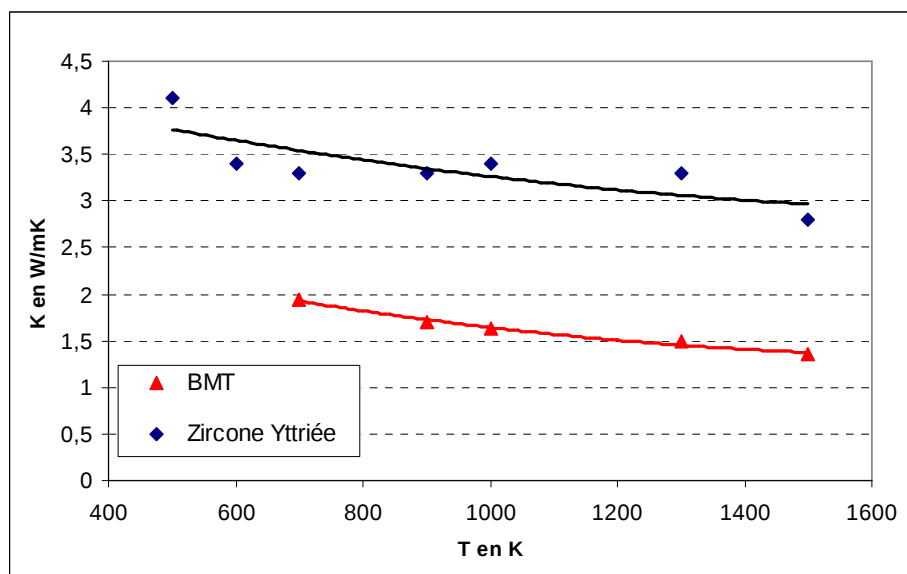


Figure 30 : Conductivités thermiques calculées du BMT et de la zircone complètement stabilisée⁵⁰ en fonction de la température

Pour la zircone yttrée, nous obtenons une conductivité thermique à 1200 °C de $2,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Compte tenu des incertitudes sur les calculs, la conductivité thermique à 1200°C de la zircone yttrée est en bon accord avec des valeurs bibliographiques ; l'évolution avec la température est correctement reproduite. Pour le BMT, nous n'avons pas de valeur bibliographique. Nous pouvons tout de même noter que la conductivité thermique obtenue à 1200°C rejoint la valeur de la conductivité thermique minimale calculée précédemment.

Conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1200°C	Simulations	Littérature
Zircone yttrée (10% mol. Y_2O_3)	2,8	2-2,5(⁹⁷ , ⁹⁸)
BMT	1,4	Kmin ~ 1,5

Tableau 14 : Conductivité thermique à 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

Il faut noter cependant que le résultat du calcul de la conductivité sur la perovskite est à prendre avec précautions. En effet, Lewis⁸⁰ ne proposant de données concernant les potentiels interatomiques liés au tantale, nous avons utilisé les potentiels d'un ion proche, le niobium, tout en conservant les autres données concernant le tantale (masse atomique, charge). Nous reviendrons sur cette remarque dans le chapitre III lorsque nous ferons une comparaison de nos calculs avec les résultats expérimentaux.

III.4 Conclusions

Les calculs complémentaires effectués sur la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ nous confortent dans le choix de cet oxyde. En effet, si ceux-ci sont vérifiés expérimentalement, le $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ semble être un bon candidat pour remplacer la zircone yttrée pour l'application barrière thermique. Cet oxyde présenterait une conductivité basse à haute température (de l'ordre de $1,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1200°C) et un coefficient de dilatation plus élevé que celui de la zircone yttrée. De plus, cet oxyde présente un très haut point de fusion (de l'ordre de 3000°C), ce qui indique une très bonne stabilité à haute température.

Nous avons donc envisagé dans la suite de déterminer expérimentalement la conductivité et la dilatation thermique de cette perovskite, ce qui sera présenté dans le troisième chapitre, et d'évaluer sa résistance au frittage, ce qui sera présenté dans le quatrième chapitre.

Pour ce faire, nous avons entrepris de mettre un point un procédé d'élaboration pour obtenir des matériaux denses de cette composition, et éventuellement de compositions non stoechiométriques. Ceci est présenté dans le chapitre suivant. Pour disposer d'une référence, nous avons également élaboré des zircons yttrés, complètement stabilisés pour ne pas observer de transformations de phases à haute température.

-
- ¹ G. A. Slack, "The thermal conductivity of nonmetallic crystals", *Solid State Physics*, 34, pp. 1-71 (1979)
- ² J. R. Nicholls, R. G. Wellman, M. J. Deakin, "Erosion of thermal barrier coatings", *Materials at high temperatures*, Vol. 20, n°2, pp. 207-218 (2003)
- ³ S. Krämer, J. Yang, C. G. Levi and C. A. Johnson, "Thermochemical Interaction of Thermal Barrier Coatings with Molten CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ (CMAS) Deposits", *J. Amer. Ceram. Soc.* (2006)
- ⁴ W. D. Kingery, "Thermal conductivity: XII – Temperature dependence of conductivity for single phase ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 38, n°7, pp. 251-256 (1955)
- ⁵ D. R. Clarke, "Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings", *Surf. Coat. Technol.*, 163-164, pp. 67-74 (2003)
- ⁶ M.-L. Antti, O. Babushkin, Z. Shen, M. Ngren, R. Warren, "Thermal expansion behaviour of high melting point oxides. Key Engineering Materials", 164-165, pp. 279-282 (1999)
- ⁷ L. G. Van Uitert, H. M. O'Bryan, M. E. Lines, H. J. Guggenheim, G. Zyzik, "Thermal expansion – an empirical correlation", *Mat. Res. Bull.*, Vol. 12, pp. 261-268 (1977)
- ⁸ N. R. Rebollo, A. S. Gandhi, C. S. Levi, "Phase stability issues in emerging TBC systems", *Proc. 2003 Meeting of the Electrochemical Society*
- ⁹ C. Johnson, Communication au séminaire MURI (UCSB, janvier 2003)
- ¹⁰ Travaux en cours à l'ONERA / Levi 2004
- ¹¹ M.-H. Vidal-Sétif, C. Rio, R. Mévrel, Etude pilote "Retour d'expérience BT", Expertise ONERA, RT 1/08552 DMMP (Octobre 2003)
- ¹² R. M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle and C.G. Levi, "Thermochemical compatibility between alumina and ZrO₂–GdO_{3/2} thermal barrier coatings", *Acta Materialia*, Vol. 53, n°11, pp. 3281-3292 (2005)
- ¹³ J. R. Nicholls, R. G. Wellman, M. J. Deakin, "Erosion of thermal barrier coatings", *Materials at high temperatures*, Vol. 20, n°2, pp. 207-218 (2003)
- ¹⁴ R. Mévrel, « Barrières thermiques pour aubages de turbines aéronautiques, Etat de l'art et perspectives », *La Recherche Aérospatiale*, 5-6, pp. 381-392 (1996)
- ¹⁵ T. Sata, "High temperature vaporizations of single oxides", *Refractories*, Japan, 4, 34-233, 45-53 (1982)
- ¹⁶ <http://www.materials-unaxis.com>
- ¹⁷ O. Lavigne, Projet européen TBCPLUS
- ¹⁸ R. L. Gibby, "The effect of Plutonium Content on the thermal Conductivity of (U,Pu)O₂ solid solutions", *Journal of Nuclear Materials*, 38, pp. 163-177 (1971)
- ¹⁹ K. Bakker, E. H. P. Cordfunke, R. J. M. Konings, R. P. C. Schram, "Critical evaluation on the thermal properties of ThO₂ and Th_{1-y}U_yO₂ and a survey of the literature data on Th_{1-y}Pu_yO₂", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 250, pp. 1-12 (1997)
- ²⁰ Thermal Conductivity and Thermal Diffusivity of Solid UO₂,
<http://www.insc.anl.gov/matprop/uo2/cond/solid/index.php>
- ²¹ Touloukian vol 4., "Oxides and their solutions and mixtures", *Thermophysical Properties of High Temperature Solid Materials*
- ²² G. V. Samsonov, "The Oxide Handbook Second Edition", Edition IFI/PLENIUM

-
- ²³ S. Spinner, F. P. Knudsen et L. Stone, "Elastic Constant-Porosity Relations for Polycrystalline Thoria", *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 67C, pp. 39-46 (1963)
- ²⁴ J. P. Panakkal, "Use of Longitudinal Ultrasonic Velocity as a Predictor of Elastic Moduli and Density of Sintered Uranium Dioxide", *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*, 38, pp. 161-165 (1991)
- ²⁵ S. L. Dole, O. Hunter, C. J. Wooge, "Elastic Properties of Monoclinic Hafnium Oxide at Room Temperature", *Journal of the American Ceramic Society*, 60, pp. 488-490 (1977)
- ²⁶ S. K. Chan, Y. Fang, M. Grimsditch, Z. Li, M. V. Nevitt, W. M. Robertson, E. S. Zouboulis, "Module de la zirconie pure monoclinique (moyenne de Hill)", d'après "Temperature dependence of the elastic moduli of monoclinic zirconia", *J. Amer. Ceram. Soc.*, Vol. 74, n°7, pp. 1742-44 (1991)
- ²⁷ W. P. Minnear et R. C. Bradt, "Elastic Properties of Polycrystalline TiO_{2-x} ", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60, n°9, pp. 458-459 (1977)
- ²⁸ M. Gerl, J.-P. Issi, « Physique des matériaux. Traité des Matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, vol. 8. (1997)
- ²⁹ C. Kittel, « Introduction à la physique de l'état solide », Dunod (1972)
- ³⁰ P. G. Klemens, "Theory of the thermal conductivity of solids. Thermal Conductivity 1", R. P. Tye editor, Academic Press, 1-68 (1969)
- ³¹ B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zirconie- Relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », Thèse de l'université Paris VI (2002)
- ³² R. Gadow, M. Lischka, "Lanthanum hexaaluminate —novel thermal barrier coatings for gas turbine applications-materials and process development", *Surface and Coatings Technology*, 151 –152, 392 –399 (2002)
- ³³ P. E. D. Morgan, D. B. Marshall, "Ceramic composites of monazite and alumina", *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (6), 1553-1563 (1995)
- ³⁴ P. E. D. Morgan, D. B. Marshall, R. M. Housley, "High-temperature stability of monazite-alumina composites", *Materials Science and Engineering, A* 195, pp. 215-222 (1995)
- ³⁵ X. K. Cao, R. Vassen, D. Stoeber, "Ceramic materials for thermal barrier coatings", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, pp. 1-10 (2004)
- ³⁶ S. Sambasivan, K. Steiner, "A High temperature amorphous composition based on aluminium phosphate", Brevet 20040011245(PCT/US01/41790) (2004)
- ³⁷ H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Phase diagram calculations for ZrO_2 based zirconate formation and solubilities of transition metal oxides", *Science and Technology Zirconia V*, edited by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink, 59-68 (1993)
- ³⁸ R. D. Shannon, "Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides", *Acta Cryst.*, A32, 751 (1976)
- ³⁹ N. I. Timofeeva, S. E. Salibekov, I. V. Romanovitch, "Synthesis and properties of rare earth titanates", *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, Vol. 7, n°5, pp. 890-891 (1971)
- ⁴⁰ R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stover, "Zirconates as new materials for thermal barrier coatings", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 83, n°8, pp. 2023-2028 (2000)

-
- ⁴¹ S. Lutique, R. J. M. Konings, V. V. Rondinella, J. Somers, T. Wiss, "The thermal conductivity of Nd₂Zr₂O₇ pyrochlore and the thermal behaviour of pyrochlore-based inert matrix fuel", *Journal of Alloys and Compounds*, 352, pp. 1-5 (2003)
- ⁴² H. M. Ondik, H. F. McMurdie, "Phase Diagrams For Zirconium and Zirconia Systems", publié par American Ceramic Society (1998)
- ⁴³ R.S. Roth, "Phase diagrams for ceramists", 1969 Supplement
- ⁴⁴ S. Yamakasi, T. Matsui, "Structure & High Temperature Thermophysical Properties of Pyrochlore type oxide", *Netsu Sokutei*, 26, pp.82-91 (1999)
- ⁴⁵ J. Wu, X. Wei, N. P. Padture, P. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. Osendi, "Low Thermal Conductivity Rare Earth Zirconates for Potential Thermal Barrier Coatings Applications", *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, pp. 3031-3035 (2002)
- ⁴⁶ G. Suresh, G. Seenivasan, M. V. Krishnaiah, P. S. Murti, "Investigation on the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium & europium", *Journal of Alloys and Compounds*, 269, L9-L12 (1998)
- ⁴⁷ P. S. Murti, M. V. Krishnaiah, "Study of the thermal diffusivity and thermal conductivity of zirconate, uranate and cerate of strontium", *Materials Letters*, Vol. 11, n° 1/2, p. 63 (1991)
- ⁴⁸ M. V. Krishnaiah, P. Srirama Murthi et C. K. Mathews, "Thermal diffusivity and thermal conductivity studies on europium, gadolinium and lanthanum pyrohafnates", *Thermochimica Acta*, 140, pp. 103-107 (1989)
- ⁴⁹ C. G. Levi, « Emerging materials and processes for thermal barrier systems », *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 8, pp. 77-91 (2004)
- ⁵⁰ M. Fèvre, « Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques », Thèse de doctorat Univ. Paris-Sud (2003)
- ⁵¹ R.S. Roth, "Phase Diagrams for Ceramists", 1975 Supplement
- ⁵² Y. Hanajiri, T. Sato, T. Matsui, "High Temperature Thermophysical Properties of Perovskite type oxide", *Netsu Sokutei*, 26, 92 (1999)
- ⁵³ <http://www.mtixtl.com/subcat.asp?0=203>
- ⁵⁴ <http://www.princesci.com/pages/crystal.html>
- ⁵⁵ S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Matsuda, M. Uno, "Thermophysical properties of BaUO₃", *Journal of Nuclear Materials*, 294, pp. 99-103 (2001)
- ⁵⁶ http://nano.materials.drexel.edu/papers/Acta_Mat2002.pdf
- ⁵⁷ S. Yamanaka, "Thermophysical properties of BaZrO₃ and BaCeO₃", *Journal of Alloys and Compounds*, 359, pp. 109-113 (2003)
- ⁵⁸ K. C. Goretta, E. T. Park, R. E. Koritala, M. M. Cuber, E. A. Pascual, N. Chen, A. R. de Arellano-Lopez, et J. L. Routbort, "Thermomechanical Response of Polycrystalline BaZrO₃", *Physica C*, 309, pp. 245-250 (1998)
- ⁵⁹ S. Yamanaka, K. Kurosaki, T. Matsuda, S. Kobayashi, "Thermal properties of SrCeO₃", *Journal of Alloys and Compounds*, 352, pp. 52-56(2003)
- ⁶⁰ S. Yamanaka, T. Matsuda, K. Kurosaki, M. Uno, "Thermo-Chemical and -Physical Properties of BaMO₃", *J. Nucl. Sci. Technol. Suppl.* 3, p. 709 (2002)
- ⁶¹ M. L. Antti, "Preparation and properties of sapphire/alumina long fibre composites", Licentiate thesis (1999)

⁶² AGU online reference Shelf 2

⁶³ <http://www2.bnl.gov/sam85/NSLS/PDF1996/SIX17B1434E.pdf>

⁶⁴ <http://www.cfi.lu.lv/teor/pdf/2001-4.pdf>

⁶⁵ Calculé à partir des constantes élastiques données dans : Z. Li et al, "Dielectric and elastic properties of ferroelectric materials at elevated temperature", J. Phys. Chem. Solids, vol. 57, n°10, pp. 1433-1438 (1996)

⁶⁶ J. L. Henry, G. G. Thompson, "Thermal Expansion Match Between Molybdenum and oxides of the Perovskites and spinel types", Ceramic Bulletin, Vol. 55, n°3, p. 281 (1976)

⁶⁷ Y. Fei, "Thermal expansion", in Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants, AGU Reference, The American Geophysical Union (1995)

⁶⁸ S. Yamanaka, "Thermal and mechanical properties of SrHfO₃", Journal of Alloys and Compounds, 381, pp. 295-300 (2004)

⁶⁹ T. Matsuda, S. Yamanaka, K. Kurosaki, S.-I. Kobayashi, "High temperature phase transitions of SrZrO₃", Journal of Alloys and Compounds, 351, pp. 43-46 (2003)

⁷⁰ J. L. Henry, G. G. Thompson, "Thermal Expansion Match Between Molybdenum and oxides of the Perovskites and spinel types", Ceramic Bulletin, Vol. 55, n°3, p. 281 (1976)

⁷¹ Y. Fei, "Thermal expansion, in Mineral Physics and Crystallography", A Handbook of Physical Constants, AGU Reference, The American Geophysical Union (1995)

⁷² Handbook of chemistry and physics, 87th edition, CRC

⁷³ H. Inaba, H. Tagawa, "Semi-empirical estimation of thermal expansion coefficients of perovskite-type oxides", J. Ceram Soc. Japan, Vol. 106, n°3, pp. 272-278 (1998)

⁷⁴ L. G. Van Uitert, H. M. O'Bryan, M. E. Lines, H. J. Guggenheim, G. Zyzdik, "Thermal expansion – an empirical correlation", Mat. Res. Bull., 12, pp. 261-268 (1977)

⁷⁵ H. M. Shirey, "Low temperature synthesis of the microwave dielectric material, Barium Magnesium Tantalate (BMT)", Master's thesis, University of Pittsburgh (2002)

⁷⁶ V. Tolmer et G. Desgardin, "Low-temperature sintering and influence of the process on the dielectric properties of BZT", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 80, n°8, pp. 1981-91 (1997)

⁷⁷ A. A. Bokov, N. P. Protsenko, Z. G. Ye, "Relationship between ionicity, ionic radii and order/disorder in complex perovskites", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 61, pp. 1519-1527 (2000)

⁷⁸ C. H. Lei, C. Amelinckx, G. Van Tendeloo, "Disordered Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ and its ordering transition", Philosophical Magazine, Vol. A 82, n°11, pp. 2321-2332 (2002)

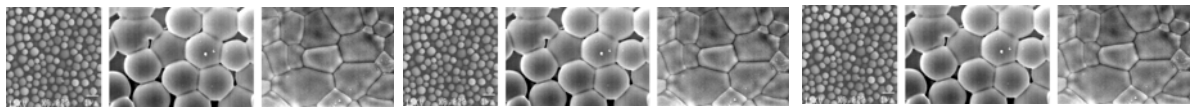
⁷⁹ F. Galasso, J. Pyle, "Ba(Ca_{0.33}Ta_{0.67})O₃, an ordered perovskite of the Ba(Sr_{0.33}Ta_{0.67})O₃ type", Inorganic Chemistry 2, Vol. 67, n°482, pp. 533-5341 (1963)

⁸⁰ G. Lewis et C. Catlow, "Potential models for ionic oxides", J. phys. C : Solid State Phys., 18, p. 1149 (1985)

⁸¹ H. Brinkman, W. Briels, H. Verweij, „Molecular dynamics simulations of yttria-stabilized zirconia", Chem. Phys. Lett., Vol. 247, n°4, p. 386 (1995)

⁸² X. Li, Hajsbold, "Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia", J. Phys. Condens. Matter, Vol. 7, n°7, p. 1255 (1995)

-
- ⁸³ T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, "Molecular dynamics study on lattice vibration and heat capacity of yttria-stabilized zirconia", *Solid State Ionics*, 118, p. 349 (1999)
- ⁸⁴ N. Sawaguchi, H. Ogawa, "Simulated diffusion of oxide ions in YO_{1.5}-ZrO₂ at high temperature", *Solid State Ionics*, 128, p. 183 (2000)
- ⁸⁵ J. Gale, "Empirical potential derivation for ionic materials", *Phil. Mag.*, B 73, p. 3 (1996)
- ⁸⁶ D. McQuarrie, "Statistical Mechanics", Harper and Row, New York (1976)
- ⁸⁷ D. Evans, G. Morris, "Statistical Mechanics of Non Equilibrium Liquids", Academic Press, London (1990)
- ⁸⁸ S. Motoyama, Y. Ichikawa, Y. Hiwatari, A. Oe, "Thermal conductivity of uranium dioxide by non equilibrium molecular dynamics simulation", *Phys. Rev. B*, 60, p. 292 (1999)
- ⁸⁹ D. Beeman, "Some multi step methods for use in molecular dynamics calculations", *J. Comp. Phys.*, 20, p. 130 (1976)
- ⁹⁰ K. Refson, "Molecular dynamics simulation of solid n-butane", *Physica*, 131B, p. 256 (1985)
- ⁹¹ C. N. R. Rao, J. Gopalakrishnan et K. Vidyasagar, "Superstructures, ordered defects and nonstoichiometry in metal oxides of perovskite and related structures", *Indian J. Chem.*, 23A, p. 365 (1984)
- ⁹² B. Vaidhyanathan, D. K. Agrawal, T. R. Shrout, Y. Fang, "Microwave synthesis and sintering of Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃", *Materials Letters*, 42, pp. 207-211 (2000)
- ⁹³ R. Guo, S. Bhalla, L. E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", *Journal of Applied Physics*, Vol. 75, n°9, pp. 4704-4708 (1994)
- ⁹⁴ C. H. Lu, C. C. Tsai, "Reaction kinetics, sintering characteristics, and ordering behavior of microwave dielectrics: Barium magnesium tantalate", *Materials Research Bulletin*, Vol. 11, n° 5, pp. 1219-1227 (1996)
- ⁹⁵ D. N. Argyriou, "Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂", *J. Appl. Cryst.*, 27, pp. 155-158 (1994)
- ⁹⁶ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents", *Solid State Ionics*, 176, pp. 613-619 (2005)
- ⁹⁷ S. Raghavan, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, M. J. Mayo, "The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity nanocrystalline zirconia", *Scripta Mat.*, Vol. 39, n°8, pp. 1119-1125 (1998)
- ⁹⁸ G. E. Youngblood, R. W. Rice, R. P. Ingel, "Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 71, n°4, pp. 255-60 (1988)



CHAPITRE II

ELABORATION DES CERAMIQUES

Ce chapitre est consacré à l'élaboration des céramiques sous forme dense pour déterminer leurs propriétés thermiques intrinsèques (diffusivité et dilatation thermique), ainsi que leurs coefficients de diffusion de surface.

Dans un premier temps, nous présentons l'élaboration des matériaux utilisés comme références, c'est-à-dire les zircons complètement stabilisés à l'yttrine ; puis, dans un second temps, nous exposons celle de la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Nous avons choisi d'élaborer ces compositions par voie solide, à partir de poudres microniques ou nanométriques, pour faciliter l'étape de densification. Il est indispensable de disposer d'une poudre de composition chimique homogène pour obtenir des matériaux de composition stoechiométrique. Notons que pour les mesures de diffusivité thermique par la méthode flash laser, il est nécessaire d'avoir des échantillons sous forme de disques de diamètre 10 mm et nous nous sommes efforcés d'élaborer des matériaux les plus denses possible de façon à minimiser les corrections pour tenir compte d'une porosité.

Les techniques utilisées pour élaborer et caractériser les échantillons sont détaillées en annexe.

Les techniques d'élaboration sont : l'attrition, les traitements thermiques, le séchage, le pressage isostatique à froid, le pressage uniaxial à froid et le pressage isostatique à chaud. Elles font l'objet de l'**annexe II**.

Les techniques de caractérisation sont les suivantes : diffraction de rayons X (DRX, pour déterminer les phases), microscopie électronique à balayage (MEB, taille de cristallites ou de grains et morphologie de la porosité), porosimétrie à l'eau (masse volumique et porosité), analyse chimique par plasma inductif (ICP, composition chimique des poudres). Elles font l'objet de l'**annexe III**.

I	Elaboration de céramiques massives	63
I.1	Elaboration par voie solide	63
I.2	Elaboration par voie chimique.....	64
I.3	Mise en forme	64
I.4	Frittage.....	65
II	Obtention de zircon complètement stabilisée à l'yttrine.....	69
II.1	Elaborations complètes	70
II.2	Elaborations à partir de poudres pré alliées.....	73
III	Obtention de perovskites	78
III.1	Généralités sur l'élaboration de la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.....	78
III.2	Elaborations dérivées du mode d'élaboration de la zircon	78
III.3	Elaborations adaptées	90
III.4	Matériaux Transtech.....	94
III.5	Conclusions	95

I Elaboration de céramiques massives

La fabrication d'une céramique comporte plusieurs étapes résumées dans la **Figure 1**.

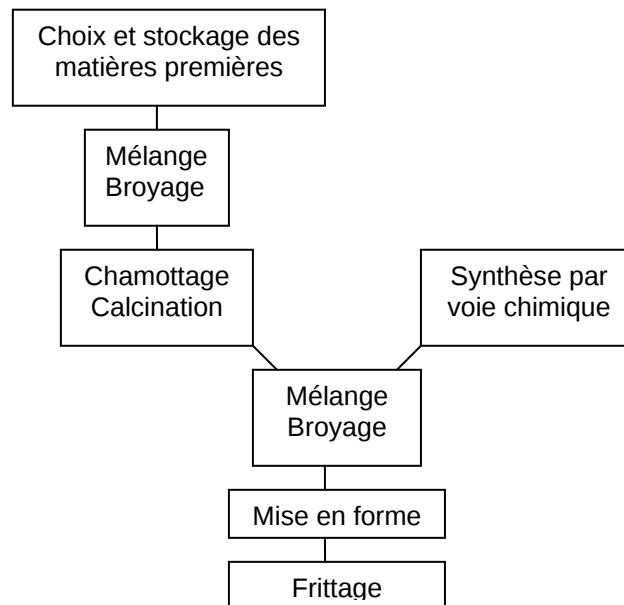


Figure 1 : Principales étapes de la fabrication d'une céramique massive

Il existe deux méthodes pour parvenir à la synthèse des matières premières qui précède l'étape de mise en forme. Les différentes étapes sont succinctement décrites dans cette première partie.

I.1 Elaboration par voie solide

La première méthode est une préparation par voie solide pour laquelle on utilise des matières premières de base pulvérulentes (oxydes, carbonates, nitrates). Celles-ci sont ensuite mélangées et broyées avant de subir l'opération de chamottage ou calcination.

Le broyage permet de diminuer la taille des grains et d'augmenter notablement leur surface spécifique dans le but d'abaisser les températures de frittage et d'obtenir des matériaux denses avec une microstructure fine. Il permet enfin d'homogénéiser la composition dans le mélange, ce qui va aider à la formation d'une solution solide.

Le broyage s'effectue généralement en milieu humide. Le passage par la voie liquide est indispensable pour aboutir à des mélanges homogènes. Afin d'éviter la formation d'une suspension constituée d'agglomérats, la dispersion doit être réalisée de manière à empêcher le rapprochement des particules. Cet état ultradivisé, instable, peut être stabilisé par la formation d'une suspension colloïdale obtenue en dispersant les grains solides dans un solvant. Le solvant choisi pour l'élaboration de nos matériaux est l'éthanol qui est un bon milieu de dispersion et qui ne nécessite pas d'étape de déliantage puisqu'il s'élimine simplement au séchage^{1,2}.

L'opération de chamottage ou de calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée³.

La synthèse par voie solide présente quelques inconvénients : la réaction est rarement complète et la poudre calcinée n'est pas complètement homogène en composition. De plus la calcination à haute température des produits de départ favorise le départ des composants volatiles ce qui peut rendre le composé final non stœchiométrique ou provoquer l'apparition de phases non désirées. Malgré ces inconvénients, cette méthode est largement utilisée dans l'industrie car elle est peu coûteuse et facile à mettre en œuvre.

I.2 Elaboration par voie chimique

La seconde méthode est une préparation par voie chimique. La préparation par voie chimique sous pression atmosphérique normale regroupe un ensemble de techniques de synthèse dont le principe consiste à former des précipités ou des gels à partir d'une solution homogène contenant les cations désirés, puis à calciner ces précipités pour former la phase et la microstructure recherchées. Dans la majorité des cas, ces méthodes de synthèse permettent d'obtenir des poudres dont les caractéristiques (finesse, homogénéité, aptitude au frittage...) sont nettement supérieures à celles obtenues par voie solide.

I.3 Mise en forme

Une fois la synthèse des poudres réalisée, il faut les préparer et les activer. L'étape suivante est l'étape de mise en forme.

Pour la préparation des compositions, on peut faire un délayage si les matières premières sont livrées dans des conditions de granulométrie satisfaisantes. Cela consiste à les mettre en suspension dans l'eau. Les matières dures (quartz, alumine, etc.) ne peuvent pas être mélangées par simple délayage. Elles exigent un broyage qui peut se faire soit à sec, soit par voie humide. En fin de broyage, on peut ajouter des compléments de formulation (liants). Les suspensions qui sortent des broyeurs sont appelées barbotines. La barbotine contient trop d'eau pour être mise en forme. Ainsi, pour le séchage, on peut utiliser le filtre-pressage (essorage utilisé pour les porcelaines électrotechniques car elles présentent une concentration en argile assez élevée) ou l'atomisation³.

Pour la mise en forme, on peut utiliser la technique du coulage qui consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtre. Le procédé de mise en forme par calibrage est une technique de moulage - tamponnage. On met la pâte dans un moule en plâtre puis on presse la quantité nécessaire par abaissement d'un tampon. Ce procédé permet de former des pièces atteignant 400 à 500 mm de diamètre. L'extrusion est utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulière. Un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré. Une autre possibilité de mise en forme est le pressage uniaxial qui peut se faire à sec, semi-sec ou humide, et pour lequel la pression est appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice. Cette technique est utilisée pour la fabrication en grande série de pièces de formes simples.

Pour des pièces plus complexes, on utilise le pressage isostatique qui permet d'éviter les hétérogénéités de compactage dues aux frottements de poudre sur les parois. Pour cela on utilise un moule en caoutchouc déformable. La pression est transmise à l'aide d'un fluide.

Le pressage à chaud (frittage sous charge) est un autre procédé de mise en forme. C'est une combinaison du pressage et du frittage au cours de laquelle on applique simultanément à un moule en graphite la température nécessaire pour le frittage et une forte pression. La mise en forme et la cuisson sont réalisées en même temps^{4,5}.

I.4 Frittage

Le frittage permet la consolidation : le milieu granulaire non cohésif ou peu cohésif devient un milieu cohésif. Il organise la microstructure : taille, forme des grains, taux et nature de la porosité.

Il y a plusieurs techniques de frittage. Le plus courant est le frittage naturel. Il est effectué par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée. La teneur en ajouts de frittage est assez élevée et la pièce garde une porosité assez importante. Pour avoir une porosité nulle, on a recours au frittage sous charge. Il existe aussi le frittage réactif. Ce procédé exploite les réactions chimiques au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée. La porosité de la pièce ainsi obtenue est très importante.

Pour Cizeron, le frittage est classiquement défini comme « la consolidation, par action de la chaleur, d'un agglomérat plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs de ses constituants ». Le processus de frittage naturel est donc le transport de matière provoqué par une force motrice, la tension superficielle, qui oriente l'évolution du système vers une diminution de son énergie par réduction de sa surface⁶.

Pour Boch, le frittage est « la consolidation, sous l'effet de la température, d'un agglomérat pulvérulent, matériau granulaire non cohésif (souvent dit compact, alors que sa porosité est typiquement de 40%, donc sa compacité de 60% seulement), les particules de la poudre de départ se soudant les unes aux autres pour donner un solide mécaniquement cohésif, en général un polycristal »⁷.

Une poudre abaisse son énergie quand elle fritte pour donner un polycristal (l'énergie interfaciale spécifique de joint de grains γ_{JG} est en général plus basse que l'énergie interfaciale spécifique de surface libre solide/vapeur γ_{SV}) : le moteur thermodynamique du frittage est la réduction des énergies interfaciales du système.

En effet, une énergie interfaciale peut s'écrire $G = \gamma A$ où γ est l'énergie spécifique de l'interface et A l'aire de l'interface. Pour abaisser G , il faut donc réduire γ , ou réduire A , ou encore les deux ensemble. Le remplacement des surfaces solide/vapeur par des joints de grains diminue γ (et donc G) dès lors que $\gamma_{JG} < \gamma_{SV}$, ce qui est vrai dans la grande majorité des cas. La réduction de A quant à elle, peut être obtenue par croissance granulaire.

Même si ces conditions sont satisfaites, pour que le processus de frittage intervienne, il faut des vitesses de diffusion atomique suffisantes. Or, le transport de matière dans un solide est très lent. La vitesse n'est significative que si la température est suffisamment élevée (la diffusion atomique au sein des céramiques ne devient suffisamment rapide qu'aux températures supérieures à 0,6-0,8 Tf).

Le transport de matière peut venir d'un mouvement d'ensemble (écoulement visqueux ou déformation plastique), de la répétition de processus unitaires à l'échelle atomique (diffusion atomique), ou de transport en phase gazeuse (évaporation puis condensation) ou en phase liquide (dissolution puis précipitation).

Pour le frittage d'une phase solide, il existe quatre chemins de diffusion (cf. **Figure 2**):

- en surface (la source de matière est la surface et le mécanisme de frittage non densifiant : les sphères se soudent sans que leurs centres se rapprochent, il n'y a pas de retrait macroscopique, la porosité du compact granulaire n'est pas réduite, la diminution de l'énergie interfaciale provient essentiellement du grossissement granulaire)
- en volume (la source de matière peut être à nouveau la surface, les joints de grains, les dislocations, le mécanisme de frittage est alors densifiant : il y a retrait et réduction des porosités)
- transport en phase vapeur : évaporation-condensation (la source de matière est la surface et le frittage est non densifiant)
- aux joints de grains (la source de matière est le joint de grains et le frittage est densifiant).

Le frittage à basse température met en jeu essentiellement la diffusion de surface alors que le frittage à haute température met en jeu essentiellement la diffusion en volume ou aux joints de grain⁷.

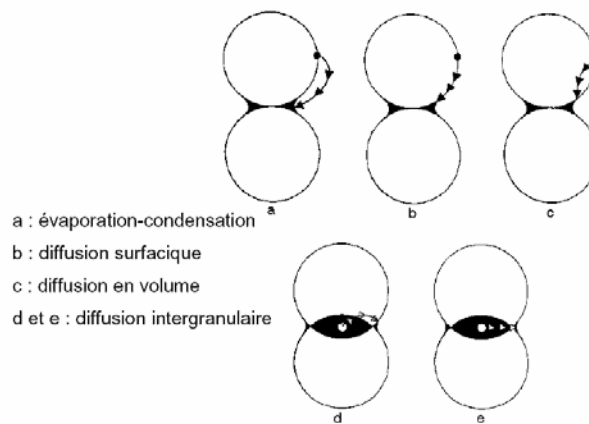


Figure 2 : Flux de matière entre deux grains

Le frittage regroupe quatre phénomènes se développant parallèlement et entrant en concurrence :

- La consolidation : c'est le développement de ponts qui soudent les particules entre elles.
- La densification : c'est la réduction de la porosité, donc la contraction de l'ensemble de la pièce (retrait de frittage).
- La croissance granulaire : c'est le grossissement des particules et des grains.
- Les réactions physico-chimiques qui se passent au sein de la poudre puis au sein du matériau en cours de consolidation.

La consolidation :

Le frittage n'est possible que si les atomes peuvent diffuser pour établir des ponts qui soudent les particules entre elles.

Un pont de frittage, qui serait le raccordement entre deux particules sphériques isodiamétrales, est modélisé par un col en forme de selle de cheval :

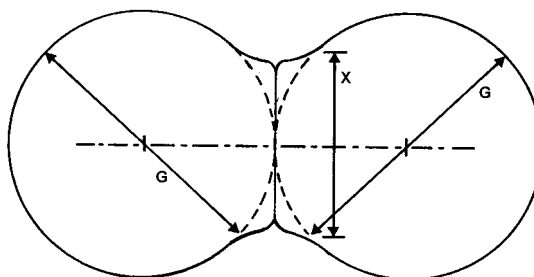


Figure 3 : Croissance de ponts entre deux grains sphériques

Le mouvement de matière se fait des zones de haute énergie vers les zones de basse énergie : les cols de frittage. Le col est une zone très courbe qui constitue un puit de matière vers où migrent les atomes en provenance de la surface (le frittage est non densifiant) ou du volume (le frittage est densifiant). Les mouvements de matière permettent l'élargissement progressif du pont de frittage et la consolidation du matériau.

La consolidation correspond au premier stade ou *stade initial* du frittage en phase solide. Avant ce stade, on parle parfois d'un *stade d'adhésion* qui correspond juste à la formation des cols due aux forces interatomiques, alors que le stade initial correspond au développement de ces cols. Les particules gardent leur individualité. L'augmentation de la densité apparente au cours de cette première étape n'est pas très importante, de l'ordre de 5 à 10%. La croissance des ponts réduit la courbure entre les particules, diminue et « arrondit » les angles vifs. Certains ponts peuvent éventuellement se rejoindre et la microstructure change progressivement d'aspect.

La densification :

La densification pure est un phénomène qui conserve les tailles originelles des particules mais les interfaces solide/vapeur sont remplacées par des joints de grain avec modification de la forme des particules. Ce phénomène est accompagné de l'élimination de la porosité ouverte (porosités interconnectées et communicantes, la matière est alors perméable aux fluides). Mais la densification pure n'est jamais observée, elle est toujours accompagnée de croissance granulaire.

La densification couplée à la croissance granulaire caractérise les stades suivants du frittage.

Le second stade ou *stade intermédiaire* du frittage peut être caractérisé par référence à la forme de la porosité. Il est schématisé par un empilement de grains polyédriques accolés sur leurs faces communes avec des pores cylindriques qui forment un réseau de canaux le long des arêtes communes à trois grains. Ce schéma est valide tant que la densification n'excède pas 90-92%, seuil au-delà duquel l'interconnexion de la porosité disparaît.

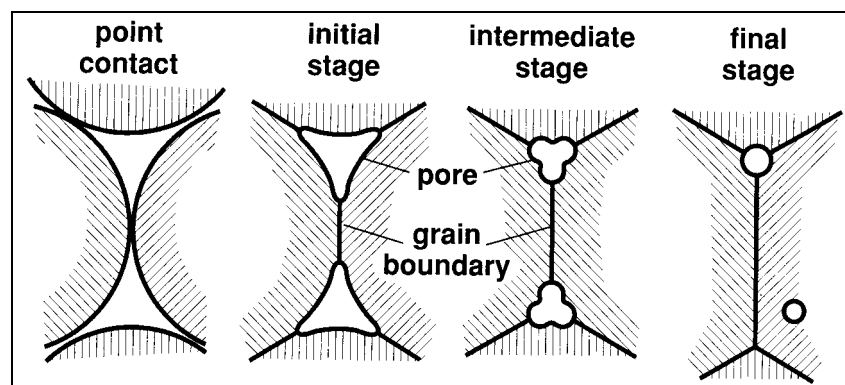


Figure 4 : Les différentes phases du frittage

La porosité est le siège de deux évolutions très nettes :

- Le rayon des canaux poreux diminue dans des proportions assez importantes. La densification qui en résulte pour le matériau est de l'ordre de 20-25%.
- En raison d'instabilités morphologiques, les canaux poreux sont progressivement isolés les uns des autres et de l'atmosphère extérieure. Ils se scindent ensuite en autant de pores individuels de forme grossièrement sphérique (porosité fermée).

La perméabilité aux fluides diminue jusqu'à être à peu près nulle à la fin de ce stade. De nombreux joints de grains, initialement présents à l'emplacement des ponts inter-particules, ont migré ou disparu : la taille moyenne des cristaux à la fin de ce stade est environ cinq à dix fois plus importante que la taille des particules initiales.

Au cours du dernier stade de frittage, le matériau apparaît comme un polycristal classique comportant en outre une phase dispersée : la porosité (5 à 10% en volume).

Le *stade final* est donc caractérisé par la présence en faible proportion de porosités sphériques fermées (elles ne sont pas interconnectées et même s'il n'est pas encore dense, le matériau peut alors être imperméable) : seuls subsistent donc des pores isolés, souvent localisés aux points quadruples entre les grains mais qui peuvent être piégés aussi en position intragranulaire.

Ce phénomène s'accompagne le plus souvent d'une augmentation notable de la taille moyenne des grains constituant le polycristal. Les gros pores absorbent les petits et disparaissent parfois par migration jusqu'à la surface en suivant les joints de grains, les interfaces entre les grains s'atténuent. Le tout s'accompagne d'une diminution du volume apparent sous forme de retrait.

Cependant, d'après Coble⁸, il existerait un dernier stade, distinct du stade final, lorsqu'un grossissement discontinu du grain a lieu avant que la porosité ait été complètement éliminée. Au cours de ce stade, généralement nommé *stade de « recristallisation secondaire »*, les pores sont en majorité sphériques, mais souvent localisés loin des joints de grains qui ont migré par suite du grossissement des grains ; ils ne peuvent donc plus s'éliminer aussi facilement que lors du stade final du frittage. On observe ainsi une deuxième porosité accompagnée d'une augmentation du volume. Le frittage doit être arrêté en pratique dès le début de l'apparition de cette porosité supplémentaire.

La croissance granulaire :

La coalescence et la croissance granulaire pure conservent la forme originale des particules mais celles-ci changent de taille par coalescence (d'où une réduction de l'aire A des interfaces).

On observe une compétition entre la densification et la croissance des grains. La densification, donc l'élimination des pores, n'intervient efficacement que si les pores restent localisés sur les joints de grains (position intergranulaire), car alors les mouvements de matière peuvent bénéficier de la diffusion aux joints de grains. Or, une croissance granulaire, donc une migration des joints de grains, trop rapide conduit à une séparation des pores et des joints : les pores restent alors piégés en position intragranulaire, où ils sont difficiles à éliminer, car seule la diffusion en volume reste alors active.

Ainsi, si l'objectif est de fritter un matériau à sa densité ultime, donc d'éliminer tous les pores, il faut limiter la croissance des grains. Maîtriser la microstructure d'un matériau fritté consiste donc à contrôler séparément la densification et la croissance de grain^{8,9}.

II Obtention de zircone complètement stabilisée à l'yttrine

Le mode d'élaboration choisi est un mode d'élaboration par voie solide. Celui-ci est le plus simple à mettre en place au sein du laboratoire ; de plus, il a été validé sur l'élaboration de zircons dopés au cours de la thèse de B. Leclercq². Il est résumé par la Figure 5 :

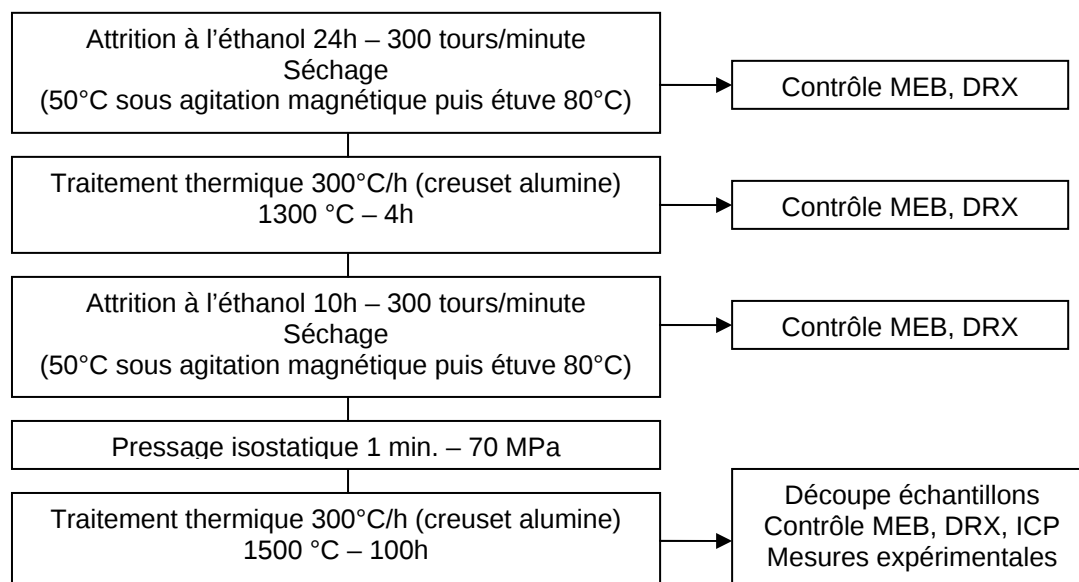


Figure 5 : Elaboration complète des zircons yttriés

Avec ce mode d'élaboration, nous avons fabriqué des échantillons de zircone complètement stabilisée (20% massique de Y_2O_3 , soit 12% molaire de Y_2O_3 ou encore 21.4% molaire de $YO_{1.5}$). Ils sont présentés dans le premier paragraphe de cette deuxième partie.

Nous avons repris ce même mode d'élaboration en utilisant des poudres pré alliées (cf. Figure 6). Ceci nous permet d'éviter les étapes d'attrition qui, comme nous le verrons par la suite, ont donné lieu à des poudres un peu moins homogènes. Les poudres pré alliées proviennent de chez TOSOH.

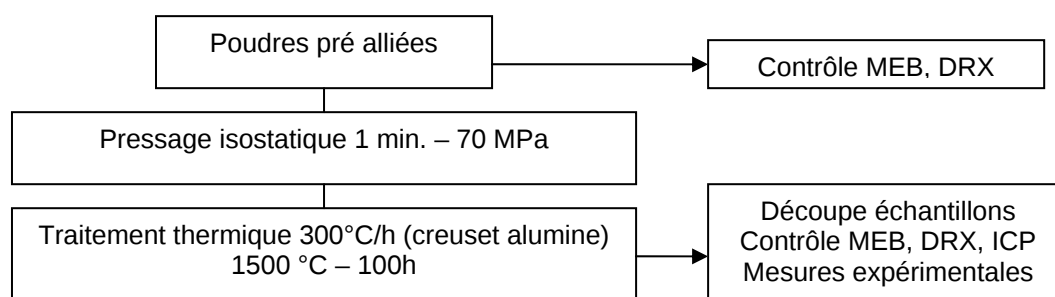


Figure 6: Elaboration des zircons yttriés à partir de poudres pré alliées

Avec ce mode d'élaboration, nous avons obtenu des échantillons de zircons complètement stabilisés avec :

- 15,90 +/- 0,70 % massique de Y_2O_3 , soit 10% molaire de Y_2O_3
- 13,30 +/- 0,60 % massique de Y_2O_3 , soit 8% molaire de Y_2O_3

Ils sont présentés dans le deuxième paragraphe de cette deuxième partie.

II.1 Elaborations complètes

a) *Poudres initiales*

Les matériaux sont élaborés à partir de poudres de zircon (ZrO_2) et d'yttrine (Y_2O_3) dont les caractéristiques et les morphologies sont indiquées dans le **Tableau 1**.

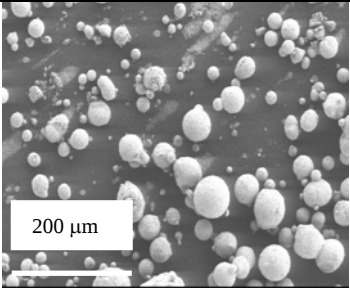
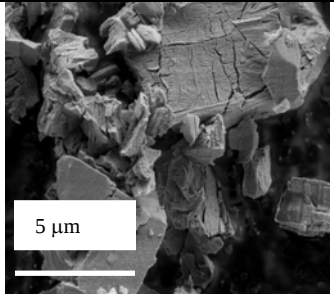
	ZrO₂	Y₂O₃
Morphologie des grains	billes	plaquettes
Taille des agglomérats (MEB) en μm	20 - 50	5 – 10
Fournisseur	Cerac	Cerac
Pureté	99.95%	99.99%
Taille médiane de grain	<3 μm	~ 3 μm
Impuretés (% massique)	Ca 0,001% Hf 1,74%	
Morphologie (MEB)		

Tableau 1 : Caractéristiques des poudres initiales

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que les poudres initiales sont constituées des phases stables à basse température : monoclinique pour la zircon et cubique pour l'yttrine.

b) *Contrôle de la microstructure, de la morphologie et des phases aux différents stades d'élaboration*

Les poudres initiales sont mélangées et broyées dans l'éthanol par attrition pendant 24 heures. Les billes de broyage sont en zircon yttrée de diamètre 3 mm pour minimiser tout risque de pollution et pour optimiser le broyage (cf. **annexe II**). Après ce premier broyage, le mélange de poudre est traité thermiquement à 1300°C pendant 4 heures. Ce traitement thermique a pour but d'achever la formation de la solution solide. Effectivement, une analyse par diffraction des rayons X révèle la disparition des composés de départ (zircon et yttrine) et l'apparition de la solution solide (fiche JCPDS 27-0997). Une observation au microscope électronique à balayage (cf. **Figure 7**) montre que le frittage a bien débuté (cf. **annexe III**).

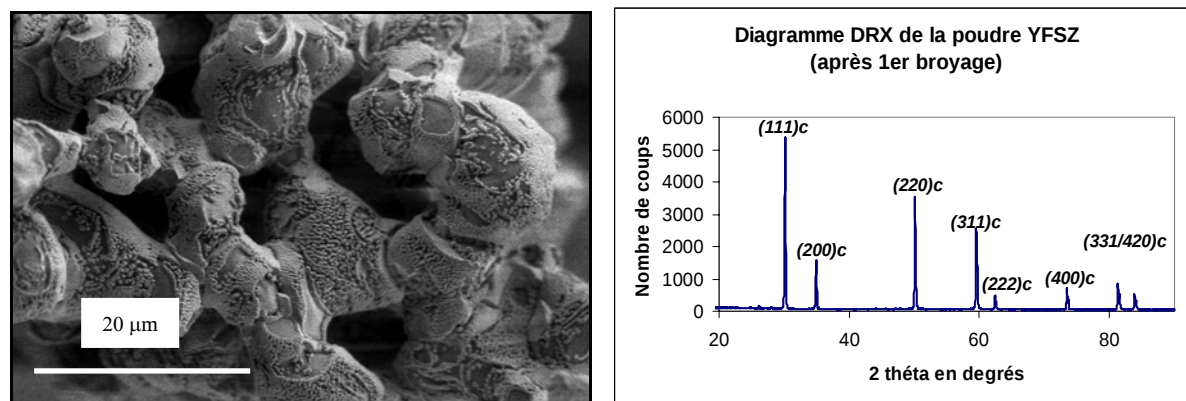


Figure 7 : Morphologie (MEB) et diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre (broyée 24h puis frittée 4h à 1300°C)

En général, les particules sont effectivement liées entre elles par des ponts plus ou moins larges, ce qui justifie la réalisation d'un deuxième broyage durant 8-10h dans les mêmes conditions que le premier. Alors, la poudre obtenue est de faible granulométrie, comprise entre 200 et 800 nm, et les particules sont individualisées ce qui confère à la poudre une meilleure aptitude au frittage. La **Figure 8** donne un exemple de la morphologie des poudres obtenues après ce deuxième broyage. Quelques agglomérats sont encore présents mais en bien moindre quantité qu'à l'étape précédente. Sur le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre, nous retrouvons les raies caractéristiques de la solution solide YFSZ formée (fiche JCPDS 27-0997). Les raies observées à cette étape sont plus larges, signe qu'après une attrition (sans traitement thermique), la taille en moyenne des cristallites est plus petite.

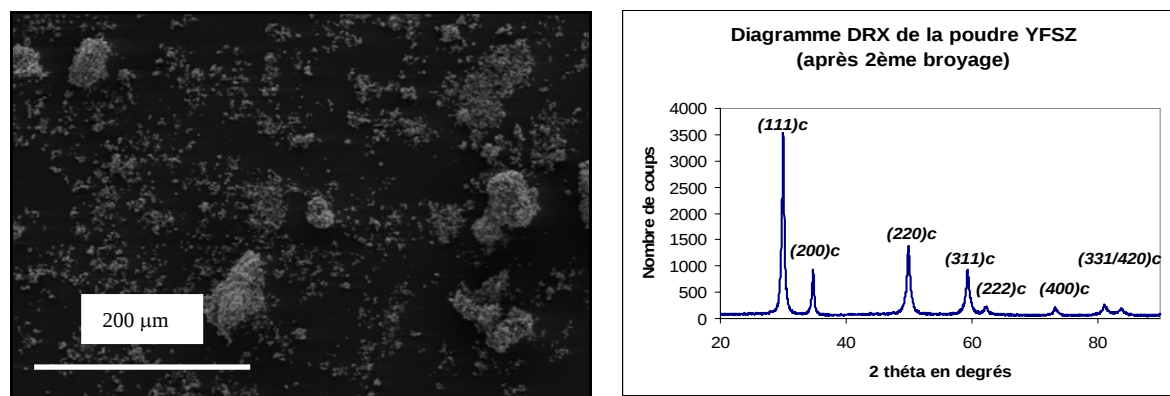


Figure 8 : Morphologie (MEB) et diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après le 2^{ème} broyage

La poudre ainsi obtenue est ensuite compactée.

Dans un premier temps, le pressage isostatique à froid est utilisé pour mettre en forme les poudres (70 MPa durant 1 minute). La compaction isostatique de poudre – méthode couramment employée pour mettre en forme des céramiques (cf. **annexe II**) – permet d'éviter les gradients de densité macroscopiques qui contribuent à un frittage différentiel.

La pression maximale est choisie de telle sorte qu'elle soit assez importante pour compacter la poudre tout en évitant les fissurations dans les échantillons finaux et de telle sorte que la densité finale soit proche de 100%.

Enfin, les compacts ainsi obtenus subissent un traitement thermique de frittage à 1500 °C pendant 100 heures. Cette température a été choisie pour assurer la meilleure densification possible dans un four sous air. La **Figure 9** donne un exemple d'échantillons denses obtenus après frittage. Les grains ont une taille comprise entre 10 et 20 μm . Le frittage est uniforme. Les échantillons obtenus contiennent environ 3% de porosité (mesures par porosimétrie à l'eau) qui est essentiellement une porosité globulaire intragranulaire uniformément répartie. La **Figure 9** présente également un exemple de diagramme de diffraction des rayons X obtenus sur des matériaux denses. Il indique que ces échantillons sont constitués de la phase cubique de la zircone yttrée.

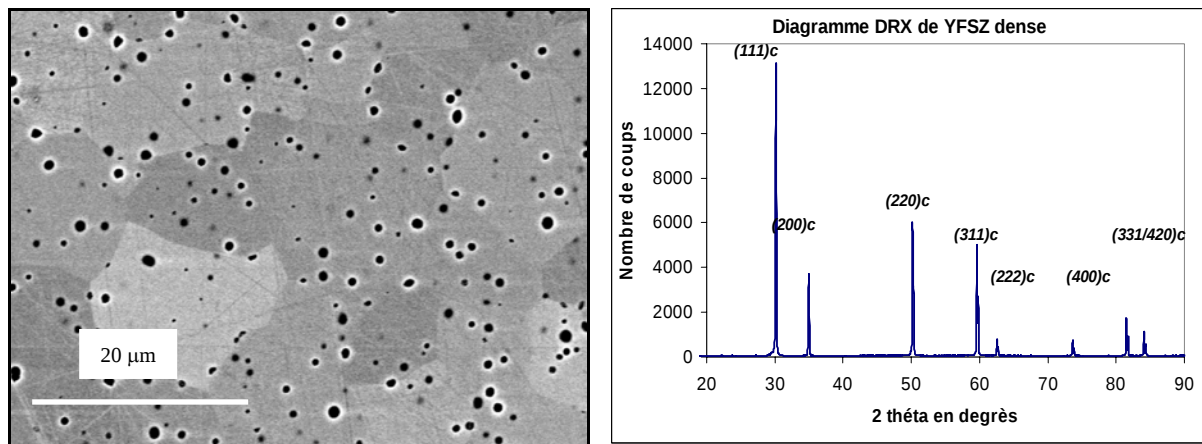


Figure 9 : Morphologie (MEB) et diagramme de diffraction des rayons X obtenu sur le matériau dense

Il est à noter que certains échantillons présentent une porosité plus importante (de l'ordre de 5%). Un traitement supplémentaire a alors été envisagé afin de tenter d'éliminer ces porosités.

Tout d'abord, nous avons exposé ces échantillons à un troisième traitement thermique à 1700°C pendant 24h. Les observations de la morphologie de ces échantillons (MEB) ne permettent pas de conclure qu'il y a réellement eu une réduction de la porosité. Les mesures de porosimétrie à l'eau indiquent une diminution de la porosité totale de l'ordre de 1%. Sachant que l'erreur relative commise sur ces mesures est de 1%, on ne peut pas dire réellement si ce traitement thermique a permis de diminuer la porosité. Etant donné ces résultats et les observations morphologiques des porosités (microporosités de forme sphérique), nous pouvons penser que même un traitement thermique de très longue durée ne permettra pas d'éliminer ces porosités.

Nous avons envisagé dans un deuxième temps un compactage isostatique à chaud (CIC ou HIP : hot isostatic pressing) (cf. annexe II). Les échantillons ont subi un pressage de 15 min à 200 MPa et à 1400°C.

La **Figure 10** présente la variation de la porosité au cours de ces deux traitements supplémentaires:

- 1 : échantillon à la fin de son élaboration
- 2 : traitement thermique supplémentaire de 24h à 1700°C
- 3 : CIC (compactage isostatique à chaud)

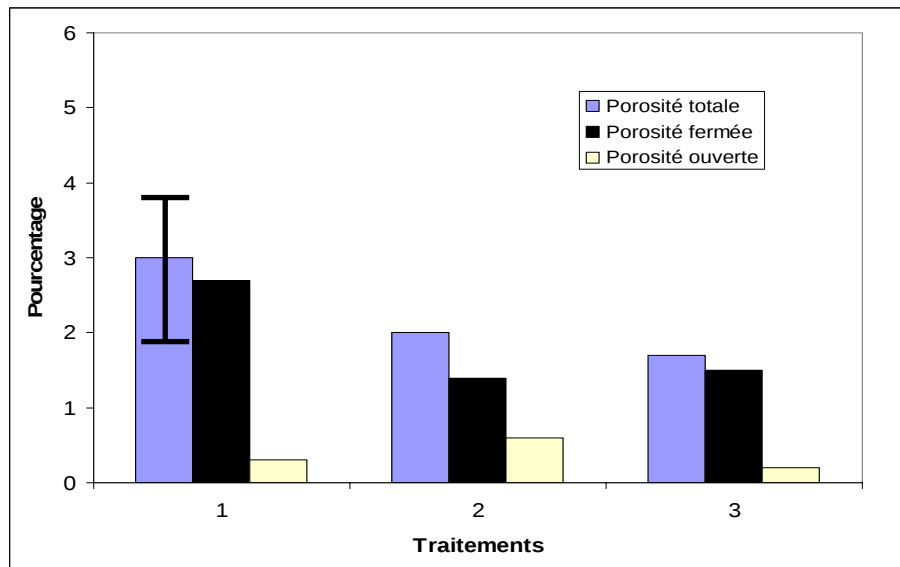


Figure 10 : Variation de la porosité du matériau dense après différents traitements supplémentaires

Le HIP n'a pas d'effet bénéfique sur la porosité.

Il semble donc difficile de diminuer la porosité après frittage de l'échantillon. Nous nous sommes alors plutôt attachés à obtenir une meilleure densification lors de la mise en forme. Pour ce faire, nous nous sommes tournés vers des élaborations à partir de poudres pré alliées (c'est-à-dire déjà mélangées et broyées) préparées par voies chimiques. La répartition du dopant est homogène à l'échelle de la maille.

II.2 Elaborations à partir de poudres pré alliées

a) Poudres initiales

Ces matériaux sont élaborés à partir de poudres pré alliées de zircone yttrée dont les caractéristiques et les morphologies sont reportées dans le **Tableau 2**. La poudre notée TZ-10YS contient 10% molaire de Y_2O_3 (soit 15,90 +/- 0,70 % massique de Y_2O_3). La poudre notée TZ-8YS contient 8% molaire de Y_2O_3 (soit 13,30 +/- 0,60 % massique de Y_2O_3).

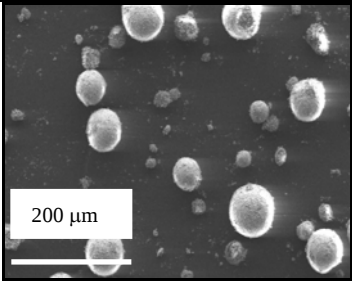
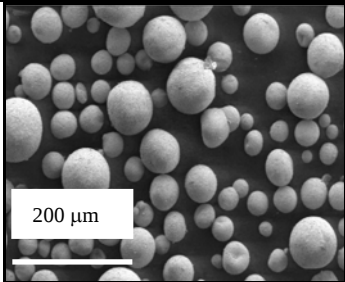
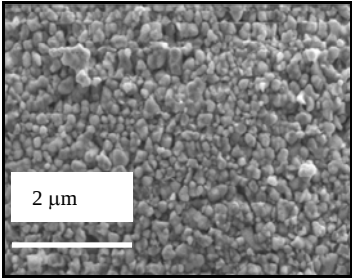
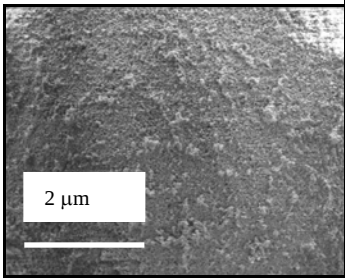
	TZ-10YS	TZ-8YS
Morphologie des agglomérats	Billes	billes
Taille des agglomérats (MEB) en μm	20 – 100	20 - 100
Fournisseur	Tosoh	Tosoh
Pureté	99.95%	99.95%
Impuretés % massique	% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,10$ % $\text{SiO}_2 < 0,02$ % $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01$ % $\text{Na}_2\text{O} < 0,12$	% $\text{Al}_2\text{O}_3 < 0,10$ % $\text{SiO}_2 < 0,02$ % $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,01$ % $\text{Na}_2\text{O} < 0,12$
Morphologie (MEB)		
		

Tableau 2 : Caractéristiques des poudres initiales

L'analyse par diffraction des rayons X révèle que ces deux types de poudres initiales sont constitués de la phase cubique de la zircone yttrée.

Ces poudres ont une surface spécifique de l'ordre de $6 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$. Elles devraient avoir une meilleure aptitude au frittage que les mélanges de poudres obtenus précédemment par broyages successifs. En effet, le broyage effectué par attrition permet d'obtenir une granulométrie très fine mais rend alors la compaction difficile.

De plus, le broyage par attrition que nous effectuons ne permet pas l'obtention de grains de poudres sphériques. Nous pouvons l'observer sur la **Figure 11** qui présente la poudre TZ-10YS obtenue après un broyage à l'éthanol de 12 heures.

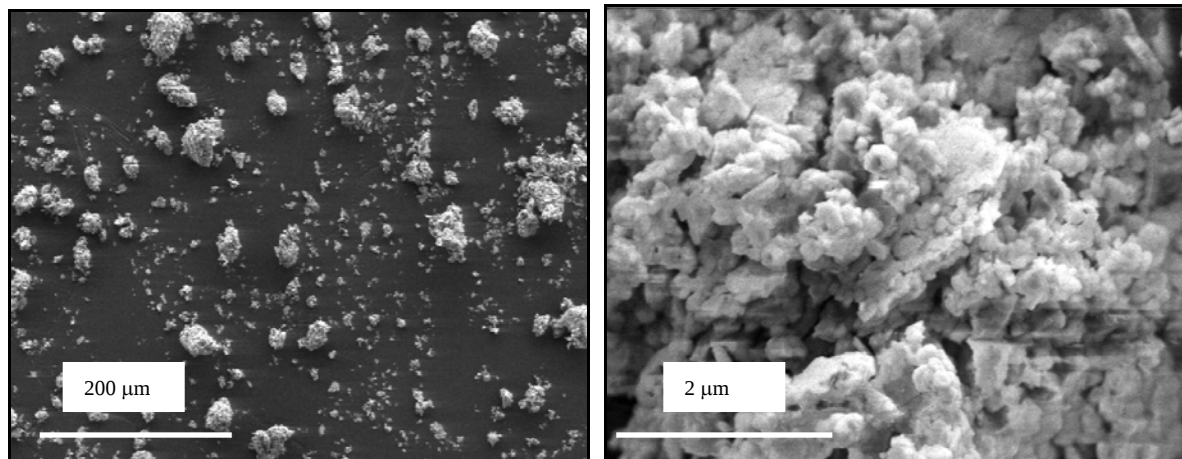


Figure 11 : Morphologie (MEB) de la poudre TZ-10YS broyée 12h

Les agglomérats, de l'ordre de 10 à 50 µm, ne sont plus sphériques.

b) Etude des matériaux denses obtenus

Les poudres TZ-10YS et TZ-8YS ont été pressées isostatiquement à froid pendant 1 minute à 70 MPa, puis traitées thermiquement 100h à 1500 °C.

La **Figure 12** présente la microstructure obtenue après le pressage et le frittage de la poudre préalliée TZ-10YS.

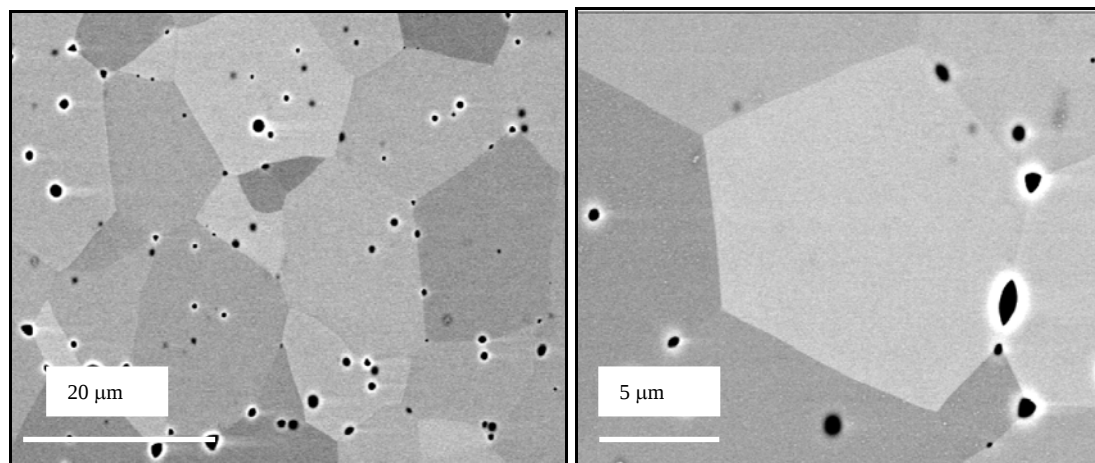


Figure 12 : Microstructure (MEB) de l'échantillon dense obtenu à partir de la poudre TZ-10YS

Nous observons des tailles de grains de 10 à 20 µm en moyenne. La répartition des porosités est homogène dans tout le barreau. Les mesures de porosité à l'eau donnent un taux de porosité totale de l'ordre de 0,3%. Ce sont essentiellement des porosités intragranulaires sphériques.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X (cf. **Figure 13**) indique la présence de la phase cubique de la zircone.

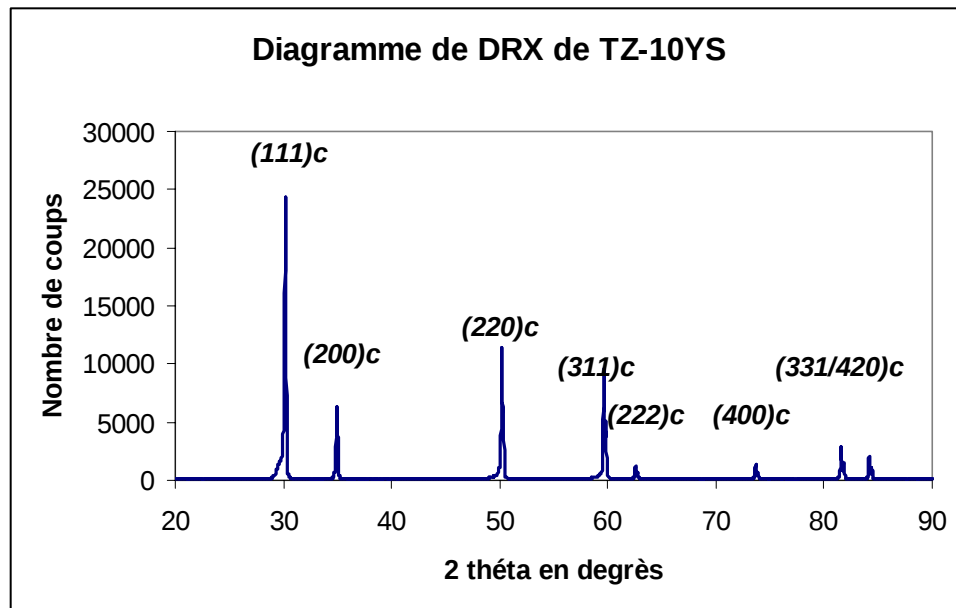


Figure 13 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus à partir de la poudre TZ-10YS

La **Figure 14** présente la microstructure obtenue après le pressage et le frittage de la poudre préalliée TZ-8YS.

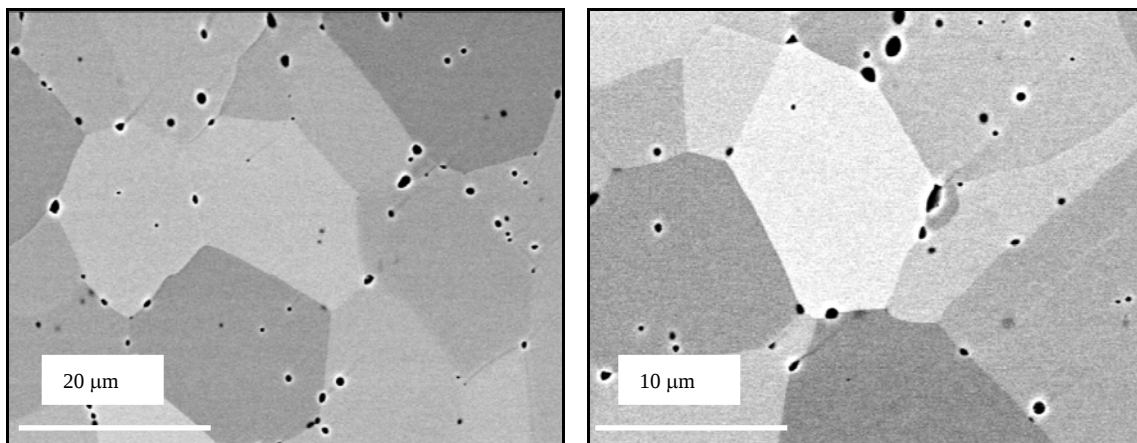


Figure 14: Microstructure (MEB) de l'échantillon dense obtenu à partir de la poudre TZ-8YS

On peut observer en moyenne des grains de 10 à 30 µm. Les porosités sont réparties de façon homogène, elles sont majoritairement sphériques. Les mesures de porosité à l'eau donnent un taux de porosité totale de l'ordre de 0,4%.

Le diagramme obtenu par diffraction des rayons X (cf. **Figure 15**) indique la présence de la phase cubique de la zircon.

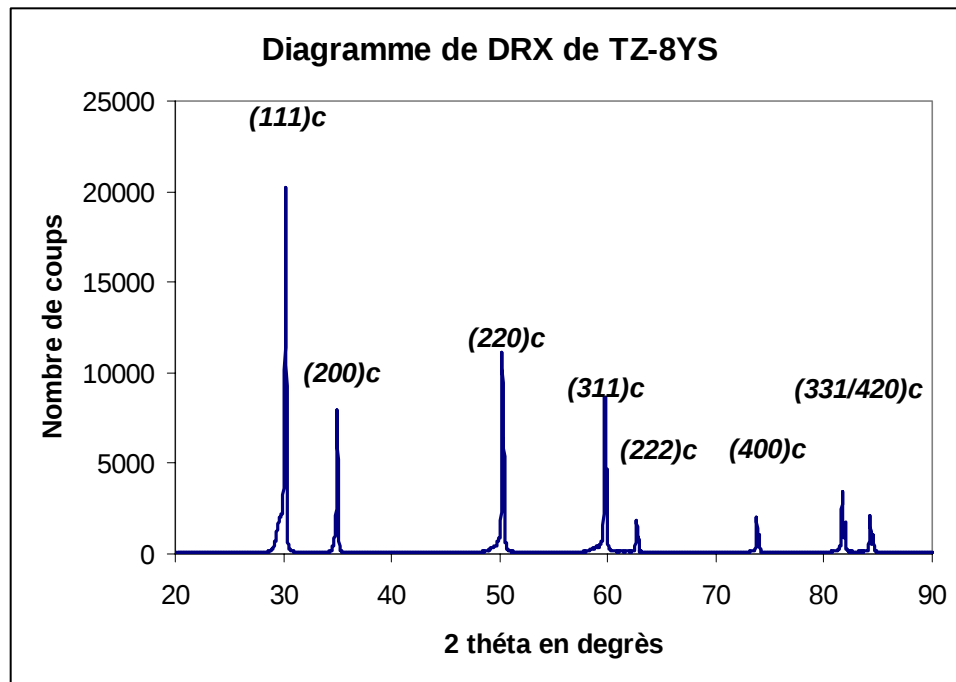


Figure 15 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus à partir de la poudre TZ-8YS

Finalement, la densification à partir de poudres pré-alliées s'avère donner de meilleurs résultats pour ce qui est de la densification des échantillons. Ceci peut provenir du fait que la morphologie, la taille et la répartition des poudres leur confèrent une meilleure aptitude au frittage. Notamment, les poudres préallliées ont un degré d'agglomération juste avant le pressage qui est moindre que celui des poudres obtenues par attrition.

Nous avons donc obtenu deux types d'échantillons denses de zircone yttrée : dopés à 8 et 10% molaire de Y_2O_3 . Ce sont ces échantillons que nous utiliserons par la suite pour obtenir la conductivité thermique, la dilatation thermique et le coefficient de diffusion de surface de la zircone complètement stabilisée à l'yttrine.

III Obtention de perovskites

III.1 Généralités sur l'élaboration de la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$

Durant les 20 dernières années, la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ a été beaucoup étudiée pour ses propriétés diélectriques (facteur de qualité élevé : $Q > 400000\text{GHz}$, constante diélectrique élevée : $\epsilon_r \sim 25$). Habituellement, le BMT a une structure cubique désordonnée qui à haute température se transforme en une structure hexagonale ordonnée. C'est un matériau très difficile à fritter, il faut atteindre des températures supérieures à 1600°C avec des temps de frittage très longs ($> 30\text{h}$) pour des élaborations par voie solide.

Plusieurs techniques sont employées pour tenter d'abaisser la température de frittage :

- ajout d'oxydes^{10,11} : tels que B_2O_3 , CaO , MgO , SiO_2 . Par exemple, Cheng et al.¹¹, abaissent la température de frittage à $1300\text{-}1350^\circ\text{C}$ en introduisant 6% en poids de $\text{MgO-CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- ajout de sels fusibles^{12,13} : tels que LiF , Li_2CO_3 , LiNO_3 . Par exemple, Marinel et al.¹² abaissent la température de frittage à 1300°C en introduisant 12,2% molaire de LiNO_3 .
- ajout de dopants ou d'aide au frittage^{14,15} : cependant, la température de frittage n'est pas assez sensiblement abaissée.
- synthèse par voie solide en deux temps^{26,27} : cette technique permet d'éviter l'apparition des phases secondaires en cours d'élaboration.
- synthèse par voie sol-gel¹⁶ : cette technique est intéressante car elle donne lieu à des poudres très homogènes et fines et elle permet un bon contrôle de la morphologie des particules ; on peut atteindre des densités de 96% avec des températures de frittage entre 1300 et 1400°C . Cependant, c'est une voie onéreuse.

Cependant, la préparation du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ par voie solide est préférée et elle est la plus couramment utilisée car elle évite l'introduction d'impuretés, elle permet de contrôler la stoechiométrie, et reste la plus simple à mettre en œuvre. Nous avons donc choisi d'élaborer nos perovskites par voie solide en un ou deux temps sans additif de frittage.

Dans un premier temps, nous avons envisagé de reprendre le même mode d'élaboration que celui des zircons yttrisés, tout en adaptant les temps de broyages et les températures de traitements thermiques. Ceci est présenté dans le premier paragraphe de cette troisième partie.

Dans un second temps, afin d'obtenir un meilleur frittage, le mode d'élaboration par voie solide a été conservé, mais nous avons modifié certaines étapes, c'est ce qui est exposé dans le second paragraphe.

Enfin, un dernier paragraphe est consacré à la présentation d'une perovskite $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ élaborée par la société américaine TRANSTECH.

III.2 Elaborations dérivées du mode d'élaboration de la zircone

La **Figure 16** présente les différentes étapes de l'élaboration par voie solide mises en place pour la perovskite $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT). Les adaptations des temps et températures de traitements pour cette perovskite sont notées en italique.

La deuxième attrition dure 24h. Le temps de broyage a été augmenté afin de s'assurer de la formation complète du composé BMT. De plus, connaissant la difficulté à densifier ce matériau, le temps du pressage isostatique a été doublé afin d'augmenter la densification du matériau à cru et ainsi d'augmenter l'aptitude au frittage. Enfin, le traitement thermique de frittage a été adapté au BMT :

nous avons adopté les conditions de frittage reportées par Guo et al.¹⁷ : 35 h à 1650°C, mais en introduisant un premier palier à 1300°C pendant 3 heures pour homogénéiser la température dans l'échantillon. Du fait de sa faible conductivité thermique, le risque est d'avoir un gradient de température dans l'échantillon au cours du chauffage et par conséquent un début de frittage en périphérie.

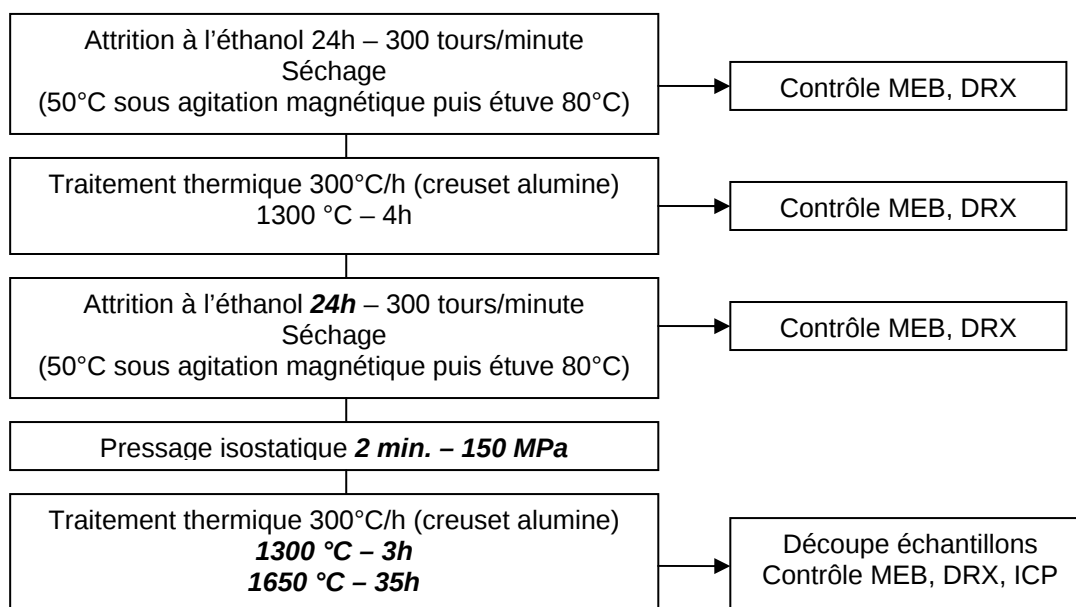


Figure 16: Elaboration complète du BMT

a) Poudres initiales

Les matériaux sont élaborés à partir de poudres d'oxyde de tantale (Ta_2O_5), de carbonate de baryum (BaCO_3) et d'oxyde de magnésium (MgO) dont les caractéristiques et les morphologies sont indiquées dans le **Tableau 3**.

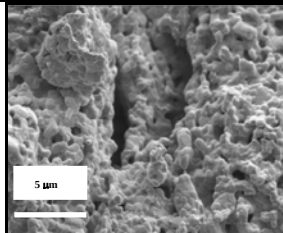
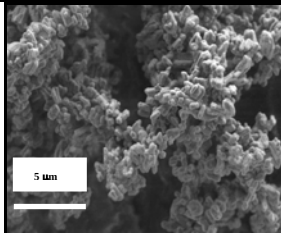
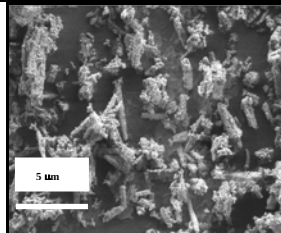
	Ta₂O₅	BaCO₃	MgO
Taille des agglomérats (MEB) en μm	10 - 50	5 - 10	< 10
Fournisseur	Cerac	Cerac	Cerac
Pureté	99.5%	99.9% (Sr<300 ppm)	99.95% (Ca<50 ppm)
Granulométrie initiale	<44 μm	<44 μm	<44 μm
DRX	JCPDS 21-1198 Ta ₂ O ₅ triclinique	JCPDS 45-1471 BaCO ₃ orthorhombique	JCPDS 45-0946 MgO cubique
Morphologie (MEB)			

Tableau 3: Caractéristiques des poudres initiales

b) Contrôle de la microstructure, de la morphologie et des phases aux différents stades de l'élaboration

- Première attrition à l'éthanol et séchage de la poudre:

Les trois poudres sont mélangées dans les proportions correspondant à la composition visée. Elles sont broyées pendant 24 heures à vitesse moyenne dans l'éthanol. Elles sont ensuite séchées sous agitation magnétique à 50 degrés puis à l'étuve pendant 8 heures à 80 degrés. La **Figure 17** présente la morphologie des poudres ainsi obtenues.

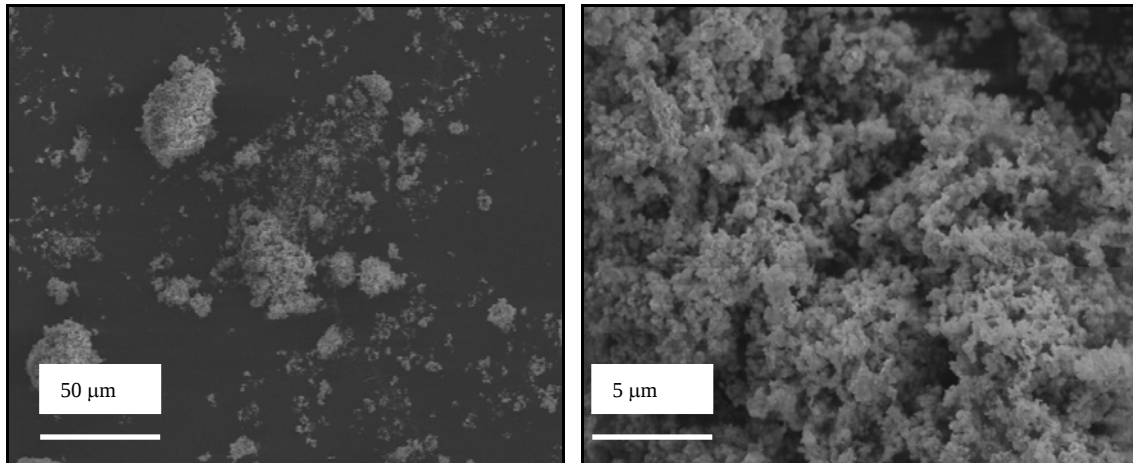


Figure 17: Morphologie (MEB) du mélange de poudres après une première attrition

Nous observons des agglomérats de 300 nm en moyenne et des grains inférieurs à 60 nm. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus indiquent la présence des trois phases MgO , Ta_2O_3 et BaCO_3 . A ce stade de l'élaboration, le composé $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ n'est pas encore formé.

- Premier traitement thermique :

Les poudres subissent ensuite un premier traitement thermique de 4 heures à 1300°C afin de former la solution solide. Lors de ce traitement (**Figure 18**) la poudre a commencé à fritter, les grains ne sont pas sphériques et ont une taille moyenne de 500 nm environ.

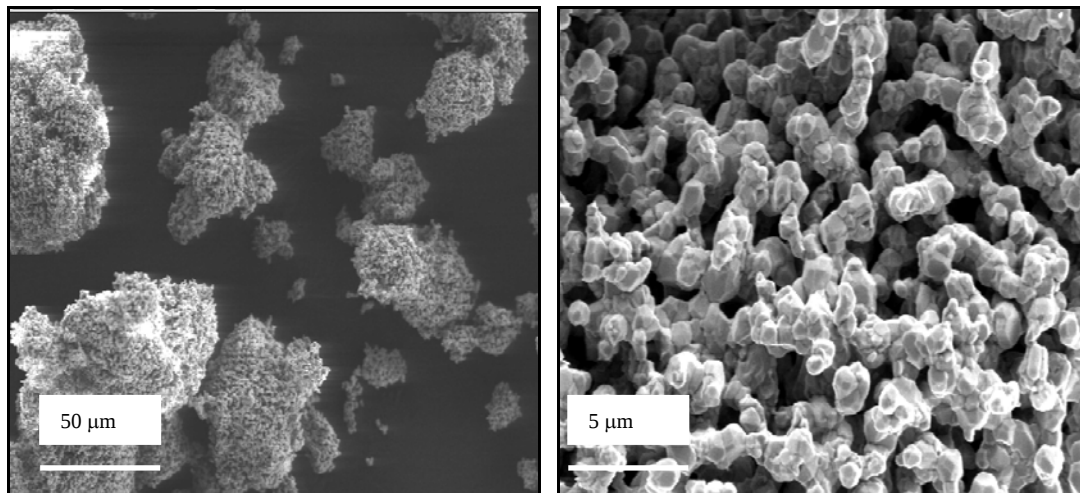


Figure 18: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre à ce stade de l'élaboration indique la formation de la phase cubique du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, phase attendue à basse température.

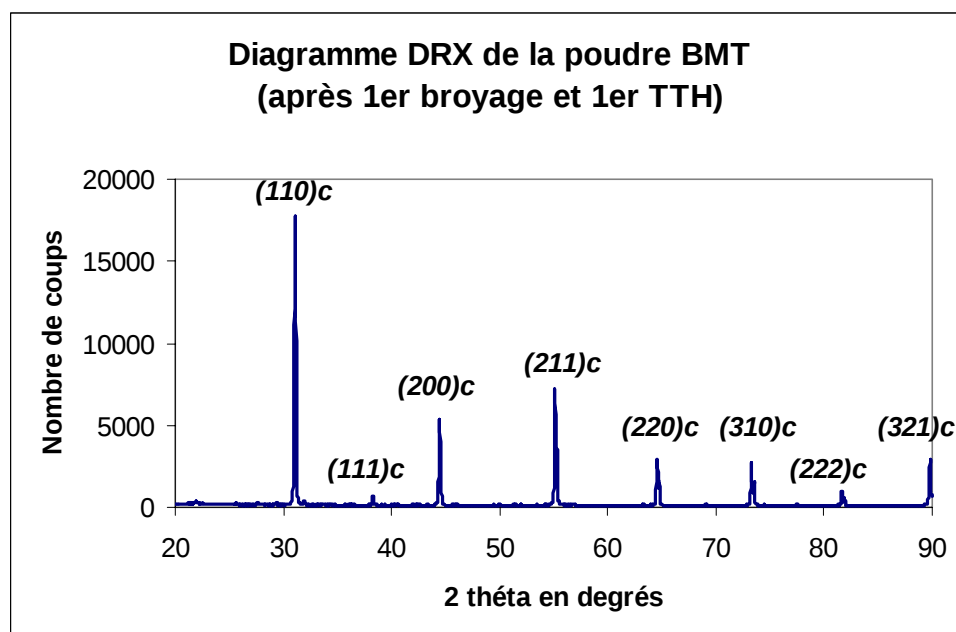


Figure 19: Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après un 1^{er} broyage et un 1^{er} traitement thermique

- Deuxième attrition à l'éthanol et séchage:

Les poudres subissent alors une deuxième attrition dans les mêmes conditions que la première afin d'obtenir une plus faible granulométrie et des particules individualisées pour une meilleure aptitude au frittage.

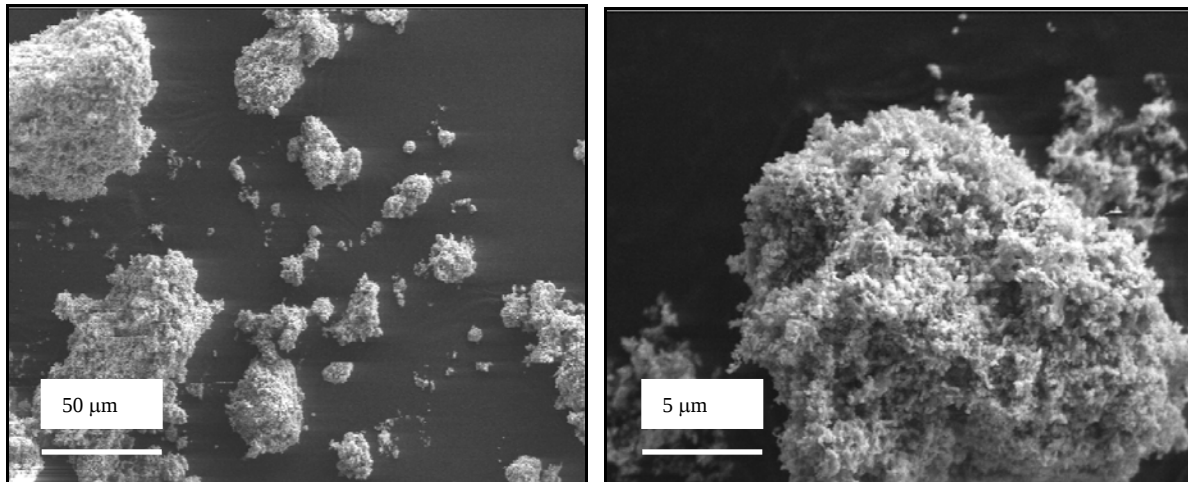


Figure 20: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 2^{ème} attrition

Nous observons (**Figure 20**) en effet une diminution de la granulométrie : des grains de taille moyenne 50 nm et des agglomérats de taille moyenne 200 nm. La diffraction des rayons X (cf. **Figure 21**) indique toujours la présence de la phase cubique (phase à basse température) du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

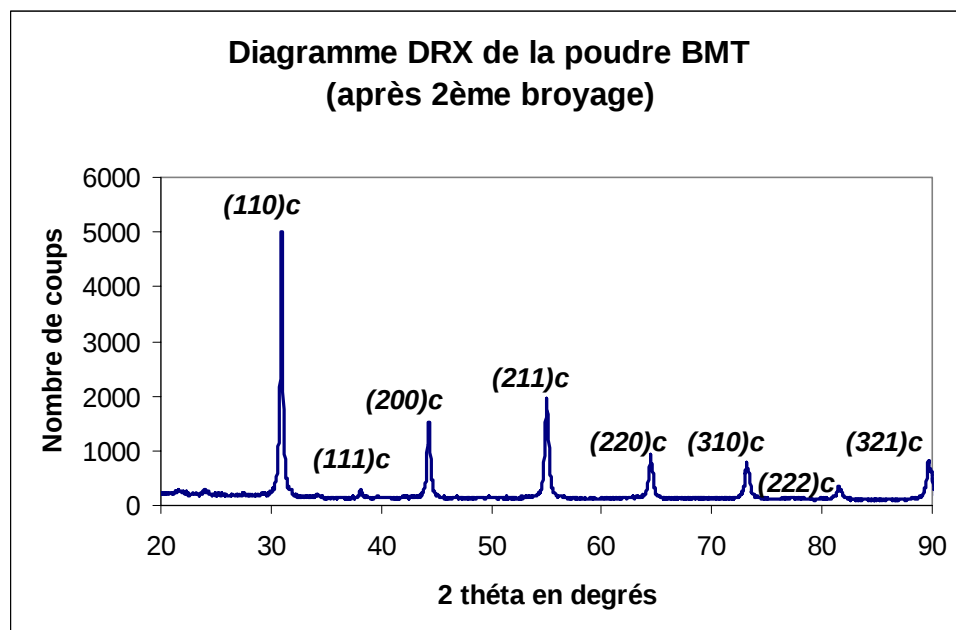


Figure 21: Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après une 2^{ème} attrition

- Mise en forme puis frittage :

Enfin, les poudres sont mises en forme par pressage isostatique à froid puis frittées par un traitement thermique de 3 heures à 1300 °C et 35 heures à 1650 °C. Nous obtenons alors des barreaux de 5 à 6 centimètres de longueur et de 2 à 3 centimètres de diamètre. La **Figure 22** présente la microstructure des matériaux obtenus après ces deux étapes.

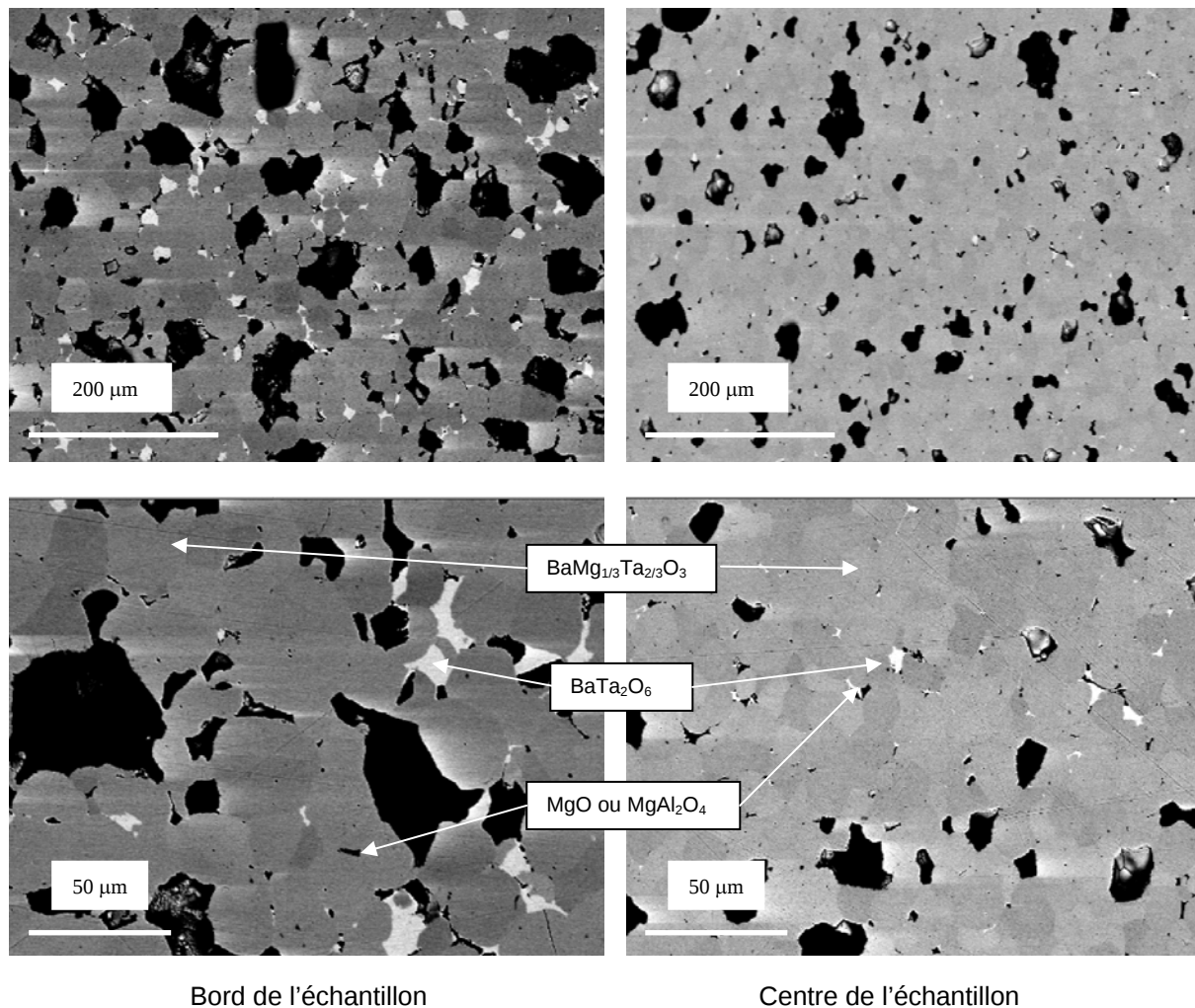


Figure 22: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus

Nous observons beaucoup d'arrachements (certainement survenus lors du polissage et qui peuvent être dus au mauvais frittage). Les grains formés ont des tailles comprises entre 5 et 20 microns.

A gauche sont présentées des micrographies en bord des barreaux, alors qu'à droite ce sont des micrographies prises au centre des barreaux. La densification est meilleure au centre. D'autre part, le barreau a très fortement réagi avec le creuset en alumine utilisé pour le traitement thermique de frittage.

Nous observons alors quatre phases par analyse EDS:

% atomique	$BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	$BaTa_2O_6$	MgO	$MgAl_2O_4$ (?)
Baryum	20	17	1,3	0,2
Tantale	13	19	1	1,4
Magnésium	6	1,5	40	20
Oxygène	61	67	53	58
Aluminium	0	0	0	20

Les mesures de porosimétrie à l'eau sur ces matériaux indiquent un taux de porosité total de 10% et celle-ci est majoritairement fermée.

Les diagrammes de diffraction des rayons X (cf. **Figure 23**) obtenus sur ces matériaux denses indiquent la présence de la phase cubique désordonnée du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (fiche JCPDS 87-1733) et la présence de la phase BaTa_2O_6 quadratique (fiche JCPDS 17-0793). Les phases MgO et MgAl_2O_4 ne sont pas détectées clairement par diffraction des rayons X, ce qui peut être dû à des superpositions de pics et à leur trop faible intensité.

Le paramètre d'ordre S , calculé¹⁷ par l'**Equation 1** à partir des intensités des raies (100) et (110) est de 0.33, indiquant que la phase ordonnée n'est pas encore majoritaire.

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord}}} \quad \text{Équation 1}$$

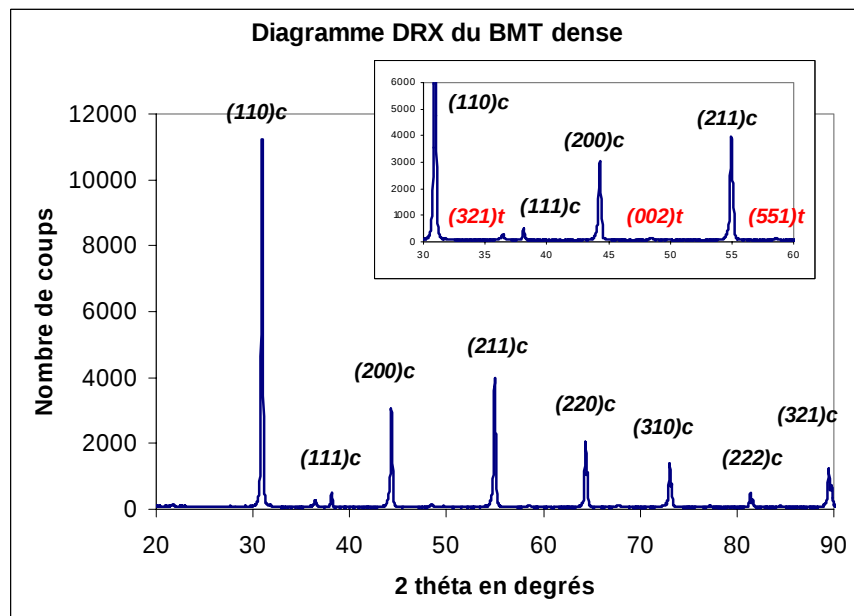
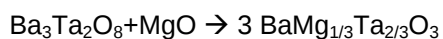
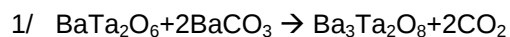
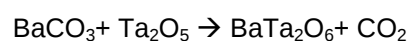
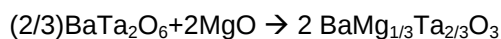
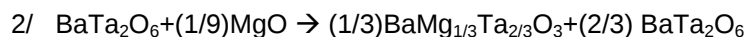


Figure 23: Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus

Au vu de toutes ces observations, ce procédé d'élaboration n'est pas optimisé pour la perovskite $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. Le frittage n'est pas complet en raison de la formation des phases secondaires BaTa_2O_6 et MgO et de la réaction entre le matériau et les creusets en alumine lors des traitements, formant alors la phase secondaire MgAl_2O_4 .

La formation du BMT peut être se faire par différentes voies :





Le fait d'observer les phases BMT (très majoritaire) en présence de BaTa_2O_6 et de MgO traduit une perte de baryum. Ceci provient vraisemblablement d'une évaporation de BaO (ou d'un composé contenant du Ba) lors de traitements à haute température. En effet, comme l'indique la **Figure 24** tracée à partir des données reportées dans le tableau 1 du chapitre I, pour une température donnée, la pression de vapeur saturante de BaO est significativement plus élevée que celle de MgO et de Ta_2O_5 (ces dernières étant proches l'une de l'autre). Une perte de BaO entraîne un déplacement du point représentatif de la composition dans le diagramme $\text{BaO-MgO-Ta}_2\text{O}_5$ (qui à notre connaissance, n'est pas disponible), dans une région où les phases BMT, BaTa_2O_6 et MgO peuvent coexister.

Il est à noter que de tels phénomènes d'évaporation ont été observés lors de l'élaboration d'une perovskite similaire, le $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. Dans ce cas, c'est l'évaporation de ZnO qui provoque une densification inhomogène¹⁸. Ceci est d'ailleurs cohérent avec le fait que d'après la **Figure 24**, la pression de vapeur de ZnO est nettement supérieure à celles de BaO et de Ta_2O_5 . Choi et al.¹⁹ indiquent qu'un ordre de la structure s'établit le long de la direction $\langle 110 \rangle$ à cause de la formation de phases secondaires du type $\text{Ba}_{0.5}\text{TaO}_3$ et $\text{Ba}_3\text{TaO}_{5.5}$ déficientes en zinc. De façon similaire, dans le BMT, l'évaporation du MgO pourrait entraîner la formation de phases secondaires et empêcher l'établissement de l'ordre complet de la structure. La réactivité du MgO est inférieure à celle de BaCO_3 et Ta_2O_5 , c'est ce qui tend à former des phases Ba-Ta-O satellites durant le processus de frittage conventionnel²⁰.

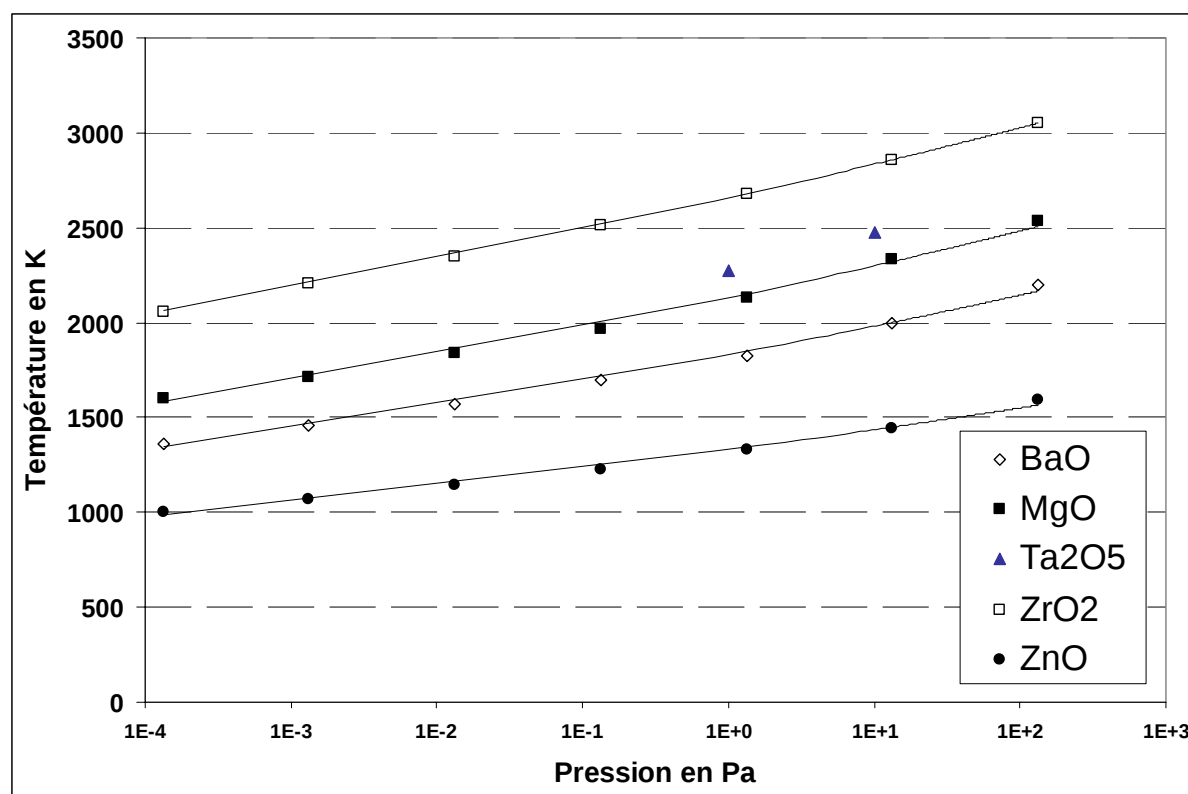


Figure 24 : Pression de vapeur saturante d'oxydes simples à différentes températures (d'après les données indiquées dans le Tableau 1 du chapitre I)

Par ailleurs, Surendran et al.²¹ ont étudié l'effet d'écarts à la stoechiométrie, en faisant varier les teneurs en baryum et magnésium sur la densification, la microstructure et l'ordre obtenus sur des BMT. Ils reportent en effet qu'une petite déviation à la stoechiométrie du magnésium engendre l'apparition de phases additionnelles comme BaTa₂O₆ ou Ba₅Ta₄O₁₅. La densité du matériau est alors diminuée et l'ordre de la structure est faible. De plus, si l'écart à la stoechiométrie est très grand, ceci peut donner lieu à une distorsion de la maille qui peut empêcher les mécanismes de diffusion pour la densification.

Fang et al.²² observent également la formation de composés intermédiaires dans le cas de la synthèse par voie solide du BMT à partir des poudres BaCO₃, MgO et Ta₂O₅ dans un ratio 3 :1 :1. Il s'agit essentiellement des composés BaTa₂O₆ et Ba₄Ta₂O₉. Voici les réactions qu'ils proposent:

1. $\text{BaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{BaTa}_2\text{O}_6 + \text{CO}_2$
2. $\text{BaTa}_2\text{O}_6 + 3\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 + 3\text{CO}_2$
3. $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9 + \text{MgO} \rightarrow 3\text{BMT} + \text{BaO}$
4. $3\text{BaTa}_2\text{O}_6 + \text{MgO} \rightarrow 3\text{BMT} + 2\text{Ta}_2\text{O}_5$
5. $\text{BaO} + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{BaTa}_2\text{O}_6$
6. $(3\text{BaO} + \text{BaTa}_2\text{O}_6 \rightarrow \text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9)$

Les réactions 1 et 2 commencent à partir de 700°C. Les réactions 1, 2 et 3 ont lieu simultanément entre 800 et 1000°C. Les réactions 3, 4 et 5 commencent à 800°C et ce sont elles qui contrôlent la formation des phases au-delà de 1000°C. A 1400°C, les deux composés intermédiaires BaTa₂O₆ et Ba₄Ta₂O₉ sont toujours présents, le composé Ba₄Ta₂O₉ majoritairement (dû à sa formation cyclique, cf. réactions). MgO est également toujours présent.

La formation du BMT est très lente. Il est impossible d'obtenir une seule phase de BMT suite à une calcination par la méthode des poudres. La formation du BMT continue donc lors du frittage.

D'autre part, Barber et al.²³ observent également la présence en petite quantité d'une population de grains d'oxyde de magnésium dans leurs échantillons de BMT frittés à 1400, 1500 et 1600°C. Ils attribuent cela à un écart à la composition stoechiométrique. Lu et al.²⁴ observent de même la présence de grains anormaux contenant un pourcentage élevé de magnésium et des traces de baryum et tantale dans leurs échantillons de BMT sous-stoechiométriques en baryum. Ils évoquent la formation durant le frittage d'une phase liquide.

Dans notre cas, il semblerait donc que l'évaporation du BaO entraîne la présence de restes de MgO, qui peuvent en partie réagir avec l'alumine du creuset, et la formation de BaTa₂O₆.

Le paragraphe suivant développe les différentes adaptations du mode d'élaboration testées afin d'obtenir une meilleure densification et une meilleure stoechiométrie:

- en évitant toute réaction avec les creusets : utilisation de creusets en zircone yttrée puis platine,
- en évitant la formation de phases secondaires : élaboration en deux temps. En effet, dans le cas du PMN²⁵, il a été montré que, lors de l'élaboration conventionnelle à partir du mélange des poudres PbO, MgO, Nb₂O₅, il y a formation de phases cubiques pyrochlores Pb₃Nb₄O₁₃ et Pb₂Nb₂O₇. Un autre mode d'élaboration a été proposé pour éviter la formation de ces composés : une calcination en deux temps (proposée initialement par Swartz et Shrout en 1982) engendrant la formation du composé columbite intermédiaire MgNb₂O₆. Cette voie permet une quasi élimination des pyrochlores, une petite quantité se formant tout de même du à l'évaporation du PbO. On peut alors envisager d'ajouter un excès de PbO lors de

l'élaboration pour obtenir une perovskite dépourvue totalement de composés de pyrochlores. Un autre mode de synthèse peut donc être envisagé pour éviter la formation des phases secondaires : obtention du composé MgTa_2O_6 dans un premier temps puis du BMT,

- en augmentant la densité du matériau à cru : utilisation du pressage isostatique à chaud.

c) *Adaptations du mode d'élaboration envisagées*

- Utilisation d'un creuset en zircone yttrée :

Dans un premier temps, nous avons donc envisagé d'utiliser le même protocole d'élaboration en utilisant des creusets en zircone yttrée lors de chaque traitement thermique.

Nous avons rencontré le même type de problèmes qu'avec les creusets en alumine, le BMT réagit avec la zircone yttrée, mais cette fois-ci dans de bien moindres proportions. Le frittage n'est pas uniforme dans tout le barreau. Nous observons des grains sphériques, mais beaucoup de déchaussements. La porosité est très importante (taux de porosité totale : 15% dont 12% de porosité fermée et 3% de porosité ouverte) et répartie de façon inhomogène (zones concentrées en porosités de petites tailles et zones concentrées en porosités de grandes tailles). L'analyse EDS permet de détecter la présence de plusieurs phases :

% atomique	$\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$	BaTa_2O_6	MgO
Baryum	21	13	0
Tantale	13	20	0
Magnésium	6	1	49
Oxygène	60	66	49
Zirconium	0	0	2

Les observations en diffraction des rayons X révèlent en effet la présence du BMT cubique désordonné (paramètre d'ordre = 0.29), de la phase BaTa_2O_6 et quelques pics de très faibles intensités pouvant correspondre à la phase monoclinique de ZrO_2 .

Nous retrouvons les mêmes types de phases que dans les échantillons élaborés avec des creusets en alumine, hormis le fait que la contamination au zirconium est moindre que celle à l'aluminium. Par la suite, nous avons donc utilisé des creusets en platine (cf. partie III-3). D'autre part, la densification est très mauvaise, le taux de porosité très élevé, nous avons donc envisagé un autre mode de pressage.

- Pressage isostatique à chaud :

Dans un deuxième temps, nous avons donc tenté de diminuer le taux de porosité. Pour ce faire, nous avons envisagé d'effectuer, après le pressage isostatique à froid, un pressage isostatique à chaud (HIP) afin d'allier l'étape de compression et l'étape de frittage. La **Figure 25** présente la microstructure des matériaux denses obtenus après un HIP (1400°C, 30 minutes, 200 MPa). Nous observons toujours des phases secondaires blanches (BaTa_2O_6) et noires (MgO) en grand nombre. L'échantillon n'a pas fritté correctement. Il présente de grosses porosités et beaucoup d'arrachements de grains. De plus, il est très fissuré. Les temps de montée et descente en température étaient certainement trop élevés ; de plus, un pressage isostatique à chaud permet une réduction de la porosité si celle-ci est déjà inférieure à 6-8% dans le matériau à cru.

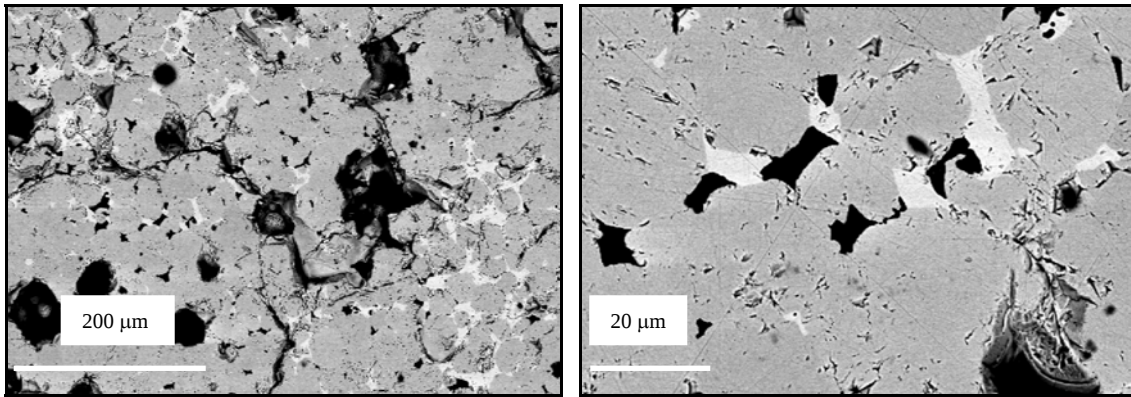
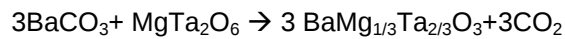
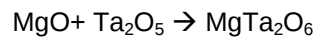


Figure 25: Microstructures (MEB) des échantillons denses obtenus après un HIP

- Elaboration en deux temps :

Afin d'éviter la formation de phases secondaires, comme BaTa_2O_6 mais aussi $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ ou $\text{Ba}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$, certains auteurs proposent une élaboration en deux temps^{21,22,26,27,28,29,30}.



De plus, pour le dernier traitement thermique, nous avons utilisé un creuset en alumine avec une feuille de platine posée au fond du creuset pour éviter le contact des échantillons avec l'alumine. La **Figure 26** résume les différentes étapes d'élaboration.

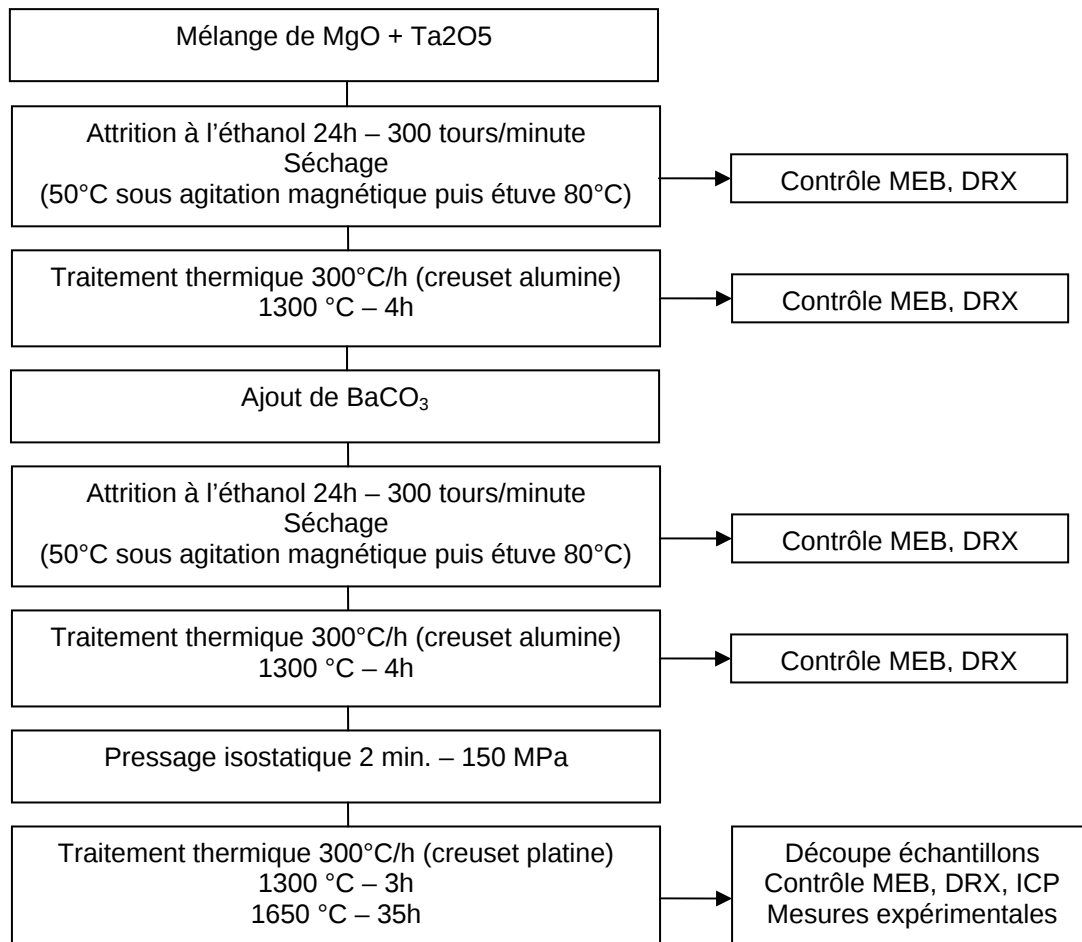


Figure 26: Mode d'élaboration par voie solide en deux temps

La **Figure 27** présente la microstructure des matériaux denses obtenus par ce mode d'élaboration :

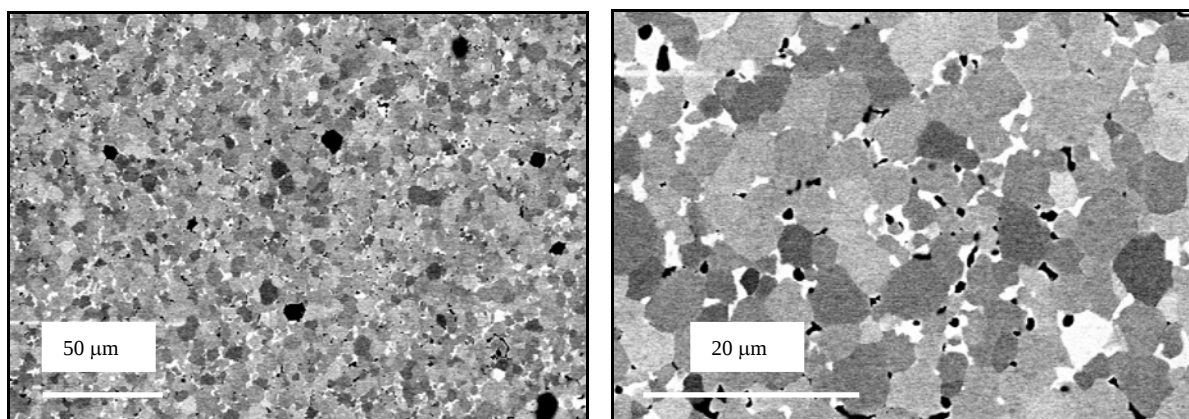


Figure 27: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus par une élaboration en deux temps

Les échantillons massifs obtenus sont assez denses, en effet, le taux de porosité totale mesuré par porosimétrie à l'eau est de l'ordre de 4%. Par contre, comme nous pouvons le voir sur les

micrographies, les échantillons présentent un grand nombre de phases secondaires. Les analyses EDS de ces différentes phases sont résumées ici :

% atomique	$BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$	$BaTa_2O_6$	MgO
Baryum	21	14	0
Tantale	14	20	0
Magnésium	6	2	50
Oxygène	59	64	50

L'utilisation d'une feuille de platine au fond des creusets a permis d'éviter toutes réactions avec l'alumine ou la zircone yttrée observées précédemment. Cependant, l'apparition de phases secondaires de type BaTaO n'est pas résolue.

La **Figure 28** présente celui obtenu pour le matériau dense :

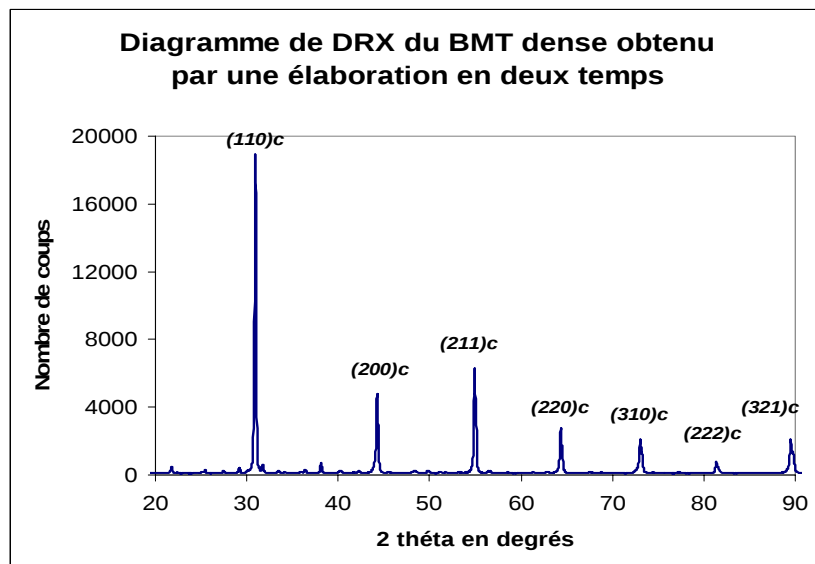


Figure 28 : Diagramme de diffraction des rayons X du BMT dense obtenu par une élaboration en deux temps

Le paramètre d'ordre est de l'ordre de 0.45. Le matériau dense obtenu est majoritairement désordonné. On retrouve effectivement tous les pics correspondants à la structure désordonnée cubique du BMT (fiche JCPDS 87-1733). Il y a quelques pics de très faibles intensités notamment aux bas angles qui pourraient correspondre à la phase $BaTa_2O_6$ quadratique (fiche JCPDS 17-0793). La phase MgO n'est pas détectée clairement par diffraction des rayons X dus à la superposition des pics.

III.3 Elaborations adaptées

a) *Adaptations*

Au vu de toutes les observations présentées dans la partie précédente, les adaptations suivantes ont donc été adoptées :

- Utilisation de creusets en platine pour éviter toute réaction.
- Ajout d'un traitement thermique de la poudre de magnésie avant le mélange des trois poudres initiales. Ce traitement thermique permet d'éviter l'absorption par la poudre de carbures ou d'eau contenue dans l'air afin d'assurer au mieux la bonne stoechiométrie du MgO et donc éviter par la suite la formation des phases secondaires BaTa_2O_6 .
- Modification du premier traitement thermique : afin d'éviter également la formation de phases secondaires et de s'assurer de la complète formation du composé BMT, plusieurs paliers lors du premier traitement thermique sont effectués.
- Utilisation de pressage uniaxial afin d'augmenter la densité à cru du matériau.

La **Figure 29** présente le mode d'élaboration par voie solide mis finalement en place pour la perovskite $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$. Les adaptations sont notées en italique.

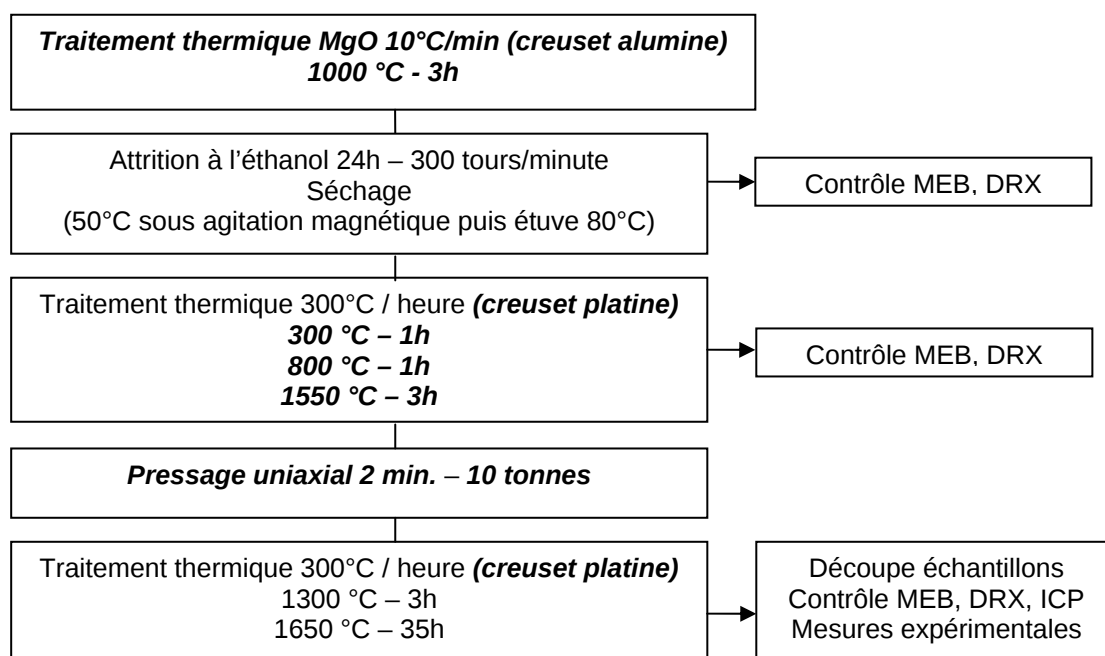


Figure 29: Elaboration adaptée du BMT

b) Contrôle de la microstructure, de la morphologie et des phases en cours d'élaboration

- Premier traitement thermique :

La **Figure 30** présente la morphologie de la poudre après un broyage et un traitement thermique.

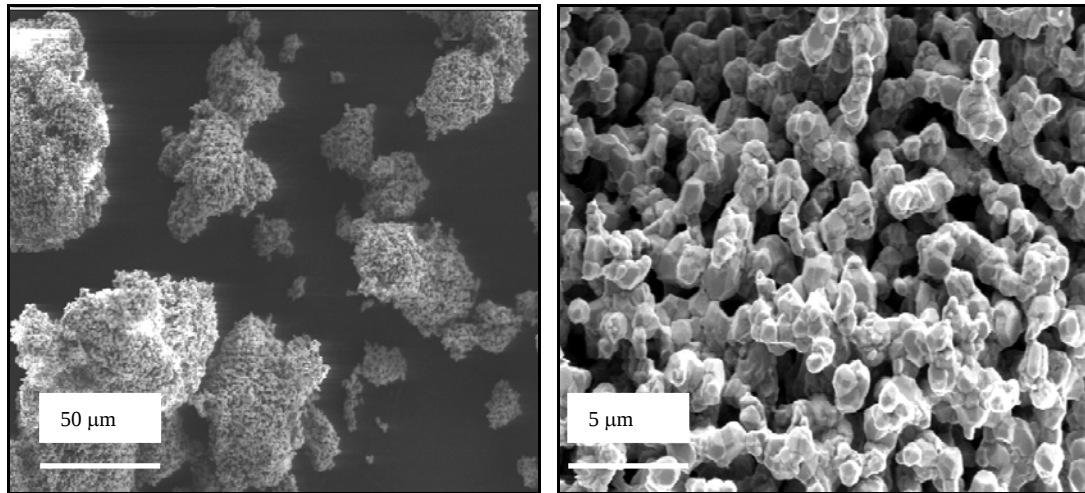


Figure 30: Morphologie (MEB) du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

La poudre a commencé à fritter. Les grains sont non sphériques, de taille environ 500 nm. L'analyse par diffraction des rayons X révèle la présence de la phase cubique désordonnée du BMT (cf. Figure 31).

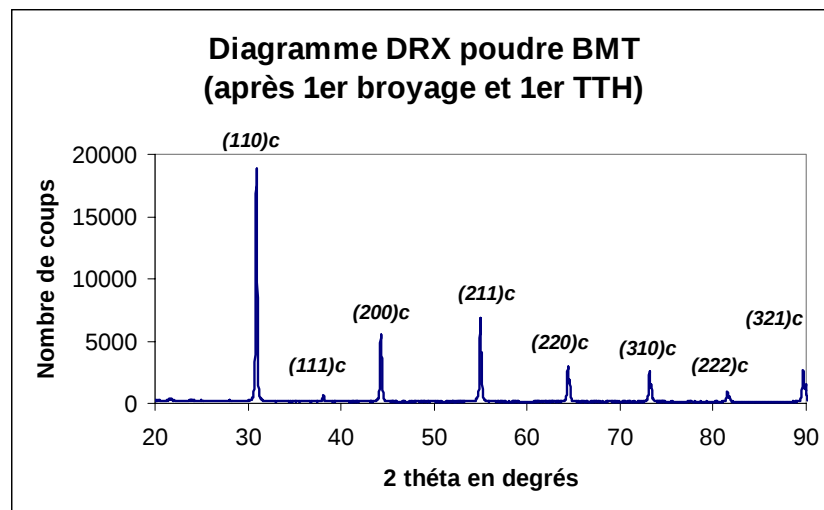


Figure 31 : Diagramme de diffraction des rayons X du mélange de poudre après une 1^{ère} attrition et un 1^{er} traitement thermique

- Mise en forme et frittage :

La **Figure 32** présente la morphologie du matériau dense obtenu.

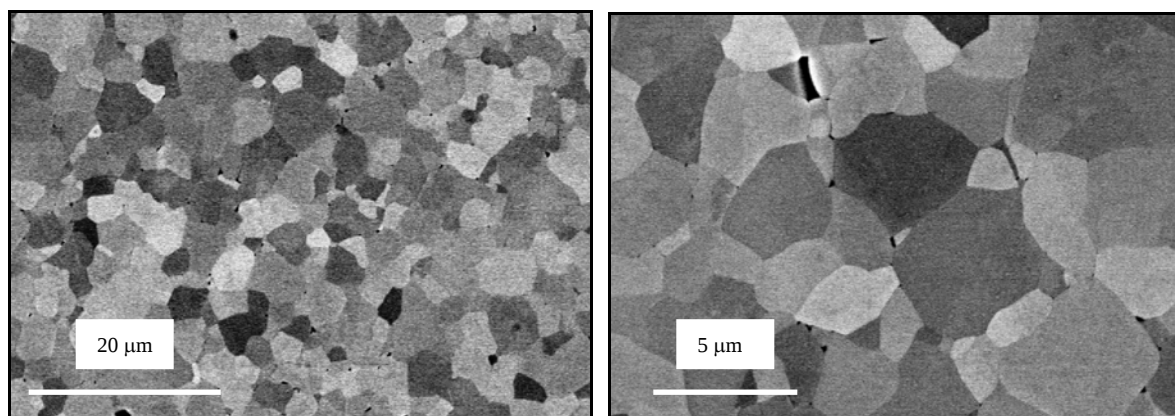


Figure 32: Microstructures (MEB) des matériaux denses obtenus

Nous obtenons une microstructure homogène, une taille de grains de l'ordre de 5 microns, un taux de porosité total de 2,5%. Très peu de phases secondaires sont détectées par EDS. L'analyse par diffraction des rayons X (cf. **Figure 33**) ne révèle que la présence de la phase hexagonale ordonnée du BMT (paramètre d'ordre = 0.8).

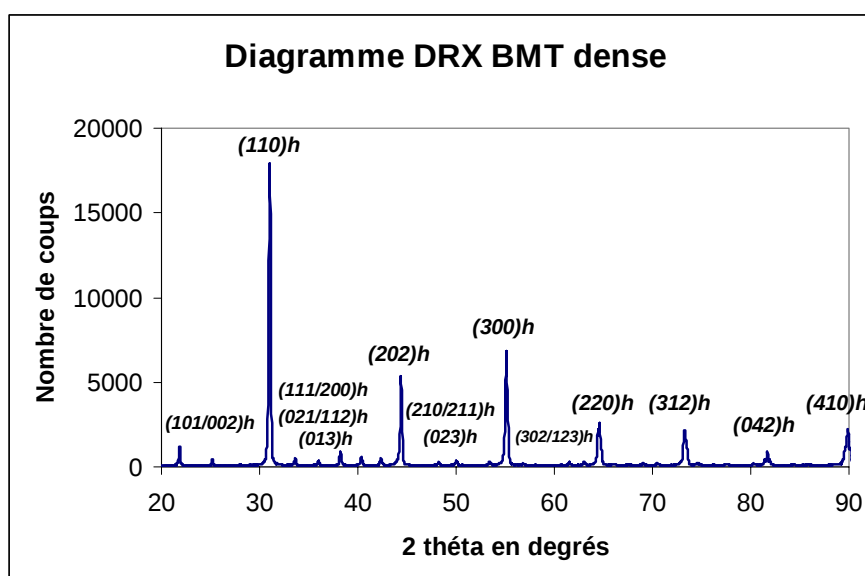


Figure 33 : Diagramme de diffraction des rayons X des matériaux denses obtenus

La composition du matériau final a été vérifiée par analyse chimique (ICP, cf. **annexe III**). Les pourcentages massiques et atomiques sont spécifiés dans le **Tableau 4**. La précision sur ce genre d'analyse chimique est de l'ordre de 2% relatif.

Pourcentages massiques	BMT théorique	BMT élaboré mesures ICP
Baryum	43	43
Magnésium	2	2,5
Tantale	39	38,5
Oxygène	16	16

Tableau 4 : Analyse ICP du BMT dense

Toutes ces adaptations sur le protocole d'élaboration ont finalement permis l'obtention d'échantillons de BMT bien mieux densifiés, stoechiométriques et sans phase secondaire.

III.4 Matériaux Transtech

L'élaboration du BMT étant difficile, parallèlement nous avons cherché à commencer l'étude des propriétés thermiques de cet oxyde. Pour ce faire, nous avons utilisé des échantillons de BMT fournis par la société Transtech (USA). Celle-ci élabore ces perovskites pour des applications telles que les transducteurs, les piézoélectriques ou les résonateurs diélectriques. Cependant, nous n'avons aucun détail sur la méthode d'élaboration de leurs oxydes.

La **Figure 34** présente des micrographies de ces échantillons obtenues au microscope électronique à balayage. Nous pouvons observer la présence en très faible quantité de toutes petites phases secondaires blanches en périphérie des échantillons. Les analyses EDS révèlent qu'elles sont exemptes de magnésium. Au centre, les échantillons sont très denses et comportent très peu de porosité.

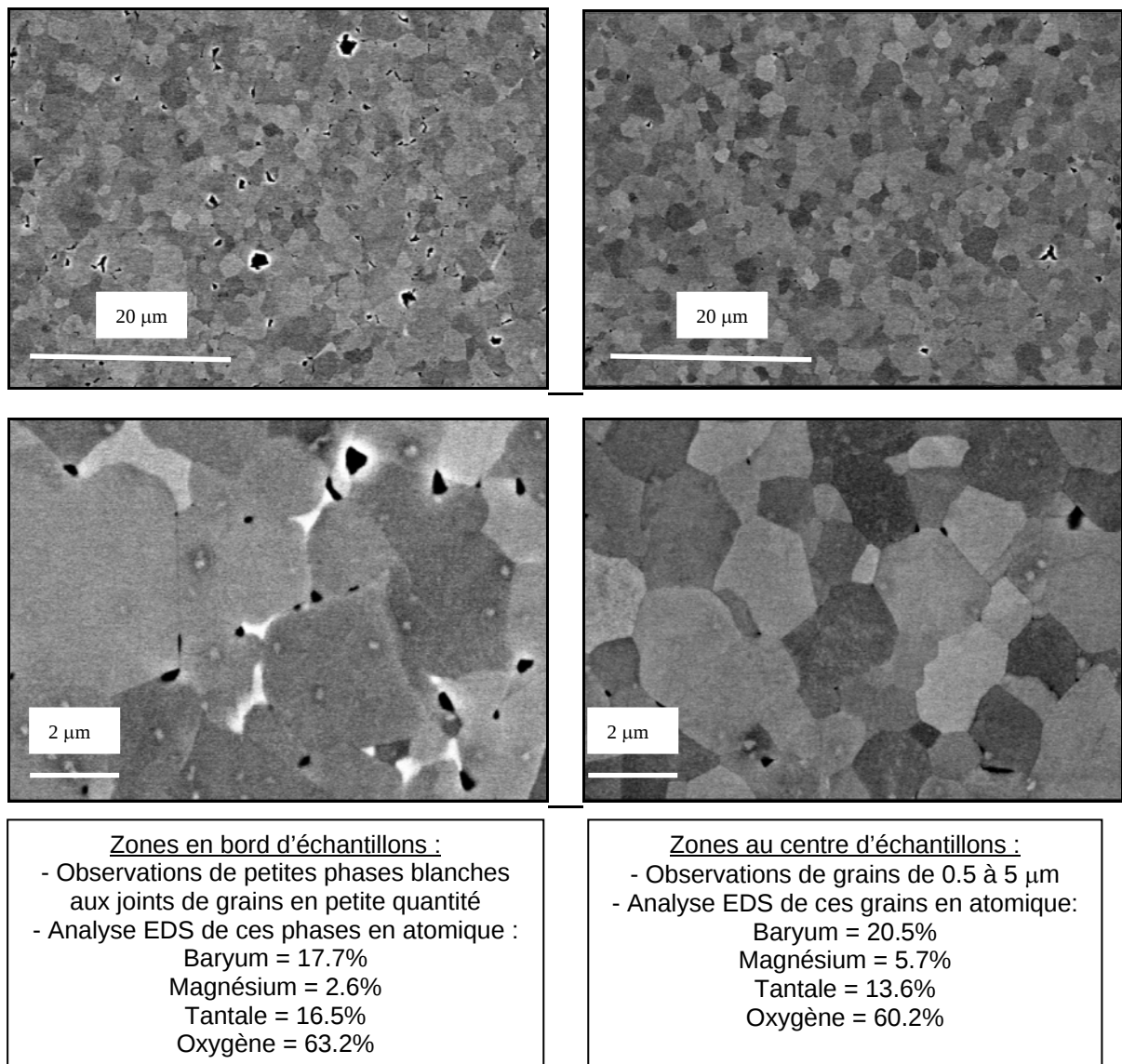


Figure 34 : Microstructures (MEB) du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dense fourni par TRANSTECH

Les diagrammes de diffraction des rayons X ne révèlent que la présence de la phase hexagonale ordonnée du BMT (paramètre d'ordre = 0.84).

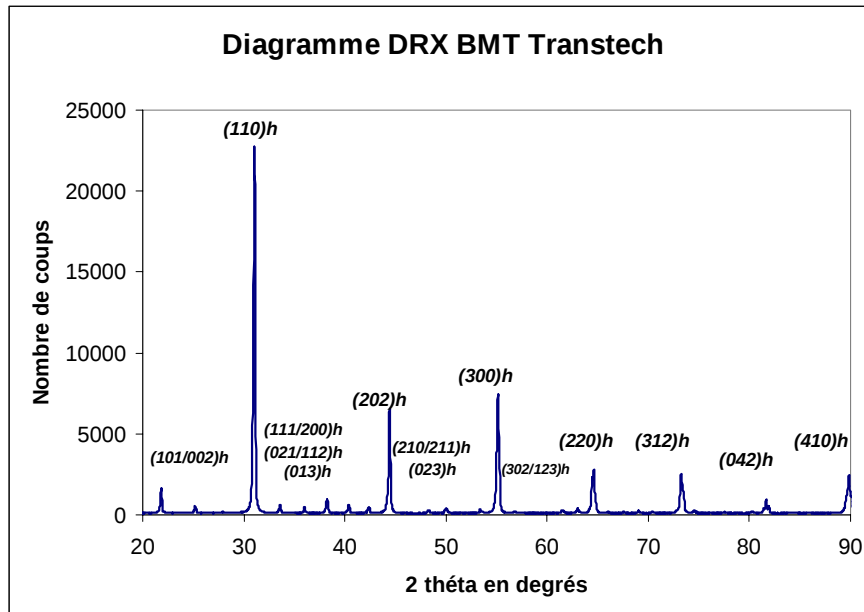


Figure 35 : Diagramme de diffraction des rayons X du $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ dense fourni par TRANSTECH

Par mesure de porosimétrie à l'eau, nous obtenons une densité apparente de 7610 kg/m^3 et une porosité totale de 0.6 % qui est en majorité fermée.

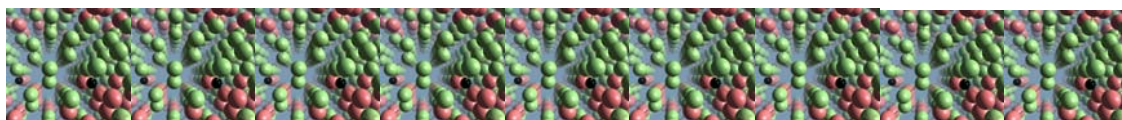
Les échantillons de BMT fournis par Transtech sont donc très denses, très peu poreux et contiennent très peu de phases secondaires. Dans un premier temps, ce sont donc ces échantillons que nous avons utilisé pour effectuer des mesures de conductivité et de dilatation thermique ainsi que pour étudier la diffusion en surface.

III.5 Conclusions

En nous inspirant de travaux précédents par Leclercq² il a été possible d'élaborer des échantillons de zircone yttrée complètement stabilisée quasiment denses qui vont pouvoir servir de référence pour la suite de l'étude. La mise au point d'une voie d'élaboration par voie solide de BMT s'est révélée difficile, et il a fallu procéder à plusieurs adaptations. Néanmoins, des échantillons de BMT quasiment denses ont pu être, in fine, élaborés. Etant donné le temps mis pour mettre au point cette voie et la nécessité de commencer l'étude des propriétés, nous avons en parallèle approvisionné des BMT de source externe.

-
- ¹ F. Wolf, « Etude et modélisation du broyage ultrafin d'une poudre de zircone. Mécanosynthèse d'alliages à base de zircone. Matériaux denses à nanograins », thèse de l'INPL (1995)
- ² B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone. Relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », thèse de l'université de Limoges (2002)
- ³ J.-M. Haussonne, « Céramiques pour composants électroniques », Techniques de l'ingénieur, Traité électronique - E1820
- ⁴ J. Denape, « Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques », Techniques de l'ingénieur, Traité matériaux non métalliques – A2010 et A2011
- ⁵ D. Dumora, « Matériaux isolants céramiques en électrotechnique », Techniques de l'ingénieur, Traité matériaux non métalliques – D274
- ⁶ G. Cizeron, « Le frittage sous son aspect physico-chimique », *l'Industrie Céramique*, 611 (1968)
- ⁷ P. Boch, « Matériaux et processus céramiques », ed. Hermes Sciences (2001)
- ⁸ R. L. Coble, « Sintering crystalline solids », *J. Appl. Phys.*, 32-5 (1961)
- ⁹ M. Descemond, « Frittage et évolution microstructurale de céramiques de type oxyde. Application à l'alumine et à la zircone yttrée », thèse de l'INPG (1991)
- ¹⁰ K. P. Surendran, P. Mohanan, M. T. Sebastian, "The effect of glass additives on the microwave dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics", *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 177, n°11, pp. 4031-4046 (2004)
- ¹¹ C. M. Cheng, Y.-T. Hsieh, C.-F. Yang, "Effect of glass doping for the sinterability of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics", *Ceramics International*, Vol. 28, n°3, pp. 255-260 (2002)
- ¹² S. Marinel, M. Pollet, G. Allainmat, "Effect of lithium salts addition on sintering temperature, cationic ordering and dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramic", *Journal of Materials Science*, Vol. 38, n°19, pp. 4027-4032 (2003)
- ¹³ F. Roulland, R. Terras, G. Allainmat, S. Marinel, "Lowering of $\text{BaB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$ complex perovskite sintering temperature by lithium salt additions", *Journal of the European Ceramic society*, Vol. 24, n°6, pp. 1019-1023 (2004)
- ¹⁴ W.-A. Lan, M.-H. Liang, C.-T. Hu, K.-S. Liu, I.-N. Li, "Influence of Zr-doping on the microstructure and microwave dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ materials", *Materials Chemistry and physics*, Vol. 79, n°2, pp. 266-269 (2003)
- ¹⁵ Y.-K. Kim, K.-M. Lee, H.-M. Jang, "1:2 Long-range ordering and defect mechanism of WO_3 -doped perovskite $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, n°19, pp. 4885-4893 (2000)
- ¹⁶ K. P. Surendran, P. C. Rajath Varma, M. Raama Varma, « Solid state and solution synthesis of BMT : a comparative study », *Materials Research Bulletin*, in Press (2007)
- ¹⁷ R. Guo, A.S. Bhalla, L.E. Cross, "BMT single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", *J. Appl. Phys.*, Vol. 75, n°9, pp. 4704-4708 (1994)
- ¹⁸ S. Kawashima, "Influence of ZnO evaporation on microwave dielectric loss and sinterability of BZT ceramics", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. 72, n°5, pp. 120-126 (1993)
- ¹⁹ S. J. Choi, S. Nahm, M. H. Kim, J. D. Byun, "Zinc vacancy ordering in BZT ceramics", *Korean J. Ceram.*, Vol. 2, n°4, pp. 242-244 (1996)
- ²⁰ K. Tochi, "Improvement of the sinterability of BMT powder compacts by BaTa_2O_6 additions", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 100, pp. 1464-1466 (1992)

-
- ²¹ K. P. Surendran, M. T. Sebastian, P. Mohanan, R. L. Moreira, A. Dias, « Effect of nonstoichiometry on the structure and microwave dielectric properties of BMT », *Chem. Mater.*, 17, pp. 142-151 (2005)
- ²² A. Fang, A. Hu, Y. Gu, Y.-J. Oh, "Synthesis of BMT microwave dielectrics by solid state processing. *Journal of European Ceramic Society*", Vol. 23, n°14, pp. 2497-2502 (2003)
- ²³ D. J. Barber, K. M. Moulding, J. I. Zhou, M. Li, "Structural order in BZT, BZN et BMT microwave dielectric ceramics", *J. Mat. Sci.*, Vol. 32, n°6, pp. 1531-1544 (1997)
- ²⁴ C. H. Lu et C. C. Tsai, "Reaction kinetics, sintering characteristics and ordering behaviour of microwave dielectrics: BMT", *J. Mat. Research*, Vol. 11, n°5, pp. 1219-1227 (1996)
- ²⁵ Y.-C. Liou, "Effect of heating rate on properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics produced by the reaction-sintering process", *Materials Letters*, Vol. 58, n°6, pp. 944-947 (2004)
- ²⁶ T. V. Kolodiaznyy, A. Petric, G. P. Johari, A. G. Belous, "Effect of preparation conditions on cation ordering and dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, n°12, pp. 2013-2021 (2002)
- ²⁷ H.-F. Cheng, Y.-C. Chen, G. Wang, X.-D. Xiang, K.-S. Liu, I.-N. Lin, "Study of second phases in $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ materials by microwave near-field microscopy", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, n°14, pp. 2667-2670 (2003)
- ²⁸ I. N. Lin, M.-H. Liang, C.-T. Hu, J. Steeds, "Effect of $\text{Ba}_5\text{Ta}_4\text{O}_{15}$ on microstructural characteristics of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics and their microwave dielectric properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°10-11, pp. 1705-1709 (2001)
- ²⁹ Y. Fang, A. Hu, S. Outang, J. J. Oh, "The effect of calcinations on the microwave dielectric properties of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°15, pp. 2745-2750 (2001)
- ³⁰ M.-H. Liang, C.-T. Hu, H.-F. Cheng, I.-N. Lin, J. Steeds, "Effect of sintering process on microstructure characteristics of $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ ceramics and their microwave dielectric properties", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 21, n°15, pp. 2759-2763 (2001)



CHAPITRE III

DETERMINATION DES PROPRIETES THERMIQUES

Ce troisième chapitre est consacré à la détermination des propriétés thermiques intrinsèques (diffusivité et dilatation thermique) des matériaux denses élaborés, la zircone complètement stabilisée à l'yttrine et la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Dans un premier temps, nous présentons la détermination expérimentale de la conductivité thermique de ces deux matériaux; celle-ci passe par la mesure de la diffusivité thermique, de la masse volumique et de la chaleur spécifique. Puis, dans un second temps, nous exposons la détermination expérimentale de la dilatation thermique.

Toutes les techniques expérimentales sont présentées succinctement tout au long du chapitre et plus en détails dans les **annexes IV** et **V**.

Les résultats expérimentaux concernant la zircone yttrée sont comparés avec ceux publiés par différents auteurs. Pour ce qui est de la perovskite BMT, très peu de résultats relatifs aux propriétés thermophysiques sont publiés.

Enfin, une dernière partie est consacrée à la comparaison entre nos résultats expérimentaux et ceux obtenus dans le premier chapitre par les calculs de dynamique moléculaire.

I	Conductivité thermique des solides	101
I.1	Généralités.....	101
I.2	Conductivité thermique des oxydes	101
I.2.1	Généralités	101
I.2.2	Diffusion des phonons.....	102
I.2.3	Approche théorique	103
II	Détermination expérimentale de la conductivité thermique	105
II.1	Mesures de la diffusivité thermique par la méthode flash en face arrière.....	105
II.1.1	Principe de la méthode flash en face arrière.....	105
II.1.2	Diffusivité thermique des céramiques.....	107
II.2	Mesures de la masse volumique des céramiques par porosimétrie à l'eau.....	109
II.3	Chaleur spécifique des céramiques	110
II.4	Correction de porosité.....	111
II.5	Conductivité thermique des céramiques.....	112
III	Détermination expérimentale de la dilatation thermique	117
III.1	Principe de la mesure par dilatométrie	117
III.2	Résultats sur le matériau étalon – Validation de la correction due au support.....	119
III.3	Mesures de la dilatation thermique des céramiques.....	121
IV	Comparaison résultats expérimentaux / calculs par dynamique moléculaire	124
IV.1	Coefficient de dilatation thermique.....	124
IV.2	Conductivité thermique.....	124
IV.3	Conclusions	128

I Conductivité thermique des solides

I.1 Généralités

La conductivité thermique est la grandeur qui caractérise le transfert de chaleur dans les milieux sans mouvement macroscopique de matière¹. Dans un matériau homogène, la densité de flux de chaleur ϕ est liée au gradient de température $\text{grad}T$ par l'intermédiaire de la conductivité thermique K (loi de Fourier) :

$$\phi = -K \cdot \vec{\text{grad}T} \quad \text{Équation 1}$$

La conductivité K , qui est un tenseur d'ordre 2, s'exprime en watts par mètre et par kelvin ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Pour un solide de structure cubique, les composantes non diagonales du tenseur sont nulles et les composantes diagonales sont égales.

Dans les solides, en général, deux types de porteurs interviennent dans la conductivité thermique, les électrons et les phonons dont les contributions s'additionnent² :

$$K = K_e + K_{ph} \quad \text{Équation 2}$$

I.2 Conductivité thermique des oxydes

I.2.1 Généralités

Les oxydes considérés dans ce travail sont des isolants électriques et le transport de la chaleur dans ces matériaux est largement dominé par la contribution des phonons³.

Les phonons sont associés aux ondes élastiques qui se propagent dans les solides. Ces ondes de déformation, créées par l'agitation thermique qui fait vibrer les atomes par rapport à leurs positions d'équilibre, transportent en effet une énergie qui est quantifiée. En première approximation, on considère généralement que les atomes se comportent comme de simples oscillateurs harmoniques, ce qui permet de calculer les spectres de vibrations.

Dans le cas d'oxydes métalliques, la courbe de dispersion des vibrations de réseau comporte deux sortes de branches : les branches acoustiques et les branches optiques, mais seules les ondes acoustiques participent au transfert de chaleur (les phonons optiques ayant une vitesse de groupe très faible par rapport à celle des phonons acoustiques, ont une contribution négligeable au transport d'énergie⁴).

Tous les phonons contribuent à la chaleur spécifique, mais celle-ci présente un maximum prononcé dans sa distribution spectrale pour une fréquence donnée. Les phonons ayant cette fréquence sont dits phonons dominants. Dans l'approximation des phonons dominants, c'est-à-dire que seuls ces phonons sont considérés, on trouve la relation dite de Debye pour la conductivité thermique² :

$$K = \frac{1}{3} \cdot C_v \cdot V_s \cdot l \quad \text{Équation 3}$$

avec C_v : la chaleur spécifique à volume constant (en $\text{J.m}^{-3}.\text{K}^{-1}$), V_s la vitesse du son (en m.s^{-1}) et l le libre parcours moyen des phonons (en m) = $V_s \cdot \tau$.

C_v et V_s dépendent de la nature et de la disposition des atomes, du module d'élasticité et de la masse volumique, mais c'est le libre parcours moyen des phonons qui dépend de la structure du cristal réel et qui limite donc la conductivité thermique. La valeur finie de la conductivité thermique ne se conçoit donc qu'en évoquant la présence de phénomènes résistifs qui limitent le libre parcours moyen des phonons^{5,6}.

1.2.2 Diffusion des phonons

Comme pour les électrons, le libre parcours moyen des phonons peut être limité par tout ce qui perturbe la périodicité du réseau cristallin : limites géométriques du cristal, défauts ponctuels, linéiques, surfaciques, ... ce qui représente les interactions phonon-défaut. De plus, doivent être prises en compte des interactions entre phonons, particulièrement à haute température. Ces interactions phonon-phonon sont dues à l'anharmonicité des vibrations du réseau cristallin.

L'interaction phonon-phonon la plus probable est celle qui met en cause trois phonons : deux phonons s'associent pour en créer un troisième ou un phonon se dissocie en deux phonons. Après l'interaction, la direction du flux énergétique peut être soit dans le même sens que le flux original, processus dit Normal, soit dans le sens opposé, processus dit Umklapp.

Les processus Normaux ne limitent donc pas directement le libre parcours moyen des phonons et contribuent peu à la conductivité thermique. On peut noter que certains processus Normaux tendent à donner des processus Umklapp en associant des phonons pour donner des phonons de plus grande énergie qui pourront ensuite conduire à des processus Umklapp.

Le processus Umklapp devient de plus en plus important quand la température augmente (**Figure 1**), lorsque les fréquences des phonons et le nombre de phonons à ces fréquences augmentent. A très haute température, la chaleur spécifique devient constante (loi de Dulong et Petit), égale à $3 k_B$ par atome. Le libre parcours moyen varie en T^{-1} et, si l'on suppose que la vitesse du son est constante, par conséquent, la conductivité thermique également. Toutefois, la conductivité thermique ne peut tendre vers zéro car le libre parcours moyen est nécessairement limité, ne serait-ce que par la distance interatomique entre plus proches voisins.

Lorsque la température diminue, les processus Umklapp deviennent de plus en plus improbables. Le libre parcours moyen des phonons augmente alors très rapidement, pour tendre théoriquement vers l'infini à 0 K. Lorsque le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre de grandeur d'une des dimensions géométriques du matériau, l'onde se réfléchit aux frontières, le libre parcours moyen est alors limité par la taille du solide et peut être considéré comme constant. A très basse température, la chaleur spécifique varie comme T^3 (théorie de Debye), la conductivité thermique varie donc comme T^3 (**Figure 1**).

Les isotopes, les atomes étrangers de substitution ou d'insertion, et les lacunes sont des défauts ponctuels et entraînent une diffusion des phonons. Dans ce cas, la diffusion des phonons est due à une différence de masse, de forces interatomiques ou à une distorsion du réseau au voisinage du défaut. A basse température, les effets des défauts sont masqués par les effets de dimension et à haute température par les processus Umklapp ; les défauts ponctuels interviennent généralement autour du maximum de conductivité thermique (**Figure 1**).

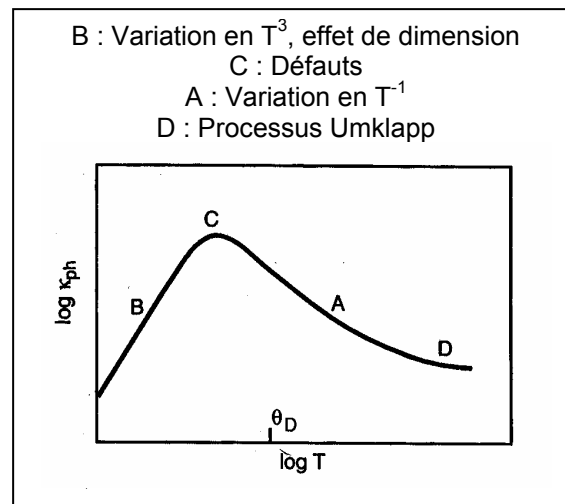


Figure 1 : Variation de la conductivité thermique de réseau en fonction de la température⁷

1.2.3 Approche théorique

1.2.3.1 Conductivité thermique intrinsèque

On peut exprimer de façon simplifiée la conductivité thermique de réseau par^{5,8}

$$K = \frac{1}{3} \cdot \int_0^{w_{\max}} C_v(w, T) \cdot V_s \cdot l(w, T) \cdot dw \quad \text{Équation 4}$$

avec $C_v(w)$: contribution de la chaleur spécifique aux phonons de fréquences comprises entre w et $(w+dw)$, V_s : vitesse du son dans le solide considérée constante dans l'approximation de Debye, $l(w)$: libre parcours moyen des phonons de fréquence w .

Au-delà de la température de Debye θ_D , $C_v(w)$ varie avec le carré de la fréquence (avec B : constante dépendant du volume atomique) et indépendant de la température T :

$$C_v(w) = B \cdot w^2 \quad \text{Équation 5}$$

Le libre parcours moyen des phonons dans un matériau sans défaut, dit libre parcours moyen intrinsèque, $l_i(w, T)$, peut être exprimé pour des températures égales ou supérieures à la température de Debye par :

$$\frac{1}{l_i(w, T)} = D \cdot T \cdot w^2 \quad \text{Équation 6}$$

avec D : constante indépendante de la température et de la fréquence.

On peut alors calculer la conductivité intrinsèque, K_i , du matériau sans défaut, dans l'approximation de Debye (on considère les branches acoustiques des courbes de dispersion des vibrations de réseau

comme des droites allant de $w = 0$ à une fréquence maximale, dite fréquence de Debye, w_D) en intégrant les équations précédentes :

$$K_i = \frac{1}{3} \cdot \left(\int_0^{w_D} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_i(w, T) \cdot dw \right) = \frac{A}{T} \quad \text{Équation 7}$$

On retrouve la loi en $1/T$, habituelle pour une conductivité thermique de réseau, avec $A = \frac{B \cdot V_s \cdot w_D}{3D}$.

Pourtant, cette loi ne semble pas convenable à haute température à cause des limitations du libre parcours moyen des phonons.

1.2.3.2 Limitation du libre parcours moyen

A haute température et pour des fréquences de vibrations élevées, le libre parcours moyen des phonons devient de l'ordre des distances interatomiques et la notion de phonon n'est donc plus applicable, une correction est nécessaire. On sait que le libre parcours moyen décroît avec la température. On pose alors w_0 une fréquence telle que pour $w > w_0$, le libre parcours moyen devient constant, $l(w > w_0) = l_0$. On peut alors calculer la conductivité thermique avec cette correction⁹ :

$$K_i = \frac{1}{3} \cdot \left(\int_0^{w_0} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_i(w) \cdot dw + \int_{w_0}^{w_D} C_v(w) \cdot V_s \cdot l_0(w) \cdot dw \right) = \frac{A}{T} \cdot \left[\frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{T}{T_1} \right] \quad \text{Équation 8}$$

$$\text{où } w_0 = \sqrt{\frac{1}{l_0 \cdot D \cdot T}} = \sqrt{\frac{T_1}{T}} \cdot w_D \text{ et } T_1 = \frac{1}{l_0 \cdot D \cdot (w_D)^2}$$

Dans cette approche, la conductivité thermique intrinsèque due aux phonons suit une loi en $(1/T^{3/2} + \text{constante})$ et non une loi en $1/T$.

Dans la suite, ces lois théoriques seront comparées à nos résultats expérimentaux obtenus sur la zircone yttrée et le BMT.

II Détermination expérimentale de la conductivité thermique

La conductivité thermique K est liée à la diffusivité thermique a par l'expression :

$$K(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T) \quad \text{Équation 9}$$

avec $a(T)$: diffusivité thermique (m^2/s), $\rho(T)$: masse volumique (kg/m^3), $C_p(T)$: chaleur spécifique à pression constante ($\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$) et K : conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). La diffusivité thermique a été déterminée par la méthode flash, la masse volumique à partir de mesures de porosité et la chaleur spécifique à partir de données publiées.

II.1 Mesures de la diffusivité thermique par la méthode flash en face arrière

II.1.1 Principe de la méthode flash en face arrière¹

La diffusivité thermique joue un rôle primordial en régime transitoire. Cette grandeur caractérise l'aptitude d'un matériau à transmettre la chaleur, conditionnant ainsi les possibilités d'uniformisation de sa température, faisant suite par exemple à un échauffement local de sa surface. C'est précisément cette caractéristique qui est exploitée par les méthodes impulsionsnelles dites méthodes flash.

Cette méthode (**Figure 2**) consiste à produire une impulsion énergétique sur une face d'un échantillon cylindrique et à mesurer l'évolution de la température de la face opposée (appelée face arrière dans la suite) en fonction du temps ; ce qui donne un thermogramme $T = f(t)$, avec T la température en face arrière et t le temps.

L'échauffement de l'échantillon est assuré par l'impulsion laser frappant la face avant du disque. Dans notre cas, l'impulsion (durée : 3-5 ms et énergie : 5 J) est fournie par un laser CO_2 de longueur d'onde centrée sur $10,6 \mu\text{m}$ afin d'obtenir avec nos matériaux, une complète absorption de l'énergie fournie. Ceci permet de s'affranchir d'un dépôt opacifiant en face avant. Un filtre optique est intercalé entre la face arrière de l'échantillon et le détecteur. Ainsi, la radiation enregistrée provient seulement de la face arrière de l'échantillon. Avec ce dispositif, il n'est pas non plus nécessaire d'utiliser de revêtement opaque sur la face arrière, comme il est généralement fait pour mesurer la diffusivité thermique des matériaux semi-transparents.

La variation de température de la face arrière est déterminée par un détecteur infrarouge (cellule photoconductrice HgCdTe refroidie à l'azote liquide).

Une méthode inspirée de la méthode de Parker¹⁰ (cf. **annexe IV**) est utilisée pour calculer la diffusivité thermique à partir du thermogramme. Cette méthode, qui prend en compte les pertes thermiques (par radiation et convection), exploite la totalité du thermogramme. Elle consiste à minimiser l'écart entre le thermogramme expérimental et un thermogramme calculé par la méthode des différences finies.

Les échantillons sont des pastilles cylindriques de faible épaisseur (environ 1 mm) et de diamètre 10 ou 20 mm (un diamètre de 20 mm améliore la représentativité des prélèvements dans le matériau et

¹ Ces mesures ont été effectuées au Département Matériaux Systèmes et Composites (DMSC) où D. Demange a développé plusieurs appareillages destinés à mesurer la diffusivité thermique.

permet d'obtenir des thermogrammes de meilleure qualité par l'amélioration du rapport signal/bruit des signaux de température). Ils sont placés dans une enceinte maintenue sous atmosphère contrôlée (sous argon) avec résistor en graphite qui permet d'effectuer des essais jusqu'à 2400°C.

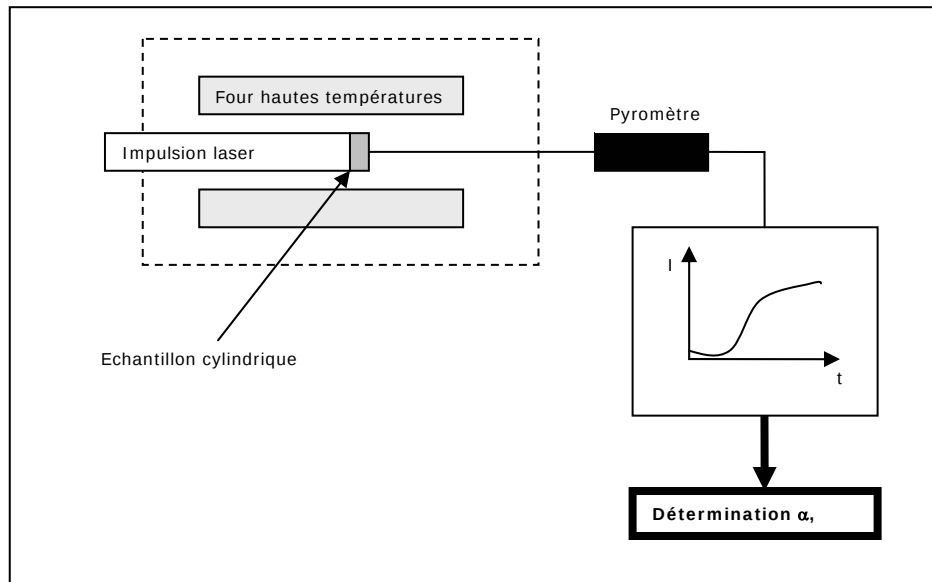


Figure 2 : Principe de la mesure de diffusivité thermique

L'impulsion laser entraîne un échauffement localisé de la face avant des échantillons cylindriques. Ceux-ci sont considérés comme dépourvus d'une source de chaleur interne et leurs températures tendent à s'homogénéiser selon l'équation de diffusion (loi de Fourier) :

$$\frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \Delta T \quad \text{Équation 10}$$

avec a : diffusivité thermique, T : température et t : temps.

Pour l'exploitation de nos mesures, nous avons utilisé la méthode de Demange¹¹ qui prend en compte les pertes thermiques. Elle considère les coefficients d'échange des faces avant et arrière comme égaux. Le coefficient d'échange de la face latérale peut être égal (pertes par rayonnement et convection) ou supérieur (pertes par rayonnement, convection et conduction) aux coefficients d'échange des autres faces. Les pertes thermiques sont calculées à partir de la courbe de refroidissement de l'échantillon ; pour des temps supérieurs à cinq fois $t_{1/2}$ (temps à la demi-montée), l'échantillon ne présente plus de gradient thermique (donc l'effet de la diffusivité devient nul) et subit un simple refroidissement par perte thermique.

Les échantillons étant fixés par trois points, nous considérons seulement le cas des pertes thermiques par rayonnement et convection ; les coefficients d'échange des faces avant, arrière et latérale sont pris égaux. Nous calculons alors la diffusivité thermique par itération en minimisant l'écart entre le thermogramme théorique réduit et le thermogramme expérimental réduit par la méthode des différences finies sachant que :

- le thermogramme théorique réduit initial est obtenu à partir de la diffusivité thermique calculée avec la méthode de Parker

- le thermogramme expérimental réduit est calculé à partir du thermogramme expérimental normalisé en utilisant $T^*_{\max}$, la température maximale réduite, déterminé à partir du thermogramme théorique

$$\text{réduit : } T^*_{\max} = \frac{T_{\max} - T_0}{T_{\lim} - T_0}$$

- en chaque point du thermogramme expérimental réduit, on calcule t^* , le temps réduit, à partir de t ; on a alors la correspondance entre temps réel et temps réduit : $t^* = \frac{at}{e^2}$.

Dès lors, on peut calculer la diffusivité thermique en tous les points de la montée en température du thermogramme expérimental en utilisant l'équation :

$$a = \frac{e^2 \cdot t^*}{t} \quad \text{Équation 11}$$

avec e : épaisseur de l'échantillon et t^* : temps réduit.

Il est clair d'après cette relation que la précision sur la diffusivité peut être estimée par :

$$\frac{\Delta a}{a} = 2 \cdot \frac{\Delta e}{e} + \frac{\Delta t}{t} + \frac{\Delta t^*}{t^*} \quad \text{Équation 12}$$

On remarque que l'erreur sur la mesure d'épaisseur se répercute doublement sur celle de la diffusivité. D'après Demange, $(\Delta t/t)$ reste inférieur à 1% et $(\Delta t^*/t^*)$ serait compris entre 1% (pour des matériaux de diffusivité moyenne ou élevée) et 4% (pour des matériaux super-isolants)¹⁴.

Il n'est pas possible d'évaluer $(\Delta t^*/t^*)$ pour chaque thermogramme, car la détermination des temps réduits requiert de nombreuses étapes de calculs (comprenant en particulier la construction complète du thermogramme réduit théorique).

Les échantillons ont une épaisseur de 1 à 2 mm mesurée à 20 μm près.

On peut alors considérer que l'incertitude maximale sur les diffusivités thermiques déterminées correspond finalement à une erreur relative de l'ordre de 4 - 6 %.

II.1.2 Diffusivité thermique des céramiques

La **Figure 3** présente les résultats de diffusivité thermique (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide) de la zircone complètement stabilisée YFSZ (10% molaire de Y_2O_3) de la température ambiante à 1200°C.

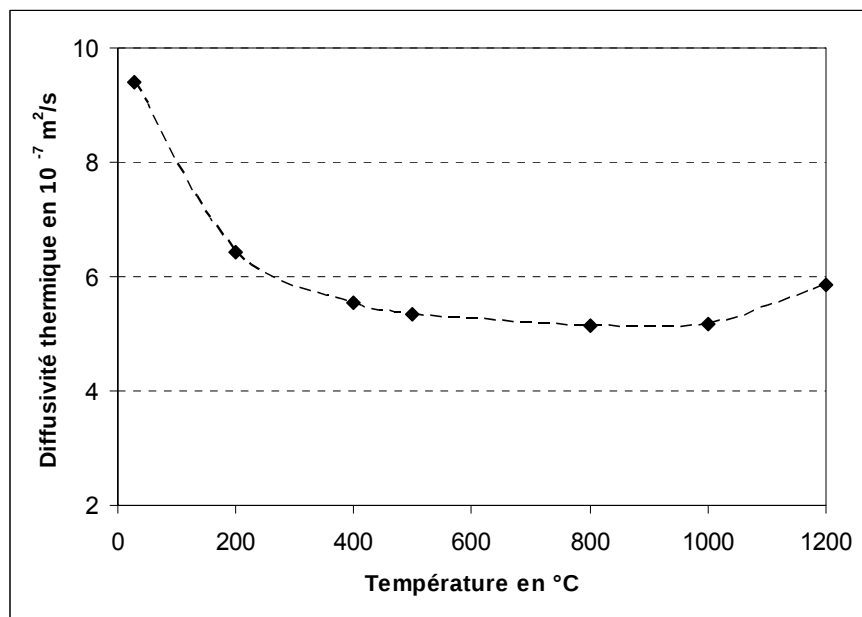


Figure 3 : Diffusivité thermique mesurée de YFSZ de la température ambiante à 1200°C

La diffusivité thermique décroît jusqu'à 500°C environ, devient constante et l'on remarque une remontée à 1200°C.

La **Figure 4** présente les résultats de diffusivité thermique (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide) du BMT de la température ambiante à 1200°C.

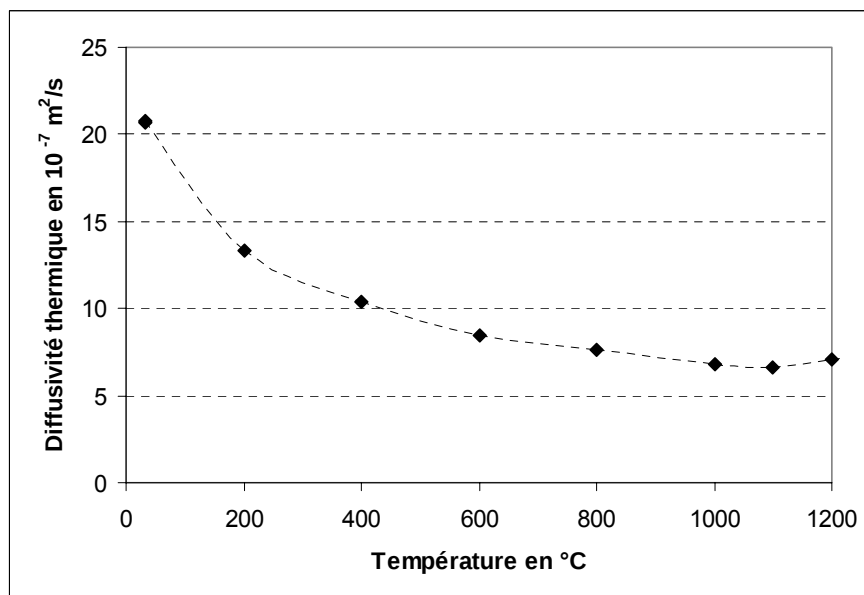


Figure 4 : Diffusivité thermique mesurée du BMT de la température ambiante à 1200°C

De même que pour la zircone, nous observons pour le BMT une diffusivité thermique d'abord décroissante avec la température, mais pas de palier. Une remontée est constatée à 1200°C. Ces variations seront discutées plutôt en terme de conductivité thermique dans la partie II.5.

II.2 Mesures de la masse volumique des céramiques par porosimétrie à l'eau

La masse volumique des matériaux est déterminée par porosimétrie à l'eau à température ambiante. Cette technique est présentée dans l'annexe 3.

Il faut préciser que la taille minimale des pores accessibles à l'eau par cette technique est de 25 nm. D'après la norme¹², pour des matériaux comportant plus de 1% de porosité ouverte, la précision obtenue sur les masses volumiques est de 0,3% pour des masses correspondantes supérieures à 3 g, déterminées au mg près.

La valeur mesurée de la masse volumique est corrigée de la dilatation en température. C'est le coefficient de dilatation volumique α_v qui intervient dans la correction de la densité. Par un développement limité, on peut approximer α_v par 3α , où α est le coefficient de dilatation linéaire.

On peut donc en déduire l'équation suivante :

$$\rho(T) = \frac{\rho(T_0)}{[1 + 3\alpha(T - T_0)]} \quad \text{Équation 13}$$

avec $\rho(T)$: masse volumique à la température T , $\rho(T_0)$: masse volumique à la température T_0 , et α le coefficient de dilatation linéaire.

Pour la zircone yttrée, les mesures de porosité à l'eau donnent à température ambiante ($T_0 = 25^\circ\text{C}$) des masses volumiques $\rho^{\text{YFSZ}}(T_0)$ comprises entre 5775 et 5779 kg/m³. Celles-ci sont proches de la masse volumique théorique de la phase solide sans porosité (5890 kg/m³), calculée à partir du paramètre de maille, ce qui implique un très faible taux de porosité interne. En effet, les mesures de porosité indiquent un taux de l'ordre de 1 à 2%.

Pour le BMT, les mesures de porosité à l'eau donne à température ambiante ($T_0 = 25^\circ\text{C}$) des masses volumiques $\rho^{\text{BMT}}(T_0)$ comprises entre 7610 et 7620 kg/m³. Celles-ci sont encore plus proches de la masse volumique théorique de la phase solide sans porosité (7657 kg/m³), calculée à partir du paramètre de maille, en effet, le taux de porosité est inférieur à 1 %.

D'après les mesures de dilatation thermique, qui seront présentées dans la partie III, nous obtenons un coefficient de dilatation linéaire, pour la zircone complètement stabilisée α^{YFSZ} de $10 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ dans l'intervalle de température 20-1500°C, et pour le BMT α^{BMT} de $11 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (cf. partie III).

Les variations avec la température ainsi calculées de la masse volumique de la zircone complètement stabilisée à l'yttrine et du BMT sont présentées dans le **Tableau 1** :

Température (°C)	Masse volumique YFSZ (kg/m ³)	Masse volumique BMT (kg/m ³)
33	5738	7610
200	5707	7574
400	5670	7534
600	5633	7494
800	5597	7454
1000	5561	7415

1200	5526	7376
1400	5491	7338

Tableau 1 : Variation de la masse volumique de YFSZ et du BMT avec la température

II.3 Chaleur spécifique des céramiques

La variation de la chaleur spécifique avec la température de la zircone complètement stabilisée à l'yttrine a été tirée de la thèse de B. Leclerc¹³. Les mesures avaient été effectuées avec un appareillage DSC (Differential Scanning Calorimeter) Netzsch à AMTT (Autriche), de la température ambiante à 1400°C. Elles sont présentées sur la Figure 5.

Il s'avère que les valeurs obtenues sont proches de celles calculées par la loi de Neumann-Kopp⁹ (à partir des chaleurs spécifiques molaires des oxydes élémentaires ZrO_2 et Y_2O_3).

Pour le BMT, en l'absence de données expérimentales, nous avons appliqué cette loi avec des chaleurs spécifiques moyennées d'oxydes élémentaires pris dans la littérature (base de données NIST¹⁴). Dans ces conditions la variation de la chaleur spécifique molaire du BMT avec la température est donnée par :

$$C_p^{BMT}(T) = C_p^{BaO}(T) + \frac{1}{3}C_p^{MgO}(T) + \frac{2}{3}C_p^{Ta2O5}(T) \quad \text{Équation 14}$$

Les valeurs de chaleur spécifique au-delà de 1000°C ont été extrapolées à partir de la courbe $C_p(T)$ de l'oxyde de baryum.

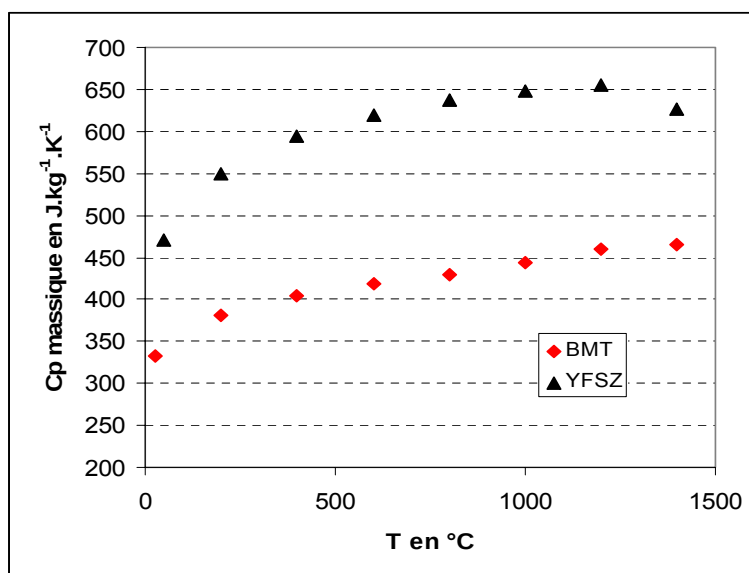


Figure 5 : Chaleur spécifique en fonction de la température (obtenue expérimentalement pour YFSZ et calculée par la loi de Neumann-Kopp pour le BMT)

Il est difficile d'estimer l'incertitude sur la chaleur spécifique. Si l'on compare les résultats obtenus par Leclercq¹³ sur les zircons yttrés, on peut admettre qu'elle est de l'ordre de 3%.

II.4 Correction de porosité

Lors de l'élaboration de nos matériaux, nous avons recherché à obtenir des échantillons ayant une densité aussi proche que possible de la densité théorique. Néanmoins, après frittage, il reste une porosité résiduelle qu'il faut prendre en compte par un facteur correctif pour déduire une valeur de conductivité thermique caractéristique d'un matériau dense. Dans notre cas, les pores ont pour leur grande majorité un aspect sphéroïdal et ils sont intra ou intergranulaires. Ils sont de plus dispersés de manière homogène dans la matrice et les conditions sont réunies pour calculer le facteur correctif sur la conductivité thermique au moyen du modèle de Rayleigh-Maxwell¹⁵. L'expression de la conductivité thermique est dans ce cas :

$$K_{RM} = K_m \frac{1 + 2\varepsilon \frac{r-1}{r+2}}{1 - \varepsilon \frac{r-1}{r+2}} \quad \text{Équation 15}$$

où K_{RM} représente la conductivité du matériau obtenue par le modèle Rayleigh-Maxwell, K_m représente la conductivité du matériau dense, ε le taux de porosité et r le ratio de la conductivité des pores K_p sur la conductivité du matériau dense K_m .

Cette expression suppose de connaître la conductivité du gaz dans les pores. Si l'on considère que la conductivité des pores est assimilable à celle d'un gaz infini, alors la littérature donne $K_{air} = 0,026 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'air. Toutefois, cette expression n'est valable que si les pores sont de taille supérieure au libre parcours moyen du gaz, à savoir environ $10 \mu\text{m}$ ¹⁷.

Dans notre cas, les matériaux ont des pores de taille inférieure en moyenne à $10 \mu\text{m}$ et cette valeur n'est donc pas rigoureuse. Litovski et al.¹⁶ reportent l'expression suivante pour l'évolution de la conductivité thermique d'un gaz dans les pores en fonction de la température, de la pression et de la taille caractéristique des pores (supposés lamellaires):

$$K_p = \frac{K^0}{1 + \frac{CT}{P\delta}} \quad \text{Équation 16}$$

avec K^0 la conductivité thermique du gaz libre, qui ne dépend que de la température et K_p la conductivité thermique du gaz contenu dans un pore d'épaisseur δ , C est une constante environ égale à $2,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ dans notre cas (le gaz considéré est de l'air, et la surface du pore est considérée comme rugueuse, pouvant subir des processus d'adsorption chimique). A pression atmosphérique, et pour des pores d'environ 1 à $2 \mu\text{m}$, la conductivité thermique calculée à partir de cette expression donne $K_p = 0,93 K_{air}$.

Dans le cas particulier des céramiques pour barrières thermiques, les valeurs des conductivités thermiques sont proches de $K_m \approx 2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $K_p \approx 0,02 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Ainsi, la conductivité intrinsèque du matériau K_m se déduit de la conductivité K_{mes} déterminée expérimentalement sur le matériau de porosité ε au moyen de l'expression :

$$K_m \approx K_{mes} \frac{1 - \frac{\varepsilon}{2}}{1 + \varepsilon} \quad \text{Équation 17}$$

Pour une porosité de 1%, typique des échantillons de zircone et de BMT, le facteur correctif est de l'ordre de 1,5%.

II.5 Conductivité thermique des céramiques

A partir des valeurs de diffusivité, de masse volumique, de porosité et de chaleur spécifique, on déduit les conductivités thermiques intrinsèques des céramiques testées. La **Figure 6** présente les variations de la conductivité thermique avec la température pour le BMT et la zircone complètement stabilisée. Ces résultats représentent la moyenne des valeurs obtenues sur l'ensemble des échantillons mesurés (moyenne sur 4 échantillons découpés dans le même barreau élaboré par voie solide). Les points expérimentaux sont indiqués par des symboles, reliés par une courbe de lissage pour faciliter la lecture (mais cette courbe n'a pas de signification physique).

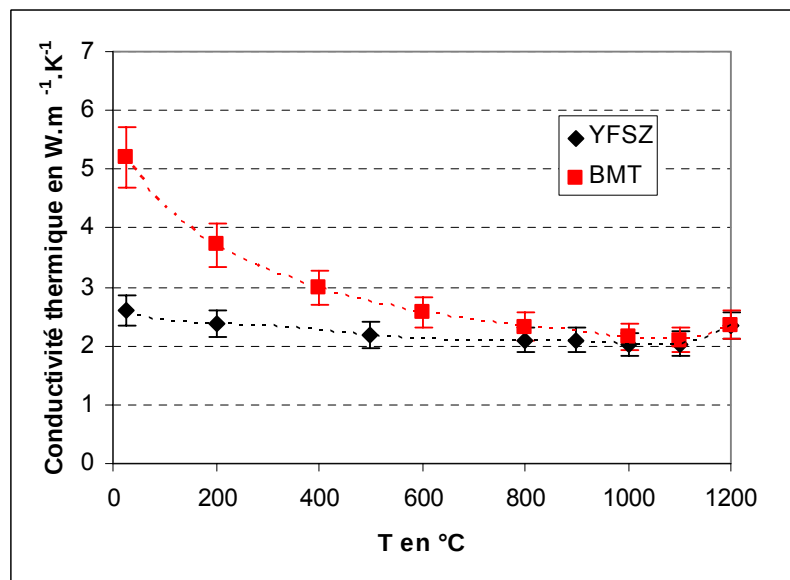


Figure 6 : Conductivité thermique de YFSZ et du BMT de la température ambiante à 1200°C

Compte tenu des incertitudes sur la diffusivité a (4-6%), sur la masse volumique (0,3%) et sur la chaleur spécifique C_p (3%), on peut estimer l'incertitude sur la conductivité thermique à 10% environ¹⁷.

- ✓ La conductivité thermique commence par décroître en fonction de la température, cette décroissance étant plus prononcée pour le BMT.

Pour le BMT, dans un premier temps, nous avons voulu voir si cette décroissance pouvait être en $1/T$. Comme le présente la **Figure 7**, la conductivité thermique du BMT décroît moins rapidement qu'en $1/T$. Comme exposé dans la première partie de ce chapitre, ceci vient du fait que le libre parcours moyen diminue avec l'augmentation de la température, et il ne peut pas être plus petit que les distances

interatomiques, la notion de phonon n'est donc plus applicable et une correction est nécessaire. Celle-ci peut s'effectuer, comme l'a proposé par exemple Klemens⁸, en posant w_0 une fréquence telle que pour $w > w_0$, le libre parcours moyen devient constant, $l(w > w_0) = l_0$, on a alors une dépendance de la conductivité thermique en $1/T^{3/2}$:

$$K = \frac{A}{T} \cdot \left[\frac{2}{3} \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \cdot \frac{T}{T_1} \right] \xrightarrow{T \rightarrow \infty} \frac{A}{3 \cdot T_1} \quad \text{Équation 18}$$

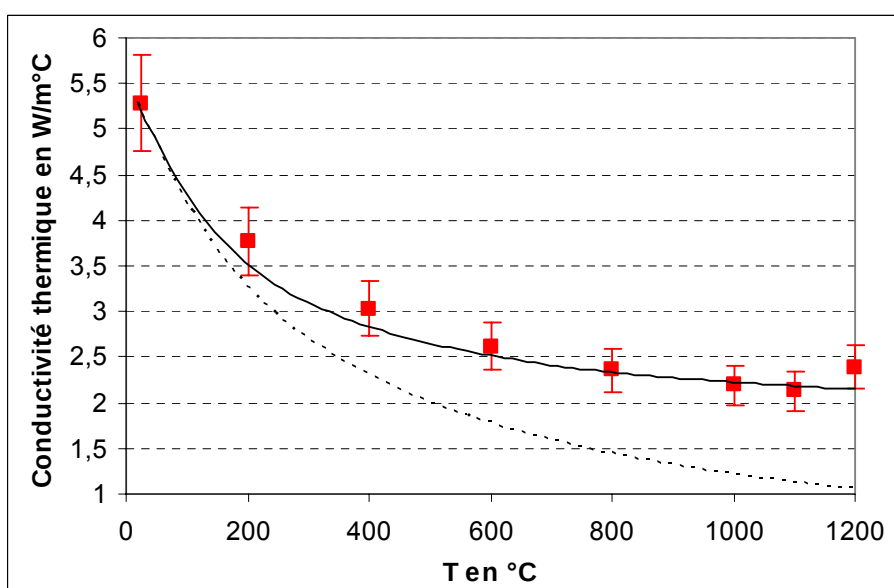


Figure 7 : Conductivité thermique du BMT en fonction de la température (les symboles rouges correspondent à la conductivité thermique expérimentale, la ligne en pointillée à la conductivité thermique calculée par l'Equation 7 et la ligne continue à la conductivité thermique calculée par l'Equation 18)

La décroissance de la conductivité thermique du BMT peut être très bien décrite par une loi en $1/T^{3/2}$. En décrivant la courbe expérimentale par l'équation 18, il est alors possible de calculer la conductivité thermique minimale. On trouve une conductivité thermique minimale de l'ordre de $1,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

	BMT
$A \text{ (W.m}^{-1}\text{)}$	1550
$T_1 \text{ (K)}$	280
$K_{min} \text{ (W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}\text{)}$	1,85

Tableau 2 : K_{min} du BMT obtenue à partir de la courbe expérimentale de la conductivité thermique en fonction de la température

Comme l'ont montré Mévrel et al.⁹, la variation en température de la conductivité thermique de la zircone pure peut également être décrite par l'équation 18. Il trouve une conductivité thermique

minimale, de l'ordre de $1,9 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, très proche de celle obtenue pour le BMT. Par ailleurs, comme il a été exposé dans le chapitre I, nous obtenons des valeurs un peu plus faibles de conductivité thermique minimale en utilisant l'approche de Clarke (entre $1,3$ et $1,52 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Ces valeurs restent tout de même voisines de la valeur obtenue expérimentalement.

Cependant, cette approche ne peut s'appliquer aux zircons dopés. En effet, la substitution du zirconium par l'yttrium génère des lacunes d'oxygène. Ces deux types de défauts introduits, les ions yttrium et les lacunes, entraînent une modification du libre parcours moyen. Dans ce cas, les principaux mécanismes à considérer sont en fait les processus Umklapp et les collisions avec les défauts ponctuels en forte concentration, les termes relatifs aux collisions phonon-défaut linéaire et phonon-défaut planaire étant négligeables. Dans les solutions solides de substitution, cet effet est d'autant plus sensible que les écarts de masse et de rayon ionique sont grands entre les deux types d'atomes (substituants/substitué). Or, dans la zircone yttrée, ces différences sont faibles entre les deux cations métalliques, ce qui implique que les atomes substituants ne jouent qu'un rôle minime dans la limitation du libre parcours moyen des phonons. Par contre, les lacunes d'oxygène, qui correspondent à un déficit de matière, s'avèrent particulièrement efficaces pour perturber la propagation des phonons.

Comme l'ont exposé Mévrel et al.⁹, on peut décrire la décroissance de la conductivité thermique de la zircone yttrée par l'expression théorique suivante :

$$K = \frac{1}{3} \int_0^{w_1} Bw^2 V_s \cdot \frac{1}{\frac{w^2 T}{D} + \frac{w^4 C_d}{D_p}} dw + \frac{1}{3} \int_{w_1}^{w_D} Bw^2 V_s \cdot l_i dw = \frac{A}{T} \cdot \frac{w_1}{w_D} \cdot \left(\frac{w_0}{w_1} \right) \cdot \arctg \left(\frac{w_1}{w_0} \right) + \frac{A}{3T} \cdot \frac{1}{1 + \left(\frac{w_1}{w_0} \right)^2} \cdot \left[\left(\frac{w_D}{w_1} \right)^2 - \frac{w_1}{w_D} \right]$$

Équation 19

avec C_d = concentration en défauts, $\frac{1}{D_p} = \frac{2}{3D_{pY}} + \frac{1}{3D_{pV}}$ où D_{pY} et D_{pV} sont des paramètres caractérisant les défauts introduits par les ions yttrium et les lacunes d'oxygène respectivement,

$\beta = \frac{D_p}{D}$, $w_1 = w' \sqrt{-\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{w_0}{w'} \right)^2}}$ où $w' = \sqrt{\frac{\beta T}{C_d}}$; la fréquence w_1 est en fait définie par $l(w_1) = l_0$.

Le seul paramètre ajustable introduit est β .

✓ Au-dessus de 1100°C , on observe une remontée anormale de la conductivité. C'est un effet non compris.

On peut penser que la semi-transparence de nos échantillons, qui augmente avec la température, entraîne qu'une partie du rayonnement du laser parvient directement au détecteur malgré l'insertion d'un filtre entre la face arrière et le détecteur. Ceci entraînerait une augmentation artificielle, par effets radiatifs, des valeurs expérimentales de la diffusivité thermique à haute température. Cette augmentation est d'autant plus importante que l'échantillon est épais, d'après Schmitz¹⁸ et que les grains sont gros, d'après Youngblood¹⁹. En effet, les phonons non absorbés atteignent quasi-instantanément le détecteur alors que la diffusion de la chaleur par les phonons demande un certain temps. Cette différence temporelle pourrait être responsable de la remontée artificielle de la diffusivité thermique expérimentale.

Cependant, plusieurs essais ont été réalisés à plus haute température et on observe une décroissance de la conductivité thermique après 1400°C . Ceci est en contradiction avec un effet radiatif possible.

- ✓ La conductivité thermique de la zircone yttrée est une grandeur physique souvent mesurée, ce qui permet de comparer nos résultats expérimentaux avec ceux de la littérature.

La Figure 8 présente par exemple la comparaison de nos résultats avec ceux de Mévrel et al.⁹, de Raghavan et al.²⁰ et Youngblood et al.¹⁹ :

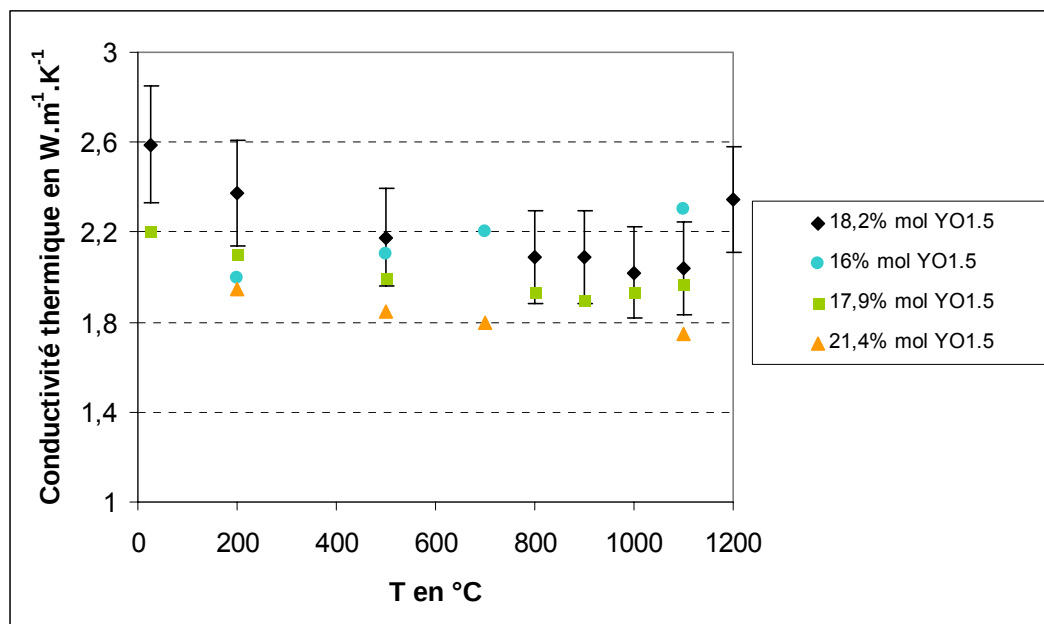


Figure 8 : Conductivités thermiques expérimentales de YFSZ (nos échantillons : 18,2% molaire YO_{1,5}) - Comparaisons avec la littérature (16 % molaire YO_{1,5}²⁰, 17,9 % molaire YO_{1,5}⁹, 21,4 % molaire YO_{1,5}¹⁹)

Youngblood et al.¹⁹ ont étudié la conductivité thermique de monocristaux de zircons complètement stabilisés (21,4 % molaire de YO_{1,5}). Leurs résultats montrent une légère décroissance de la conductivité thermique en fonction de la température, de la température ambiante jusqu'à 400°C, température au-delà de laquelle la conductivité remonte, effet attribué par les auteurs à une contribution radiative.

Raghavan et al.²⁰ ont étudié la conductivité thermique de zircons complètement stabilisés (16 % molaire de YO_{1,5}) ayant une petite taille de grains (de l'ordre ou inférieure à 100 nm). Cette étude montre une conductivité thermique à peu près constante en fonction de la température. A basse température, la conductivité thermique a tendance à croître.

Mévrel et al.⁹ ont obtenu des résultats de conductivité thermique sur un monocristal de zircone complètement stabilisée (17,9 % molaire de YO_{1,5}). La conductivité thermique évolue peu en température, ceci jusqu'à 1100°C.

En considérant l'erreur expérimentale, nos résultats sont en bon accord avec ceux des différents auteurs présentés ici. On obtient les mêmes variations que celles observées par ces auteurs : on observe une légère décroissance de la conductivité thermique de la température ambiante jusqu'à 400°C, puis celle-ci est à peu près constante avec la température, enfin on observe, comme Youngblood et al.¹⁹, une remontée de la conductivité vers 1200°C.

En revanche, il n'y a pas dans la littérature de valeurs publiées concernant la conductivité thermique de la perovskite BMT.

On observe une conductivité thermique du BMT proche de celle de la zircone yttrée au-dessus de 1000°C. Il devrait être possible de l'abaisser en introduisant des défauts ponctuels (ions en substitution, ...). Ceci devrait permettre d'abaisser la conductivité thermique aux températures moyennes. A haute température, le gain peut être faible (comme dans le cas de la zircone) étant donné que la conductivité thermique minimale est de l'ordre de $1,85 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur proche de celle de la zircone pure.

III Détermination expérimentale de la dilatation thermique

III.1 Principe de la mesure par dilatométrie

Le dilatomètre utilisé pour nos mesures est un dilatomètre à microprocesseur D124 de chez Adamel Lhomargy, qui permet d'enregistrer et de tracer la courbe directe de dilatation d'un échantillon de longueur initiale L_0 : $dL_{\text{éch.}}/L_0 = f(T)$.

L'appareil se compose d'un bâti avec un thermocouple de mesure (capteur de déplacement inductif (LVDT)) sur lequel repose l'enceinte thermique, d'un support échantillon en alumine et de son poussoir (Figure 9). Le four est à résistor en carbure de silicium et peut aller de la température ambiante à 1600°C (cf. annexe V).

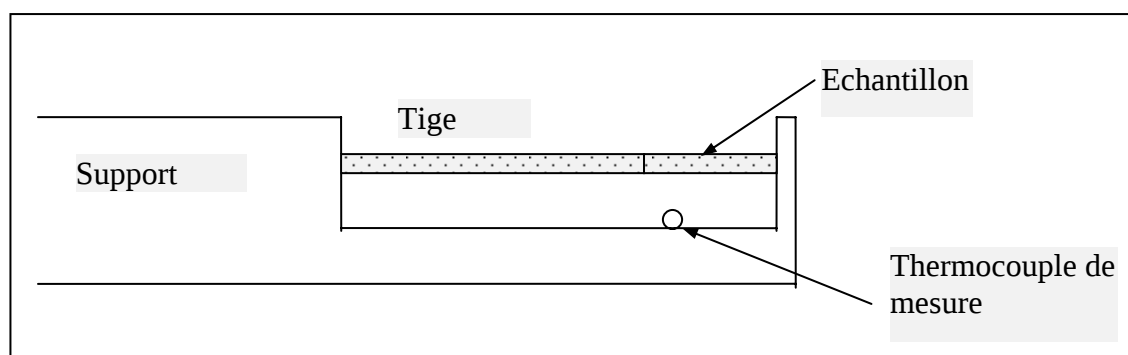


Figure 9 : Schéma de principe du dilatomètre

Les paramètres à considérer pour l'exploitation sont :

L_0 = longueur effective de l'échantillon (mm),

$(dL/L_0)_{\text{sup.}}$ = correction de longueur relative liée à la nature du support,

$(dL/L_0)_{\text{mes.}}$ = longueur relative mesurée,

$(dL/L_0)_{\text{éch.}}$ = longueur relative de l'échantillon,

$\alpha_{\text{sup.}}$ [entre 20°C et T°C] = coefficient de dilatation moyen du support entre 20°C et T°C,

$\alpha_{\text{éch.}}$ [entre 20°C et T°C] = coefficient de dilatation moyen de l'échantillon entre 20°C et T°C.

La résolution de l'appareillage est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Nous nous affranchissons des erreurs dues à la non linéarité du capteur et à la dilatation du support alumine en procédant à une correction par la mesure sur un matériau étalon.

Le choix du matériau étalon est délicat car son coefficient de dilatation doit être proche de celui des échantillons mesurés pour se situer dans la même gamme de mesure, et de plus ses caractéristiques doivent être connues.

Nous avons choisi comme matériau étalon du carbure de silicium ($\text{SiC}\alpha$ hexagonal (polytype (6H), structure établie par diffraction des rayons X, fiches JCPDS 29-1131 et 49-1428) de deux longueurs différentes : 20 et 25 mm), sur lequel nous avons des données bibliographiques fiables. Nous avons pris comme données de référence, les coefficients de dilatation thermique du polytype (6H) obtenus par Z. Li et R.C. Bradt²¹. A partir de mesures des paramètres de maille par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées de 20 à 1000°C par intervalles de 100°C.

Le coefficient de dilatation suivant l'axe a est alors donné par :

$$\alpha_{11} = 3,27.10^{-6} + 3,25.10^{-9} * T - 1,36.10^{-12} * T^2 \quad \text{Équation 20}$$

et suivant l'axe c par :

$$\alpha_{33} = 3,18.10^{-6} + 2,48.10^{-9} * T - 8,51.10^{-13} * T^2 \quad \text{Équation 21}$$

Le coefficient de dilatation moyen vaut : $\alpha_{SiC} = \frac{(2\alpha_{11} + \alpha_{33})}{3}$, soit :

$$\alpha_{SiC} = 3,24.10^{-6} + 2,99.10^{-9} * T - 1,19.10^{-12} * T^2 \quad \text{Équation 22}$$

Le carbure de silicium et tous les échantillons étudiés par la suite (alumine, zircone stabilisée et BMT) ne sont pas texturés (d'après la comparaison des intensités de raies de diffraction de rayons X avec celles reportées sur la fiche JCPDS 29-1131 pour le carbure de silicium, 46-1212 pour l'alumine, 27-0997 pour la zircone yttrée et 82-0371 pour le BMT).

Nous en déduisons le coefficient de dilatation moyen du carbure de silicium dans l'intervalle de température $[T_{ref}, T]$:

$$\alpha_{SiC_{biblio}} = \frac{\left[3,24..10^{-6} (T - T_{ref}) + 2,99..10^{-9} \frac{(T^2 - T_{ref}^2)}{2} - 1,19..10^{-12} \frac{(T^3 - T_{ref}^3)}{3} \right]}{(T - T_{ref})}$$

Équation 23

De cette équation, nous obtenons le déplacement relatif :

$$\left(\frac{dL}{L_0} \right)_{SiC_{biblio.}} = \alpha_{SiC_{biblio.}} * (T - T_0) \quad \text{Équation 24}$$

où T_0 correspond à $dL/L_0 = 0$.

La mesure de la dilatation du matériau étalon permet ensuite de connaître la dilatation du support en alumine :

$$\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}} = \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{mes.}}} - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{biblio.}}} \quad \text{Équation 25}$$

Une fois la dilatation du support en alumine connue, nous pouvons corriger la dilatation mesurée de nos échantillons. La courbe $(dL/L_0)_{\text{sup.}}$ en fonction de la température obtenue à partir de l'Équation 25 est approchée par un polynôme du 6^{ème} degré dont l'expression est ensuite utilisée dans l'Équation 26 ci-dessous :

$$\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{mes.}} = \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{ech.}} + \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}} \quad \text{Équation 26}$$

III.2 Résultats sur le matériau étalon – Validation de la correction due au support

Comme expliqué ci-dessus, de la mesure du déplacement relatif du matériau étalon SiC, $\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{SiC}_{\text{mes.}}}$, nous déduisons le déplacement relatif du support en alumine $\left(\frac{dL}{L_0}\right)_{\text{sup.}}$. Pour valider cette correction, nous avons effectué des mesures sur des échantillons d'alumine (polycristaux d' $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, de longueur 25 mm).

Nous déduisons du déplacement relatif expérimental obtenu, un coefficient de dilatation sécant :

$$\alpha_{\text{sécant}}(T) = \left[\left(\frac{dL}{L_0}\right)_T - \left(\frac{dL}{L_0}\right)_{T_1} \right] / [T - T_1] \quad \text{Équation 27}$$

Sachant que la longueur des échantillons est obtenue à 1 μm près et que la mesure de la température est obtenue à 5K près, nous obtenons une incertitude sur le coefficient de dilatation de l'ordre de $2 \cdot 10^{-7} / \text{K}$.

Nous avons voulu vérifier que les mesures de coefficient de dilatation obtenus sur notre échantillon d'alumine étaient correctes en comparant celles-ci avec des résultats expérimentaux obtenus pour l'alumine par différentes méthodes^{22,23,24} (Figure 10) :

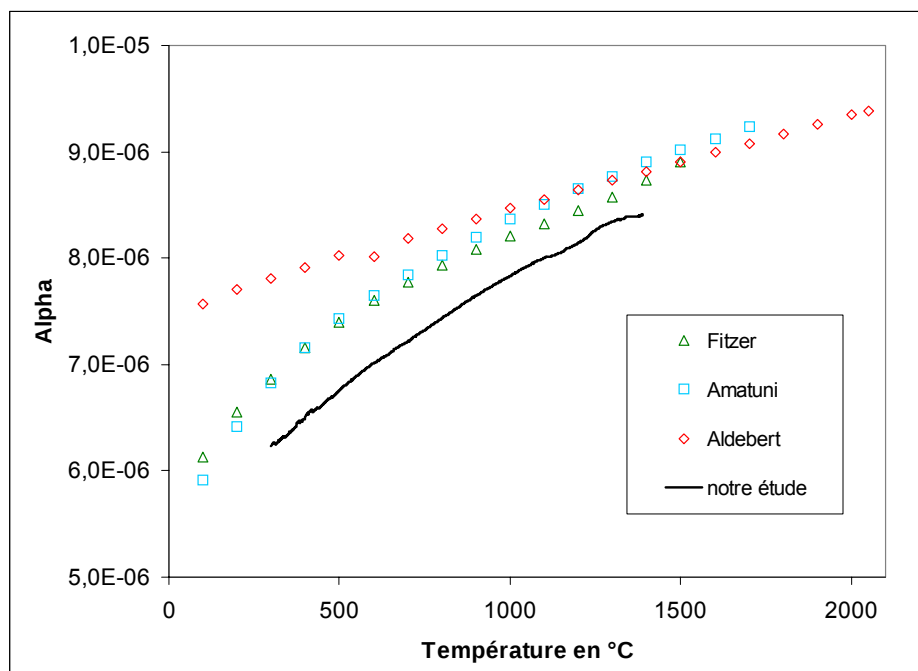


Figure 10 : Coefficient de dilatation de l'alumine obtenus par différents auteurs^{22,23,24}

Amatuni et al.²² ont réalisé des mesures de dilatation sur des monocristaux d'alumine entre 20 et 1700°C à l'aide des dilatomètres DI-2, DIV-4 et DIV-5. Ils donnent une incertitude liée à la longueur de l'échantillon comprise entre 0,01 et 0,06 μm et une incertitude liée à la mesure de la température comprise entre 0,2 et 2,3 K, soit une incertitude sur la dilatation comprise entre $1 \cdot 10^{-8}/\text{K}$ et $1,2 \cdot 10^{-8}/\text{K}$.

Aldebert et al.²³ ont réalisé des mesures de dilatation sur des polycristaux d'alumine α entre 20 et 2050°C par diffraction des neutrons.

Enfin, les participants 8 et 40 du projet AGARD (section 1B, Fitzer²⁴) ont obtenu la dilatation de l'alumine α par diffraction des rayons X.

En tenant compte des incertitudes sur nos mesures, nous pouvons dire qu'elles concordent avec celles des différents auteurs présentées ici.

De plus, le déplacement relatif mesuré sur notre échantillon d'alumine est identique à celui obtenu par le calcul (en partant de la mesure effectuée sur le carbure de silicium) comme le montre la **Figure 11** :

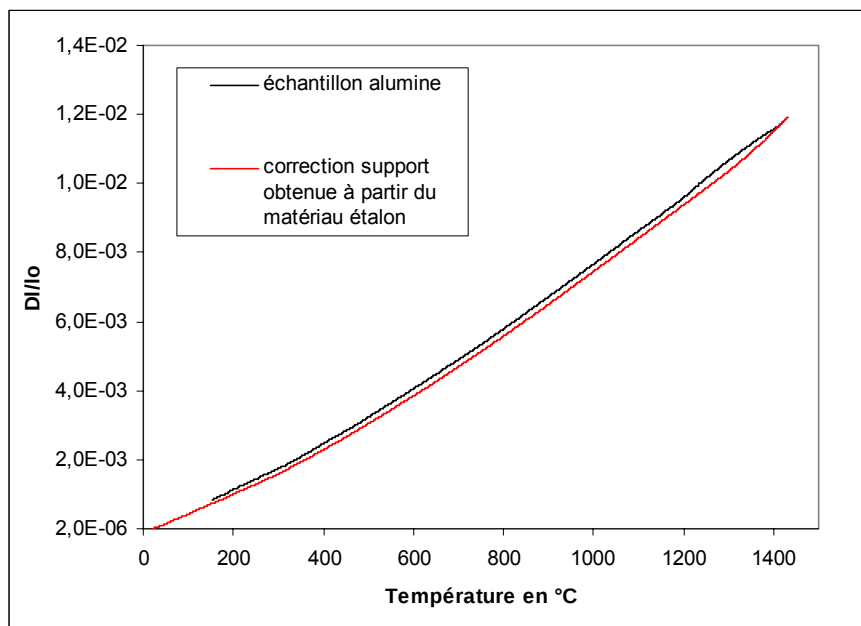


Figure 11 : Déplacement relatif mesuré de l'alumine (à partir d'un carbure de silicium et d'alumine)

Ces résultats valident le choix du carbure de silicium comme matériau étalon et la correction sur la dilatation due au support que nous avons appliquée par la suite sur nos échantillons denses de BMT et de YFSZ pour obtenir leur dilatation.

III.3 Mesures de la dilatation thermique des céramiques

Nous avons déterminé expérimentalement le déplacement relatif d'échantillons (25 mm) de zircone yttrée (15,90 +/- 0,70 % massique de Y_2O_3 , soit 10% molaire de Y_2O_3) et du BMT entre la température ambiante et 1400°C : $(\frac{dL}{L_0})_{mes.}$ (moyennes sur 4 échantillons provenant du même barreau élaboré par voie solide). Ce déplacement relatif est ensuite corrigé du déplacement relatif du support en alumine :

$$(\frac{dL}{L_0})_{ech.} = (\frac{dL}{L_0})_{mes.} - (\frac{dL}{L_0})_{sup.}$$

De ce déplacement, on déduit le coefficient de dilatation sécant :

$$\alpha_{sécant}(T) = \left[\left(\frac{dL}{L_0} \right)_T - \left(\frac{dL}{L_0} \right)_{T_1} \right] / [T - T_1]$$

Pour obtenir ensuite le coefficient de dilatation sécant moyen, on fitte la courbe $\alpha_{sécant}(T) = f(T)$.

La **Figure 12** présente les coefficients de dilatation sécants obtenus ainsi en fonction de la température pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine et le BMT :

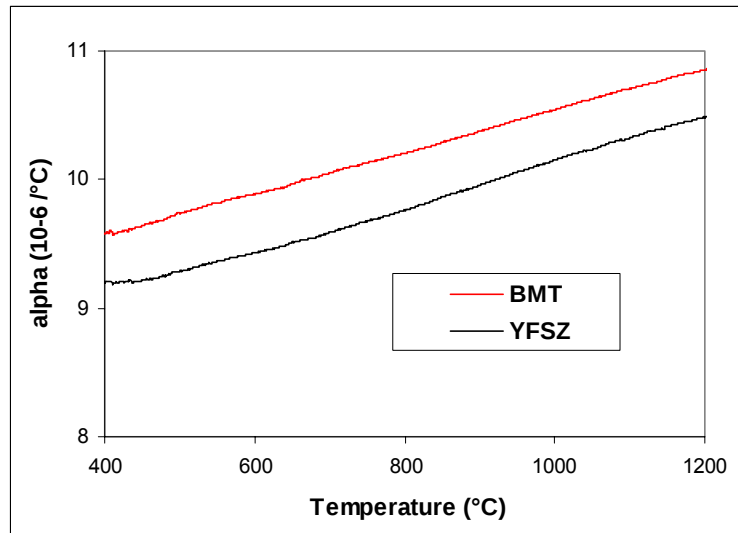


Figure 12 : Coefficient de dilatation sécant de la zircone complètement stabilisée et du BMT

Nous pouvons déduire le coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température $[T_A ; T_B]$ par :

$$\alpha_{\text{sécant moyen}}(T) = \left(\int \alpha_{\text{sécant}} \cdot dT \right) / (T_B - T_A) \quad \text{Équation 28}$$

Nous trouvons alors un coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température $[400^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}]$ d'environ $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour le BMT et $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine (10% molaire de Y_2O_3).

La valeur obtenue pour le BMT est quelque peu supérieure à celle reportée par Guo et al.²⁵ ($9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre l'ambiante et 800°C), seule donnée trouvée dans la littérature.

Cependant, nous retrouvons la valeur attendue pour la zircone. En effet, en tenant compte des incertitudes expérimentales, nous retrouvons plusieurs résultats sur des zircons complètement stabilisés obtenus par différents auteurs :

- Argyriou²⁶ a obtenu le coefficient de dilatation de zircons dopés à 10% molaire de Y_2O_3 en mesurant leurs paramètres de maille par diffraction des rayons X. Il trouve un coefficient moyen sécant entre 400 et 1050°C de $1,10 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

- Hayashi et al.²⁷ ont effectué des mesures par dilatométrie entre 375 et 1150°C sur des zircons dopés entre 3 et 10 % molaire d'yttrine. Il trouve un coefficient moyen sécant entre la température ambiante et 1000°C pour une zircone dopée à 10% molaire de $1,01 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$;

- Terblanche²⁸ a obtenu le coefficient de dilatation de zircons dopés de 9 à 24% molaire de Y_2O_3 également en mesurant leurs paramètres de maille par diffraction des rayons X. Il propose la variation du paramètre de maille en fonction de la température suivante :

$$a(T) = 5,1208 + 0,00231x + 4,6468 \cdot 10^{-5} * (T - 273) + 7,6613 \cdot 10^{-9} * (T - 273)^2 \quad \text{Équation 29}$$

avec a : paramètre de maille, T : température en K, x : % molaire d'yttrine.

Nous en déduisons le coefficient de dilatation :

$$\alpha = \frac{1}{a_0} \cdot \frac{(a(T) - a_0)}{(T - T_0)} \quad \text{Équation 30}$$

La **Figure 13** présente le coefficient de dilatation sécant ainsi calculé pour $x = 10\%$ en comparaison avec notre résultat expérimental :

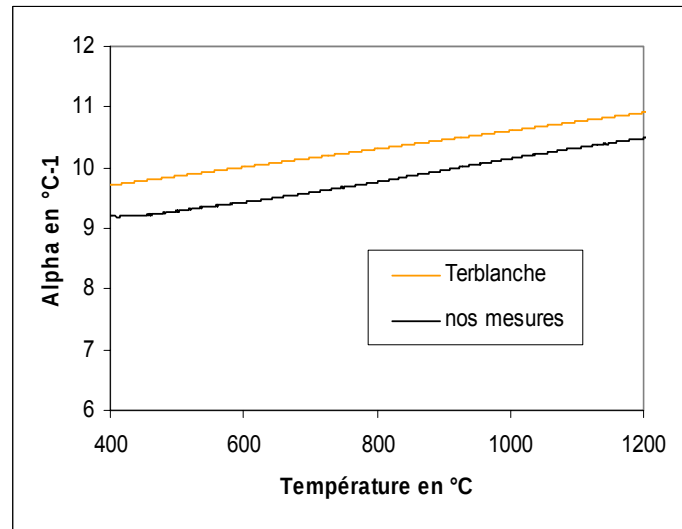


Figure 13 : Coefficients de dilatation sécants de la zircone yttrée (10 % molaire Y_2O_3)

Nous trouvons alors un coefficient de dilatation sécant moyen dans l'intervalle de température $[400^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}]$ de $10.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ à $\pm 2.10^{-7} \text{ K}^{-1}$ pour la zircone stabilisée à 10% molaire d'yttrine, et Terblanche trouve un coefficient moyen sécant entre 200 et 1000°C pour une zircone dopée à 10% molaire de $11.5.10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Au vu de tous ces résultats expérimentaux tirés de la littérature, nous pouvons valider notre résultat obtenu sur la zircone complètement stabilisée. Les mesures sur le BMT ayant été réalisées dans les mêmes conditions, et la même correction ayant été appliquée, nous pouvons également valider les résultats obtenus sur le BMT, bien que nous n'ayons pas tellement de points de comparaison dans la littérature.

IV Comparaison résultats expérimentaux / calculs par dynamique moléculaire

Comme présenté dans le premier chapitre, Fèvre²⁹ a développé une approche utilisant la dynamique moléculaire pour déterminer la conductivité thermique d'un oxyde en fonction de sa composition et de la température. Son intérêt majeur réside dans le fait qu'elle permet de déterminer des tendances, ce pourquoi nous l'avons utilisé dans un premier temps pour sélectionner une perovskite, et dans le fait qu'elle permet d'évaluer la conductivité thermique d'oxydes complexes, ce pourquoi nous l'avons utilisé dans un deuxième temps pour sonder la conductivité thermique en fonction de la température de la perovskite complexe BMT sélectionnée. Nous allons dans cette partie comparer ces résultats numériques à nos résultats expérimentaux.

IV.1 Coefficient de dilatation thermique

Les calculs entrepris sont présentés dans le premier chapitre. Nous rappelons ici juste les résultats concernant le coefficient de dilatation obtenu entre 200 et 1200°C :

Coefficient de dilatation en 10^{-6} K^{-1} entre 200 et 1200°C	<i>Simulations</i>	<i>Expériences</i>	<i>Littérature</i>
<i>Zircone yttrée (10% mol. Y2O3)</i>	8	10	10 (^{30, 31})
<i>BMT</i>	9	11	9 (Guo et al. ²⁵)

Tableau 3 : Coefficient de dilatation moyen entre 200 et 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

Nous pouvons observer que les résultats expérimentaux confirment la tendance obtenue par les simulations numériques : le BMT présente un coefficient de dilatation légèrement plus élevé que la zircone yttrée.

IV.2 Conductivité thermique

Les deux figures suivantes présentent l'évolution de la conductivité thermique avec la température obtenue expérimentalement et par le calcul par dynamique moléculaire pour la zircone yttrée et la perovskite BMT :

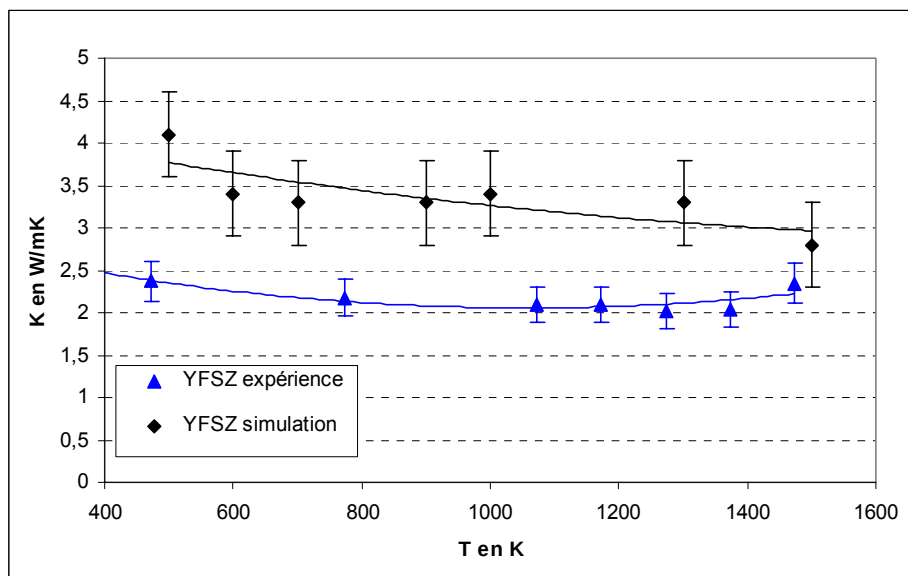


Figure 14 : Conductivité thermique de la zircone complètement stabilisée (10% molaire en Y_2O_3) en fonction de la température obtenue expérimentalement et par le calcul

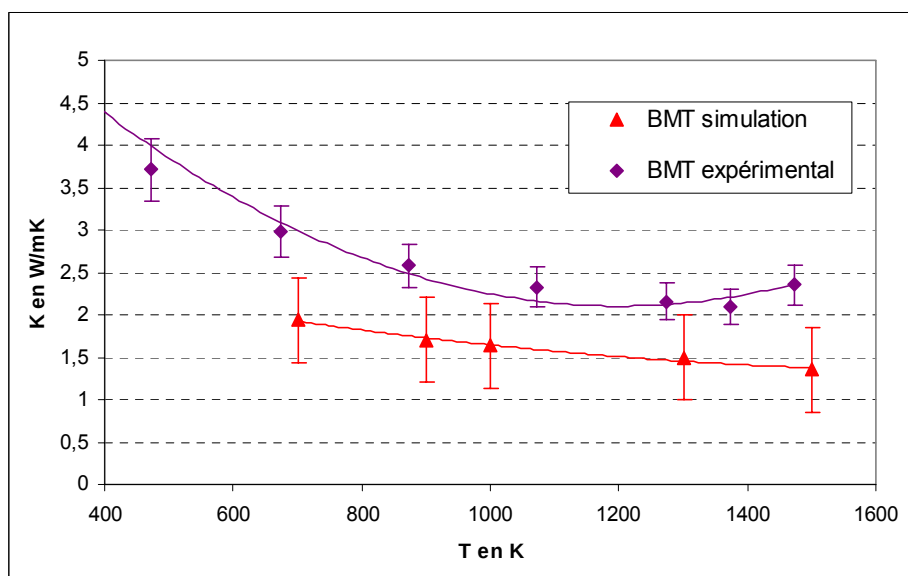


Figure 15 : Conductivité thermique du BMT en fonction de la température obtenue expérimentalement et par le calcul

Les barres d'incertitudes sur les figures représentent, pour les valeurs calculées, la dispersion des résultats, et pour les valeurs expérimentales, l'incertitude détaillée dans le paragraphe II.

La température de Debye du système zircone yttrée est de l'ordre de 500K et celle des systèmes perovskites de l'ordre de 300K. Puisque les calculs sont effectués dans le cadre d'une approche classique, la comparaison simulation-expérience n'est valide que pour des températures supérieures

à la température de Debye. Nous nous limitons donc ici à comparer les conductivités thermiques à haute température.

Notons le bon accord qualitatif entre simulations et mesures pour ce qui est du comportement général de la conductivité thermique en fonction de la température. Ceci est assez remarquable au regard de la simplicité du modèle d'interaction utilisé et de la complexité de la grandeur calculée.

Conductivité thermique en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à 1200°C	Simulations	Expériences	Littérature
Zircone yttrée (10% mol. Y_2O_3)	2,8	2	2-2,5 ^(20,9)
BMT	1,4	2,1	-

Tableau 4 : Conductivité thermique à 1200°C du BMT et de la zircone yttrée

D'un point de vue quantitatif, pour la zircone complètement stabilisée, nous obtenons une conductivité thermique à 1200 °C de $2,8 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Pour le BMT, nous obtenons une conductivité moyenne à 1200°C de $1,4 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

En tenant compte des incertitudes liées au calcul et liées aux expérimentations, à haute température, nous obtenons donc un bon accord entre simulations et expériences (avec une différence de l'ordre de 20% pour la zircone yttrée et de 10% pour le BMT). Néanmoins, nous pouvons constater que cette différence ne va pas dans le même sens : alors que le calcul surestime la conductivité thermique de la zircone yttrée, il sous-estime celle du BMT.

Fèvre²⁹ a également effectué des calculs sur des systèmes autres que la zircone yttrée, comme les pyrochlores, où il observe à nouveau une bonne corrélation entre les résultats calculés et les résultats expérimentaux mais avec également une surestimation des valeurs expérimentales de l'ordre de $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Il semble donc que cette tendance à la surestimation n'est pas conservée pour la perovskite complexe BMT.

En fait, la simulation conduit à une structure hexagonale qui présente de forts déplacements des plans atomiques dans la direction c. La **Figure 16** présente la structure atomique du BMT ordonné hexagonal générée par dynamique moléculaire :

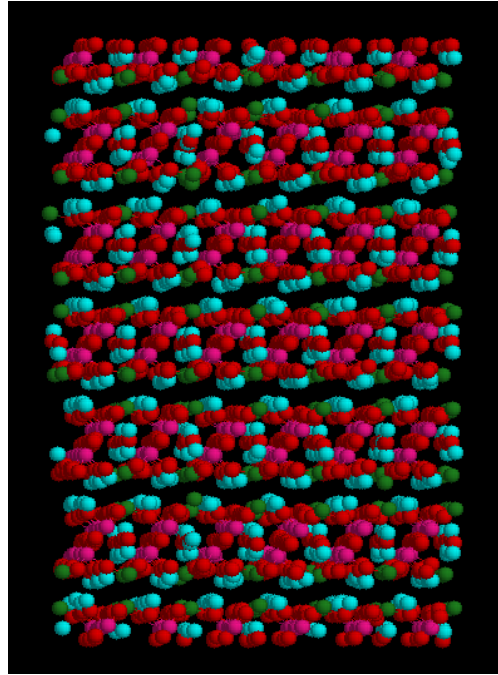


Figure 16 : Structure atomique du BMT ordonné hexagonal obtenu par dynamique moléculaire

Ces déplacements dans la direction c ne correspondent pas aux déplacements atomiques reportés par Lufaso³².

Ceci se reflète sur les calculs de conductivité thermique, avec une conductivité thermique très faible selon c comparé à la conductivité thermique dans le plan basal, comme le montre la Figure 17 :

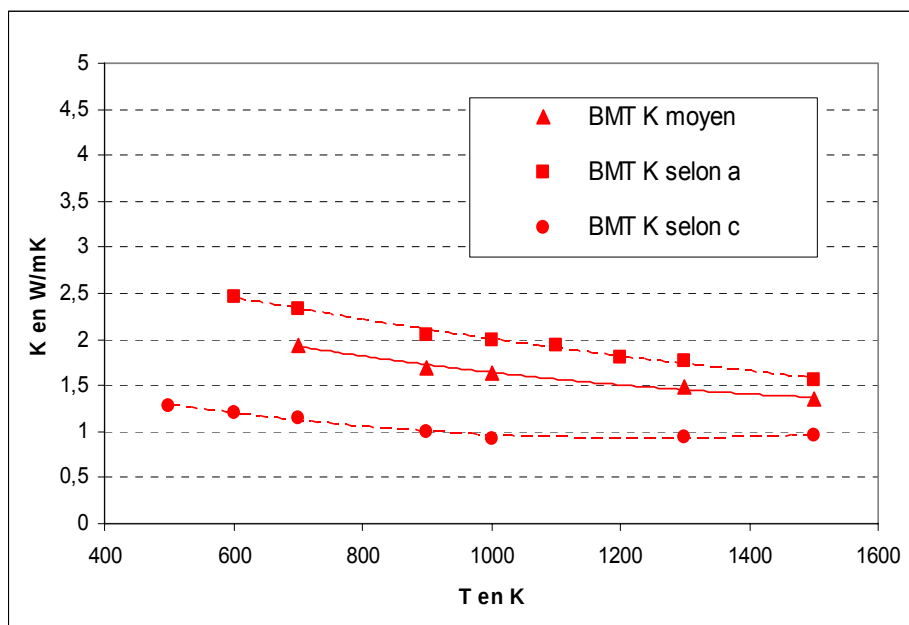


Figure 17 : Conductivité thermique du BMT calculée selon l'axe a , l'axe c et moyennée

De plus, il se pourrait que la très faible conductivité thermique calculée pour le BMT vienne du fait que le potentiel choisi pour les interactions Ta-O ne soit pas adéquat. En effet, ce potentiel ne figure pas dans la base de données utilisée³³ et nous avons choisi un potentiel Nb-O (en prenant en compte la masse du tantale).

IV.3 Conclusions

Des mesures de conductivité thermique, via celles de la diffusivité, de la porosité, de la masse volumique et de la détermination du C_p , ont été effectuées sur les matériaux denses, BMT et zircone yttrée, élaborés par voie solide. Ces mesures ont été réalisées de la température ambiante à 1200°C. Il a été observé que le BMT dense présente une variation de conductivité thermique avec la température du même type que la zircone pure (variation en $1/T^{3/2}$). A 1200°C, sa conductivité thermique est du même ordre que celle de la zircone yttrée, de l'ordre de $2 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. Un gain n'est donc pas observé en terme de conductivité, mais on pourrait penser abaisser celle-ci en introduisant des défauts, comme il est fait pour la zircone, soit en substituant les ions magnésium ou tantale, soit en désordonnant la structure en ajoutant un excès de baryum.

D'autre part, des mesures de dilatation thermique sur les matériaux denses ont également été menées jusqu'à 1200°C. On obtient un coefficient de dilatation de la perovskite BMT légèrement supérieur à celui de la zircone yttrée et de l'ordre de $11.10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 400°C et 1200°C. Cette valeur de dilatation se rapproche encore de celles des autres couches du système barrière thermique, une telle valeur est donc encourageante pour l'application envisagée.

Enfin, ces résultats expérimentaux ont été comparés aux résultats calculés par dynamique moléculaire. Il en ressort que ces calculs permettent de donner une bonne tendance pour comparer les différents oxydes entre eux en terme de dilatation thermique. Egalement en terme de conductivité thermique, tant que le système décrit est cubique. Les simulations numériques d'une maille hexagonale sont encore à améliorer.

-
- ¹ J. P. Mathieu, A. Kastler et P. Fleury, « Dictionnaire de la physique », 2e éd. Masson, Eyrolles (1985)
- ² D. R. Flynn, "Thermal Conductivity of ceramics", NBS SP 303, Mechanical and thermal properties of ceramics, pp. 63-23 (1936)
- ³ A. Missenard, « Conductivités thermiques des solides, liquides, gaz et de leurs mélanges », Eyrolles (1965)
- ⁴ G. A. Slack, "Thermal conductivity of non metallic solids", Solid State Physics, Advances in research, Applications, 34, pp. 1-74, Academic Press (1979)
- ⁵ P. G. Klemens, F. Seitz et D. Turnbull, Solid state physics. (éd.) vol. 7, Academic Press New York (1957)
- ⁶ R. P. Tye, Thermal conductivity. (éd.) vol. 1, Academic Press Londres (1969)
- ⁷ G. Grimvall, "Thermophysical properties of materials", North-Holland (1999)
- ⁸ P. G. Klemens, "Theory of heat conduction in nonstoichiometric oxides and carbides", High Temp.-High Press., 17, pp. 41-45 (1985)
- ⁹ R. Mévrel, J.-C. Laizet, A. Azzopardi, B. Leclercq, M. Poulain, O. Lavigne, D. Demange, "Thermal diffusivity and conductivity of $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x = 0., 0.084$ and 0.179) single crystals", J. Eur. Ceram. Soc., 24, pp. 3081-3089 (2004)
- ¹⁰ W. J. Parker, R. J. Jenkins, C. P. Butler, G. L. Abbott, "Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity and thermal conductivity", J. Appl. Phys., Vol. 32, n°9 (1961)
- ¹¹ D. Demange, « Mesures de la diffusivité thermique de barrières thermiques ZrO_2 - Y_2O_3 », Rapport technique ONERA, RT 2/7722 PYM (1996)
- ¹² Norme prEN 623-2 (1991)
- ¹³ B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zirconne – Relation avec la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », thèse de l'Université de Limoges (2002)
- ¹⁴ <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- ¹⁵ A. E. Powers, "Conductivity in aggregates", KAPL-2145, Knolls Power Laboratory, Schenectady, NY (1961)
- ¹⁶ E. Litovsky, M. Shapiro, A. Shavit, "Gas pressure and temperature dependences of thermal conductivity of porous ceramics matériaux: part1, refractories and ceramics with porosity below 30%", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 75, n°12, pp. 3425-3439 (1992)
- ¹⁷ M. Poulain, « Etude de la conductivité thermique de revêtements céramiques à base de zirconne – Relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », thèse de l'Université Paris-Sud Orsay (1999)
- ¹⁸ F. Schmitz, D. Hehn, H. R. Maier, "Evaluation of laser-flash measurements by means of numerical solutions of heat conduction equation", High Temp.-High Press., 31, pp. 203-211 (1999)
- ¹⁹ G. E. Youngblood, R. W. Rice, R. P. Ingel, "Thermal diffusivity of partially and fully stabilized (yttria) zirconia single crystals", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, n°4, pp. 255-60 (1988)
- ²⁰ S. Raghavan, M. J. Mayo, H. Wang, R. B. Dinwiddie, W. D. Porter, "The effect of grain size, porosity and yttria content on the thermal conductivity of nanocrystalline zirconia", Scripta Materialia, Vol. 39, n°8, pp. 1119-1125 (1998)
- ²¹ Z. Li, R. C. Bradt, "Thermal expansion of the hexagonal (6H) polytype of Silicon carbide", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 69; n°12, pp. 863-66 (1986)

-
- ²² A. N. Amatuni, T. I. Malyutina, "Standard samples for dilatometry", High Temperatures – High Pressures, vol. 8, pp. 565-570 (1976)
- ²³ P. Aldebert, J. P. Traverse, " α -Al₂O₃: A high-temperature expansion standard", High Temperatures – High Pressures, vol. 16, pp. 127-135 (1984)
- ²⁴ E. Fitzer, "Thermophysical properties of solid materials – projet section 1b", AGARD, report n° 31, 38 et 606
- ²⁵ R. Guo, S. Bhalla, et L. E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", Journal of Applied Physics, Vol. 75, n°9, pp. 4704-4708 (1994)
- ²⁶ D. N. Argyriou, "Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂", J. Appl. Cryst., 27, pp. 155-158 (1994)
- ²⁷ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents", Solid State Ionics, 176, pp. 613-619 (2005)
- ²⁸ S. Terblanche, "Thermal-expansion coefficients of yttria-stabilized cubic zirconias", J. Appl. Cryst., 22, pp. 283-284 (1989)
- ²⁹ M. Fèvre, « Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques », Thèse de l'université Paris XI Orsay (2003)
- ³⁰ D. N. Argyriou, "Measurement of the static disorder contribution to the temperature factor in cubic stabilized ZrO₂", J. Appl. Cryst., 27, pp. 155-158 (1994)
- ³¹ H. Hayashi, T. Saitou, N. Maruyama, H. Inaba, K. Kawamura, M. Mori, "Thermal expansion coefficient of yttria stabilized zirconia for various yttria contents", Solid State Ionics, 176, pp. 613-619 (2005)
- ³² M. W. Lufaso, "Crystal structures, modeling and dielectric property relationships of 2 :1 ordered Ba₃MM'₂O₉ (M=Mg, Ni, Zn; M'=Nb, Ta) perovskites", Chem. Mater., 16, pp. 2148-2156 (2004)
- ³³ <http://www.ri.ac.uk/Potentials>



CHAPITRE IV

ETUDE DE LA DIFFUSION DE SURFACE

L'objectif de ce dernier chapitre est d'étudier les phénomènes de diffusion de surface qui interviennent dans l'évolution à haute température de la structure poreuse des dépôts céramiques des barrières thermiques. Comme il a été développé dans l'introduction, le frittage des dépôts modifie la distribution de la porosité, avec pour conséquences possibles une élévation de la conductivité thermique et une augmentation du module de Young ; deux facteurs néfastes pour les performances de la barrière.

Pour éviter l'augmentation de la conductivité thermique à haute température, il faudrait donc pouvoir limiter la diffusion de surface dans la couche céramique ou envisager une céramique avec une diffusion de surface plus lente, afin de maintenir la morphologie initiale.

Afin de les comparer en terme de diffusion de surface, nous avons cherché à déterminer le coefficient de diffusion de surface de nos deux matériaux denses élaborés, la zircone complètement stabilisée et la perovskite complexe $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$.

Le gravage thermique, présenté dans la première partie de ce chapitre, permet d'étudier le transport de matière dans des conditions déterminées en suivant au cours du temps l'évolution de joints de grains d'échantillons recuits sous air. La formation du sillon à la ligne d'émergence du joint de grains résulte d'un processus de transport de matière près de la surface, pouvant s'effectuer à la fois en volume, en surface ainsi que par la phase gazeuse. Des études cinétiques du gravage peuvent révéler les différents processus de diffusion mis en jeu. Des relations peuvent être établies liant la largeur W du sillon et la durée t du traitement thermique aux coefficients de diffusion en volume D_v , en surface D_s et en phase gazeuse D_g . Il est ainsi possible de déterminer expérimentalement à une température T la nature du processus de transport de matière prépondérant, ainsi que les coefficients de diffusion correspondants.

Pour nos échantillons massifs de zircons complètement stabilisés à l'yttrine et de $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$, nous avons suivi l'évolution en fonction du temps à différentes températures de vieillissement, des profils des joints de grains obtenus par microscopie à force atomique (AFM) et nous avons déterminé l'orientation des grains par EBSD (Electron Back Scattering Diffraction)). En couplant ces résultats et en utilisant la théorie de Mullins, nous obtenons des informations sur la diffusion de surface de nos matériaux. La seconde partie de ce chapitre présente la mise en place de ce suivi et les méthodes d'exploitation des résultats expérimentaux. Enfin, les deux dernières parties du chapitre exposent les résultats obtenus pour la zircone yttrée et le BMT respectivement.

I	Gravage thermique	133
I.1	Les surfaces	133
I.1.1	Description d'une surface	133
I.1.2	Morphologie de la surface d'un solide	133
I.2	Equations d'Herring et de Mullins	135
I.2.1	Relation d'Herring	135
I.2.2	Théorie de Mullins	136
I.3	Applications des équations de Mullins	140
I.3.1	Sillons périodiques	141
I.3.2	Sillon intergranulaire	142
I.4	Actions simultanées	143

I.5	Profils asymétriques	145
I.5.1	Anisotropie de l'énergie de surface	146
I.5.2	Joint de grain vertical.....	148
I.6	Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle	149
I.7	Diffusion dans les zircons	149
II	Mise en place d'un suivi de joints de grain par AFM / EBSD	154
II.1	Généralités sur l'AFM et l'EBSD.....	154
II.1.1	AFM.....	154
II.1.2	EBSD	160
II.2	Procédures expérimentales	163
II.2.1	Préparation des échantillons.....	163
II.2.2	Repérage	163
II.2.3	Suivi	164
II.3	Exploitation des cartographies EBSD	164
II.4	Exploitation des profils des joints de grains obtenus par AFM	165
III	Résultats sur la zircone yttrée	167
III.1	Traitements thermiques à 1100°C	167
III.1.1	Exemple du suivi d'un joint de grain	167
III.1.2	Moyennes sur plusieurs joints de grains	169
III.2	Traitements thermiques à 1200°C	172
III.3	Traitements thermiques à 1400°C	173
III.3.1	Exemple du suivi d'un joint de grain	173
III.3.2	Moyennes sur plusieurs joints de grains	176
III.4	Bilan.....	178
IV	Etude du BMT	182
IV.1	Traitements thermiques à 1100°C	182
IV.1.1	Exemple d'un joint de grain	182
IV.1.2	Moyennes sur plusieurs joints de grain.....	184
IV.2	Traitements thermiques à 1200°C	188
IV.3	Traitements thermiques à 1400°C	189
IV.3.1	Exemple du suivi d'un joint de grain	189
IV.3.2	Moyennes sur plusieurs joints de grain.....	191
IV.3.3	Observations au microscope électronique à balayage	191
IV.4	Bilan.....	192
II.5	Conclusions	193

I Gravage thermique

I.1 Les surfaces

En portant un cristal à une température suffisamment élevée, un transport de matière au voisinage de sa surface va tendre à faire évoluer les joints de grains de façon à minimiser l'énergie libre du système.

Ce phénomène est décrit par les équations phénoménologiques de Mullins qui font suite aux équations d'Herring sur l'équilibre surface-cristal. Elles seront développées dans le paragraphe suivant (I.3).

Quatre phénomènes de transport de matière peuvent contribuer à l'évolution de la surface (**Figure 1**) :

- La diffusion en volume
- La diffusion superficielle
- L'évaporation-condensation

Les deux derniers mécanismes font partie d'un même processus de transport mais suivant l'atmosphère de recuit, on considère seulement celui qui impose sa cinétique au phénomène, c'est-à-dire le mécanisme le plus lent.

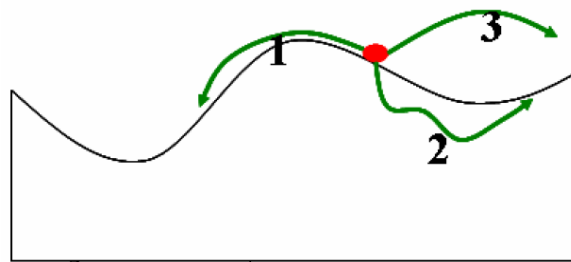


Figure 1 : Mécanismes de transport de matière d'une surface libre. (1) : diffusion en surface, (2) : diffusion en volume, (3) : évaporation-condensation¹

I.1.1 Description d'une surface

La compréhension des propriétés diverses d'une surface passe par une connaissance de sa structure, c'est-à-dire de l'arrangement ordonné ou non des atomes en surface. La description de la structure d'une surface à l'échelle atomique ne peut souvent se faire sans considérer la forme macroscopique de la surface à l'échelle micrométrique ou submicrométrique (morphologie). La structure d'une surface peut dépendre très sensiblement des conditions thermodynamiques (stable, métastable, hors d'équilibre, haute ou basse température).

I.1.2 Morphologie de la surface d'un solide²

- Faces d'équilibre d'un cristal :

Un système physique est en équilibre thermodynamique lorsque le potentiel chimique est uniforme en tout point de ce système. La morphologie ou la forme macroscopique d'équilibre de la surface d'un matériau solide peut être dans une première approche générale prédite par la thermodynamique qui requiert que l'énergie libre de surface soit minimale. Celle-ci intègre un terme de tension de surface γ

qui correspond au travail de formation d'une surface unitaire à volume, température et potentiel chimique constants. Si la tension de surface γ est isotrope, c'est-à-dire indépendante de l'orientation cristallographique de la surface du solide, l'état d'énergie libre est donné par une surface sphérique, surface d'aire minimale. En fait, γ varie suivant l'orientation cristallographique de la surface, et passe par des minimums locaux singuliers à l'origine des surfaces d'équilibre présentant des facettes d'orientations cristallines bien définies. Généralement, les surfaces de bas indices cristallographiques, et donc de haute symétrie, sont les plus stables. Ces surfaces sont dites singulières (plan atomique dense).

- Faces hors d'équilibre :

Très souvent, les surfaces des solides ne sont pas dans l'état thermodynamique d'équilibre stable, mais dans des états métastables dont la morphologie dépend fortement de la manière dont la surface a été créée ou traitée. La métastabilité de nombreuses surfaces de solides provient généralement de l'absence de diffusion suffisante des atomes. Cette diffusion peut être bloquée par des barrières énergétiques (énergie d'activation) supérieures à l'énergie thermique (kT) ou s'effectuer avec une vitesse infiniment lente.

Ces surfaces ne sont pas constituées d'un plan cristallin unique mais de plusieurs terrasses séparées par des marches de hauteur mono ou polyatomiques qui peuvent être isolées ou regroupées. On nomme alors :

- Les faces vicinales simples qui font un angle faible avec un plan cristallographique singulier ; de telles surfaces peuvent être considérées comme la succession de faces singulières, les terrasses, séparées les unes des autres par des décrochements, les marches.
- Les faces vicinales quelconques qui se déduisent des faces singulières par une rotation autour d'un axe qui n'est pas une direction atomiquement dense.

Ces surfaces du cristal parfait à 0K se modifient lorsque la température s'élève. Un microrelief apparaît et il n'est plus possible de décrire une telle surface par une succession de marches et de terrasses. En effet, il vient s'ajouter un relief créé par l'agitation thermique. Les marches ne peuvent pas être créées par agitation thermique à partir de faces singulières en raison de leur énergie de formation élevée. Par contre, des crans peuvent être créés par agitation thermique à partir des marches existantes sur des faces vicinales.

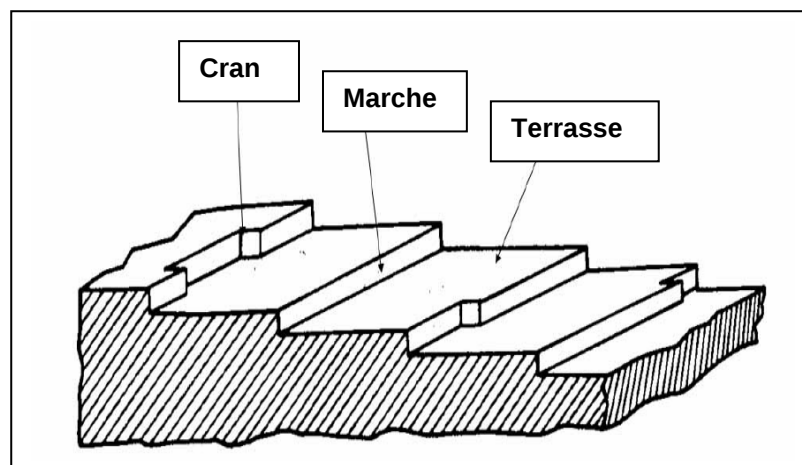


Figure 2 : Structure d'une surface ³

I.2 Equations d'Herring et de Mullins

Pour étudier la configuration d'équilibre formée par un joint de grains et l'interface solide-vapeur, Mullins est parti des équations d'Herring⁴ sur l'équilibre surface-cristal et a proposé des équations phénoménologiques qui sont présentées ici.

I.2.1 Relation d'Herring

La relation vectorielle entre la tension superficielle γ_s de l'interface solide-vapeur et la tension intergranulaire γ_g se traduit par l'Equation 1 dans laquelle $\psi = 2\theta$ est l'angle dièdre représenté sur la Figure 3 :

$$\gamma_g = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) - 2 \frac{\partial \gamma_s}{\partial \Psi} \sin\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Equation 1}$$

Cette relation, dite relation d'Herring, tient compte de l'anisotropie de la tension superficielle. Lorsque l'anisotropie est négligeable, comme c'est par exemple le cas dans la configuration d'un joint de flexion symétrique normal à la surface (comme représenté sur la figure 3), la relation d'Herring se simplifie pour devenir la relation de Young:

$$\gamma_g = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Equation 2}$$

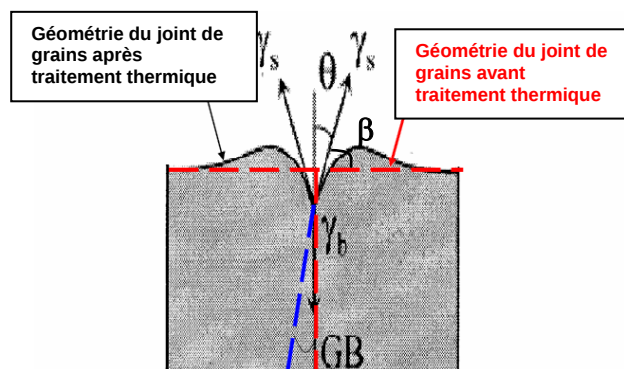


Figure 3 : Allure du profil d'un joint de grains après gravage thermique

Pour une telle configuration de joint, il est possible de déduire de la mesure de l'angle dièdre ψ , l'énergie intergranulaire relative γ_g / γ_s . Les tensions interfaciales peuvent être identifiées aux énergies interfaciales dans la mesure où les atomes diffusent suffisamment vite dans l'échantillon pour que ce dernier atteigne rapidement une structure d'équilibre.

Lorsque le profil d'un joint de grain n'est pas symétrique, ceci peut provenir donc de l'anisotropie de la tension superficielle, mais ceci peut également provenir du fait que le joint de grain n'est pas parfaitement perpendiculaire à la surface.

1.2.2 Théorie de Mullins

Herring avait dès 1950 donné les bases permettant d'étudier théoriquement l'évolution du profil d'une surface : il définissait les forces motrices de cette évolution et analysait les différents processus actifs. Mais c'est Mullins qui a défini et résolu le problème théorique de la diffusion. Son modèle continu s'appuie sur l'équation de Fick dans laquelle on fait un bilan global du phénomène. Cette démonstration repose sur la thermodynamique des processus irréversibles.

L'hypothèse de base est celle de l'équilibre local : il suffit de choisir un volume assez petit pour considérer qu'en son sein l'équilibre thermodynamique est réalisé. Par suite, grandeurs et relations thermodynamiques sont utilisables dans ce petit volume.

Au cours du développement suivant, nous nous efforcerons d'insister sur les conditions d'application de la méthode ainsi que sur les approximations qui limitent le champ d'application des équations de Mullins.

1.2.2.1 Les hypothèses de départ

Tel qu'il a été présenté en 1959, le modèle de Mullins ne pouvait s'appliquer qu'à l'étude de l'autodiffusion d'un métal.

Toute variation de courbure d'une surface s'accompagne d'un gradient de potentiel chimique des atomes, constituant la force motrice qui est à l'origine de la diffusion des défauts ponctuels dans le réseau du métal.

- Toute surface courbée présente une certaine densité de marches. Mullins suppose implicitement que la concentration de défauts ponctuels sur les terrasses est constante. Etant donnée la structure de la surface, l'hypothèse de Mullins revient à supposer que les marches et les crans sont des sources et des puits de défauts pour lesquels l'émission et l'absorption est rapide au regard du temps de diffusion du même défaut. En clair, l'évolution du profil de surface est contrôlée par la diffusion sur les terrasses. Ceci ne peut être envisagé que pour de faibles courbures, c'est-à-dire pour de très petites amplitudes autour du plan de base choisi. En utilisant l'équation 2, cette hypothèse revient à la condition suivante sur β :

$$\frac{\gamma_g}{2\gamma_s} = \sin(\beta) \cong \tan(\beta) \ll 1 \quad \text{Équation 3}$$

- Mullins suppose que les processus de gravage sont convenablement décrits par des concepts uniquement macroscopiques, aucun effet n'est de nature atomistique et les imperfections cristallines sont donc ignorées. Cette hypothèse peut être critiquable notamment lorsque le sillon au départ n'est seulement que de quelques nanomètres, mais nous verrons que dans le développement mathématique de la théorie, le détail de la formation initiale du sillon est négligeable.

- Le système est considéré fermé et est en équilibre (ce qui permet d'identifier les tensions aux énergies interfaciales dans la relation d'Herring).

- La tension superficielle doit être isotrope (le coefficient de diffusion superficielle ainsi que l'énergie superficielle sont supposés indépendants de l'orientation).

- Les différents mécanismes de diffusion agissent indépendamment.

Mullins a établi un développement théorique pour chacun des mécanismes : diffusion superficielle, diffusion en volume et diffusion par évaporation-condensation. Nous développons en détail dans le

paragraphe suivant le cas de la diffusion superficielle, et dans les paragraphes suivants, nous exposons juste les résultats concernant les autres types de diffusion.

I.2.2.2 Etude de la diffusion superficielle

L'énergie motrice pour ce transport de matière est le gradient de courbure de la surface ou le gradient de température. En effet, la différence de potentiel chimique d'un atome et d'un défaut (lacune par exemple) situés au-dessous d'une surface non plane est donnée par la formule de Herring.

Soit une surface ne comportant que deux espèces : les atomes (a) et les défauts (d). Afin d'éviter l'interaction entre eux, nous supposons que le nombre de défauts n_d est faible par rapport au nombre d'atomes n_a ($n_d \ll n_a$). Herring a déterminé la relation existant entre le potentiel chimique μ_a de l'atome et le potentiel chimique μ_d du défaut pour une surface dont le rayon de courbure est R :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \Omega \left\{ \gamma_s \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + \frac{1}{R_1} \cdot \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_1^2} + \frac{1}{R_2} \cdot \frac{\partial^2 \gamma_s}{\partial n_2^2} \right\} \quad \text{Équation 4}$$

où γ_s est la tension superficielle, R_1 et R_2 sont les rayons de courbures principaux, Ω le volume atomique, n_1 et n_2 sont les directions des plans de courbure principaux et μ_0 est le potentiel chimique à l'équilibre (sur une surface plane).

Si les dérivées secondes de γ_s suivant les directions des plans de courbures principaux sont nulles, alors γ_s est isotrope et la formule de Herring se réduit à celle de Gibbs-Thomson :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \Omega \cdot \gamma_s \cdot \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] \quad \text{Équation 5}$$

Tout gradient de courbure entraîne alors un gradient de potentiel chimique et donc un flux de matière. Le cristal modifie sa forme de façon à rendre minimale son énergie de surface totale.

Si l'on suppose les courbures faibles et un problème de symétrie axiale, le profil de la surface z ne dépend que du temps t et de x ($z(x, t)$) et sa courbure s'écrit :

$$\frac{1}{R} = - \frac{\frac{\partial^2 z}{\partial x^2}}{\left[1 + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)^2 \right]^{\frac{3}{2}}} \approx - \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Équation 6}$$

La formule de Gibbs-Thomson devient alors :

$$\mu_a - \mu_d = \mu_0 + \frac{\Omega \cdot \gamma_s}{R} = \mu_0 - \Omega \cdot \gamma_s \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Équation 7}$$

Considérons cette surface en équilibre thermique ($T=\text{constante}$). Sous l'action de la force issue du gradient de potentiel chimique, cette surface va évoluer vers une forme d'équilibre. Le flux d'atomes sera donné par l'équation de flux :

$$J_a = -\frac{L_{aa}}{T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 8}$$

où L_{aa} est un coefficient phénoménologique, $L_{aa} = \frac{D_s}{\Omega k}$ (k : constante de Boltzmann, D_s : coefficient de diffusion de surface), d'où :

$$J_a = -\frac{D_s}{\Omega \cdot k \cdot T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 9}$$

La surface est peu courbée, alors :

$$J_a \approx -\frac{D_s}{\Omega \cdot k \cdot T} \cdot \frac{\partial}{\partial x}(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 10}$$

En introduisant la formule de Gibbs-Thomson, on obtient :

$$J_a \approx \frac{D_s \cdot \gamma_s}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial^3 z}{\partial x^3} \quad \text{Équation 11}$$

Calculons maintenant le flux. Le bilan de matière au cours de la diffusion de surface à travers une surface $l \cdot dx$ sera donné par l'évaluation de la variation du flux pendant le temps dt . Nous modélisons la surface par une couche d'épaisseur δ , où le coefficient de diffusion de surface vaut D_s . Alors :

- Le nombre d'atomes entrant vaut : $J_a \cdot dt \cdot \delta$
- Le nombre d'atomes sortant vaut : $(J_a + \frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx) \cdot dt \cdot \delta$
- La différence vaut donc : $-\frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx \cdot dt$
- Ce qui produit la variation de volume : $dV = -\Omega \cdot \delta \cdot \frac{\partial J_a}{\partial x} \cdot dx \cdot dt$
- Cette variation de volume sur l'aire $l \cdot dx$ produit une avancée ou un recul de profil dz tel que : $dV = l \cdot dx \cdot dz$
- D'où, la vitesse d'avancement du profil : $\frac{\partial z}{\partial t} = -\Omega \cdot \delta \cdot \frac{\partial J_a}{\partial x}$

En introduisant l'expression obtenue du flux J_a , on obtient une équation différentielle représentative du mouvement du profil de la surface lorsque la diffusion en surface est opérante:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -B \cdot \frac{\partial^4 z}{\partial x^4} \quad \text{avec} \quad B = \frac{\delta \cdot D_s \cdot \Omega \cdot \gamma_s}{k \cdot T} \quad \text{Équation 12}$$

De la même façon, Mullins a déterminé une équation différentielle dans le cas de la diffusion en volume ou pour l'évaporation-condensation.

I.2.2.3 Diffusion en volume et par évaporation-condensation

a) Diffusion en volume⁵

L'équation du flux est donnée par:

$$J_a = -\frac{D_v}{\Omega \cdot k \cdot T} \cdot \nabla(\mu_a - \mu_d) \quad \text{Équation 13}$$

où D_v est le coefficient d'autodiffusion en volume. Pour calculer J , il faut connaître $(\mu_a - \mu_d)$ en tout point du milieu. Mullins fait l'hypothèse que seules les sources et puits de lacunes sont les surfaces. Dans ces conditions, l'équation de conservation des lacunes s'écrit $\text{div } J_d = 0$ dans le volume, et par suite $\text{div } J = 0$, d'où :

$$\nabla^2(\mu_a - \mu_d) = 0 \quad \text{Équation 14}$$

Cette condition impose donc un régime stationnaire dans tout le volume. La solution de cette équation avec les conditions aux limites données par l'équation d'Herring (Equation 7) permet le calcul de $(\mu_a - \mu_d)$ en fonction de x et z , et donc de son gradient $\frac{\partial(\mu_a - \mu_d)}{\partial z}$. L'équation de bilan de matière s'écrit :

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -\frac{D_v}{k \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial(\mu_a - \mu_d)}{\partial z} \right)_{z=0} \quad \text{Équation 15}$$

L'Equation 14 harmonique se résout par la transformation de Fourier et l'on arrive après quelques calculs à une équation intégral-différentielle en R :

$$\frac{\partial(1/R)}{\partial t} = -\frac{2C}{\pi} \int_0^\infty w^3 \cdot \cos wx \cdot dw \cdot \int_0^\infty R^{-1}(\xi, t) \cdot \cos w\xi \cdot d\xi \quad \text{Équation 16}$$

avec $C = \frac{D_v \cdot \Omega \cdot \gamma_s}{k \cdot T}$

b) Evaporation-condensation

Il se produit une vaporisation préférentielle des parties de surface convexes, et une condensation préférentielle sur les parties concaves. Deux cas sont à distinguer :

- *Atmosphère gazeuse* : les atomes du métal vaporisé doivent diffuser dans la phase gazeuse. On retrouve une cinétique de diffusion en volume, l'Equation 16 s'applique en remplaçant le coefficient C par :

$A = \frac{n_g \cdot D_g \cdot \Omega^2 \cdot \gamma_s}{k \cdot T}$ où D_g est le coefficient de diffusion des atomes du matériau dans le gaz et n_g est le nombre d'atomes de matériau sous forme vapeur par unité de volume de gaz au-dessus d'une surface plane.

- *Vide* : on applique l'équation de Gibbs-Thomson, qui donne la variation de pression de vapeur avec la courbure pour une surface cylindrique :

$$\frac{P - \bar{P}}{\bar{P}} = \frac{\Omega \cdot \gamma_s}{k \cdot T} \cdot \frac{1}{R} \quad \text{Equation 17}$$

où $\bar{P}$ est relatif à une surface plane. La théorie de la cinétique des gaz donne le nombre d'atomes émis par unité de temps et unité d'aire d'une surface en équilibre avec sa vapeur :

$$\dot{n} = \frac{P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot k \cdot T)^{1/2}} \quad \text{Equation 18}$$

où M est la masse atomique. La différence des vitesses de vaporisation d'une surface courbe et d'une surface plane vaut :

$$\Delta \dot{n} = \frac{\Delta P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot k \cdot T)^{1/2}} = \frac{1}{R} \cdot \frac{\gamma_s \cdot \Omega \cdot \bar{P}}{(2 \cdot \pi \cdot M)^{1/2} \cdot (k \cdot T)^{3/2}} \quad \text{Equation 19}$$

d'où une vitesse d'avancée de surface = $-\Omega \cdot \Delta \dot{n}$:

$$\frac{\partial z}{\partial t} = A' \cdot \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \quad \text{Equation 20}$$

où $A' = \frac{\Omega^2}{(k \cdot T)^{3/2}} \cdot \frac{\gamma_s \cdot \bar{P}}{(2 \cdot \pi \cdot M)^{1/2}}$

Les solutions des trois équations différentielles obtenues dépendent des conditions aux limites du problème.

1.3 Applications des équations de Mullins

Mullins⁶ a résolu ces équations différentielles pour des conditions initiales assez diverses :

- pour un sillon isolé,
- pour des sillons périodiques sinusoïdaux (série de sillons parallèles et équidistants),
- pour un sillon au débouché d'un joint de grains (gravage intergranulaire, attaque thermique).

1.3.1 Sillons périodiques

C'est le cas le plus simple à traiter mathématiquement, il s'agit de tracé régulier de rayures. Tout profil périodique $z(x,t)$ peut être décrit par une série de Fourier. Il suffit donc de faire le calcul pour un profil sinusoïdal de période $\lambda=2\pi/\omega$:

$$z(x, t = 0) = a \cdot \sin(\omega \cdot x) \quad \text{Équation 21}$$

et rechercher une solution par la méthode de séparation des variables :

$$z(x, t) = a \cdot \sin(\omega \cdot x) \cdot \xi(t) \quad \text{Équation 22}$$

Pour les trois cas considérés, il vient alors :

$$d\xi/dt = -B \cdot \omega^4 \cdot \xi(t) \text{ pour la diffusion en surface,}$$

$$d\xi/dt = -C \cdot \omega^3 \cdot \xi(t) \text{ pour la diffusion en volume,}$$

$$d\xi/dt = -A \cdot \omega^3 \cdot \xi(t) \text{ ou } d\xi/dt = -A' \cdot \omega^2 \cdot \xi(t) \text{ pour l'évaporation-condensation.}$$

Si ces trois mécanismes, ou les quatre mécanismes (en incluant la diffusion par évaporation-condensation dans le vide), opèrent indépendamment, leurs effets s'ajoutent :

$$d\xi/dt = -\left[B \cdot \omega^4 + (C + A) \cdot \omega^3 + A' \cdot \omega^2\right] \xi(t) \quad \text{Équation 23}$$

La solution de cette équation est immédiate :

$$\xi(t) = \exp\left\{-\left[B \cdot \omega^4 + (C + A) \cdot \omega^3 + A' \cdot \omega^2\right] t\right\} \quad \text{Équation 24}$$

Le profil s'amortit suivant une loi exponentielle du temps. La diffusion superficielle peut être le mécanisme dominant pour les petites valeurs de λ . Si le profil initial n'est pas sinusoïdal, les termes d'ordre élevé de la série de Fourier s'amortissent beaucoup plus rapidement que le premier, et l'on est ramené au cas simple d'un profil sinusoïdal. Si les mécanismes d'évaporation-condensation sont négligeables (température pas trop élevée), on peut exploiter les résultats de la façon suivante :

- on mesure expérimentalement le terme d'amortissement β , d'après $\beta t = -\log[z(x,t)/z(x,0)]$ par des expériences à différentes durées de recuit t
- on répète ces expériences pour des échantillons gravés avec différentes longueurs d'ondes
- pour une température donnée, on porte $\beta/\omega^3 = f(\omega)$, ce graphe doit être linéaire, avec une pente égale à B et une ordonnée à l'origine égale à C (ou A).

Cependant, le développement mathématique et la mise en œuvre expérimentale dans le cas de sillons périodiques sont assez longs et complexes, ce pourquoi, nous nous sommes plutôt tournés vers l'exploitation d'un sillon intergranulaire. Nous développons dans la partie suivante la résolution des équations différentielles pour les trois types de diffusion dans ce cas là.

1.3.2 Sillon intergranulaire

A l'émergence d'un joint de grains sur une surface, il se forme à l'équilibre un sillon, suivant l'arête duquel les surfaces des deux grains forment un angle dièdre $\psi = 2.\theta$, donné par l'équilibre des tensions superficielles $\gamma_g = 2.\gamma_s.\cos\theta$. Les équations de Mullins doivent être résolues avec la condition initiale $z(x,0) = 0$ et la condition aux limites $\partial z(0,t)/\partial x = \cot \theta$.

a) Evaporation-condensation dans le vide

L'Equation 20 n'est autre que l'équation de Fourier ; ses solutions analytiques sont répertoriées pour un grand nombre de cas. Ici :

$$z(x,t) = -2.\cot \theta.(A't)^{1/2}.\text{ierfc}\left[x/2(A't)^{1/2}\right] \quad \text{Equation 25}$$

La forme du profil ne dépend que de θ . La profondeur du sillon varie comme la racine carrée du temps :

$$z(0,t) = 1,13.\cot \theta.(A't)^{1/2} \quad \text{Equation 26}$$

b) Diffusion superficielle

L'Equation 12 avec les mêmes conditions aux limites que ci-dessus, plus la condition additionnelle de courbure faible, requiert la transformation de Laplace. On trouve :

$$z(x,t) = \cot \theta.(Bt)^{1/4}.F\left[x/(Bt)^{1/4}\right] \quad \text{Equation 27}$$

où $F(u)$ peut être développée en série entière de $u=x/(Bt)^{1/4}$. Le profil présente un épaulement de part et d'autre du joint (du fait de la conservation de matière, ce qui n'est pas le cas de l'évaporation-condensation qui conduit à des profils plats de part et d'autre du sillon). On obtient un profil universel, ne dépendant que de θ , en coordonnées réduites $z(Bt)^{-1/4}$ vs. $X(Bt)^{-1/4}$. On en déduit la profondeur d du sillon ($d = z_{\max} - z_{\min}$) et la largeur W (distance séparant les sommets des deux épaulements) (cf. Figure 4) :

$$d = 0,973.\cot \theta.(Bt)^{1/4} \quad \text{et} \quad W = 4,6.(Bt)^{1/4} \quad \text{Equation 28}$$

c) Diffusion en volume (ou évaporation-condensation en atmosphère gazeuse)

Ce cas est le plus difficile à traiter. Selon Mullins, on obtient :

$$d = 1,01.\cot \theta.(Ct)^{1/3} \quad \text{et} \quad W = 5.(Ct)^{1/3} \quad \text{Equation 29}$$

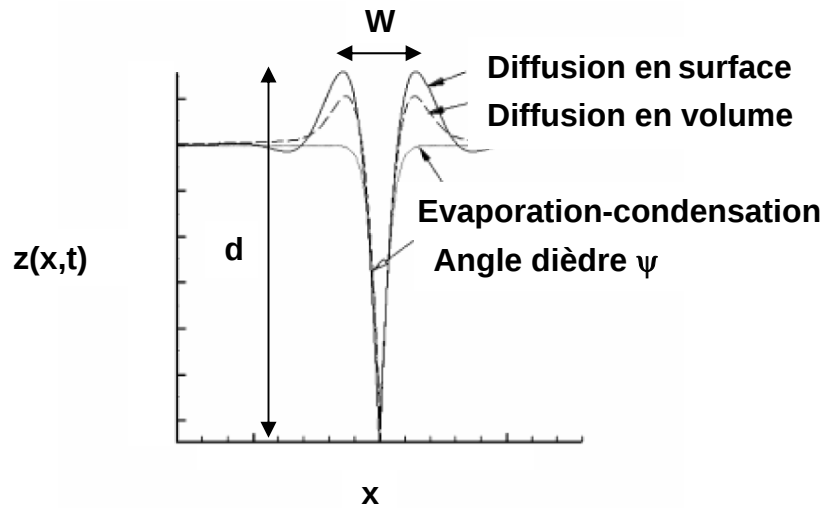


Figure 4 : Profils obtenus par les équations de Mullins d'un joint de grains symétrique et pour une énergie de surface isotrope

Tous les résultats concernant un sillon intergranulaire sont résumés dans le **Tableau 1** :

Mécanisme de transport de matière	Volume	Surface	Evaporation-Condensation (atmosphère gazeuse)
Exposant n caractéristique de la cinétique	1/3	1/4	1/3
Coefficient	$C = \frac{D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{kT}$	$B = \frac{n_s \cdot D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{kT}$	$A = \frac{n_g \cdot D_g \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{kT}$
Largeur de sillon W	$W = 5 \cdot (C \cdot t)^{1/3}$	$W = 4,6 \cdot (B \cdot t)^{1/4}$	$W = 5 \cdot (A \cdot t)^{1/3}$
Profondeur de sillon d	$d = 1,01 \cdot \cot \theta \cdot (Ct)^{1/3}$	$d = 0,973 \cdot \cot \theta \cdot (Bt)^{1/4}$	$d = 1,01 \cdot \cot \theta \cdot (At)^{1/3}$
Vitesse de gravage dW/dt	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_v = \frac{5^3 \cdot D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{W^2 \cdot kT}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_s = \frac{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{W^3 \cdot kT}$	$\left(\frac{dW}{dt}\right)_g = \frac{5^3 \cdot n_g \cdot D_g \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2}{W^2 \cdot kT}$

Tableau 1 : Expression du coefficient caractéristique de la diffusion et des vitesses de gravage pour les différents mécanismes de transport de matière dans un solide (Ω : volume molaire, γ_s : tension superficielle, n_s : nombre d'atomes par unité de surface = δ/Ω , n_g : nombre d'atomes de métal vapeur par unité de volume de gaz au-dessus d'une surface plane, D_g , D_v , D_s : respectivement les coefficients d'auto-diffusion dans les gaz, en volume et en surface)

I.4 Actions simultanées

Mullins a donc été le premier à développer rigoureusement une théorie de la formation des sillons dans laquelle le transport des atomes peut être soit par évaporation-condensation, soit par diffusion en volume, soit par diffusion en surface. Comme nous venons de la voir, il a montré que le sillon se développe avec une dépendance non linéaire du temps, mais proportionnellement avec $t^{1/2}$, $t^{1/3}$, et $t^{1/4}$,

respectivement. Cependant, les trois types de diffusion peuvent apparaître simultanément, cela dépend de la pression de vapeur, des valeurs des coefficients de diffusion et des distances de diffusion. En terme expérimental, le temps et la température de traitements thermiques sont déterminants.

Dans le cas d'une action simultanée de différents mécanismes, Mullins et Shewmon⁷ ont considéré que le transport résultant observé est la somme des transports de matière associés à chacun des mécanismes. Il en résulte qu'il est possible d'envisager la vitesse d'élargissement du sillon dW/dt comme étant la somme des vitesses relatives à chaque mécanisme considéré comme seul. Ceci se traduit par la relation :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \left(\frac{dW}{dt}\right)_s + \left(\frac{dW}{dt}\right)_v + \left(\frac{dW}{dt}\right)_{ec} \quad \text{Équation 30}$$

Cette relation exprime l'indépendance des divers mécanismes et indique que le phénomène observé est gouverné par le processus le plus rapide.

Les conditions expérimentales du recuit permettent d'éliminer certains processus évoqués. Ainsi, il est possible de négliger l'évaporation-condensation en travaillant à basse température (la référence à T_f , température de fusion est variable suivant les auteurs, nous pouvons citer $T \leq 0,5.T_f$). Pour des températures plus proches de T_f , il est possible d'éviter la condensation des atomes évaporés en plaçant au voisinage de la surface une paroi froide. Alors intervient un processus négligé dans tout le développement théorique précédent : l'évaporation sans recondensation. Cette évaporation intervient presque toujours, et ceci assez loin du point de fusion. Pour que les résultats ne soient pas modifiés, il est nécessaire de supposer que celle-ci retire une épaisseur uniforme à la surface quelle que soit l'abscisse considérée (cela revient à négliger tout « effet de pointe » d'une évaporation) ; la surface est alors simplement translatée selon l'axe z . Précisons qu'aucune expérience n'a confirmé ou infirmé cette hypothèse ; il faudra donc essayer de se situer dans une gamme de température où l'évaporation est la plus faible possible⁸.

Au début de la formation des sillons, quand la largeur du sillon est petite, la diffusion de surface domine alors qu'à des temps plus longs, la diffusion en volume et l'évaporation-condensation deviennent importantes. Si l'on considère qu'on se place à des températures telles que l'évaporation-condensation n'a pas lieu, il reste à étudier le cas où la diffusion en surface et en volume opèrent simultanément.

Le profil d'un joint de grain évoluant sous l'action simultanée de la diffusion de surface et de volume a été étudié par Mullins et Shewmon⁷. Ils montrent que la largeur W du joint peut être mis en relation avec la largeur W_s de ce même joint creusé uniquement par la diffusion superficielle :

$$\alpha W - \frac{(\alpha W)^2}{2} + \frac{(\alpha W)^3}{3} - \ln(1 + \alpha W) = \frac{(\alpha W_s)^4}{4} \quad \text{Équation 31}$$

$$\text{où } \alpha = \frac{D_v}{2,4.D_s.\Omega^{1/3}} \text{ et } W_s = 4,6.(Bt)^{1/4}$$

En remplaçant α et W_s dans l'Equation 31, on obtient une équation transcendendale en D_s . Cette équation peut-être résolue par itération, on obtient D_s , sous réserve de connaître γ_s et D_v .

Cette façon de faire est satisfaisante lorsque la diffusion de surface est prédominante, car le terme exponentiel dans cette expression gaussienne, qui est égal à la courbure du sillon à l'origine, est calculé à partir du profil développé par diffusion de surface seulement. Ceci implique que la

contribution de la diffusion en volume sur le profil du sillon est petite par rapport à celle de la diffusion en surface.

Srinivasan et al.⁹ proposent alors une méthode pour obtenir D_s et D_v à la fois, sans procédure itérative :

Ils nomment p un paramètre adimensionnel mesurant l'importance relative des deux modes de transport de matière.

$$p = \frac{C'.t^{1/4}}{B^{3/4}} = \left[\frac{(C'.t)^{1/3}}{(B.t)^{1/4}} \right]^3 \quad \text{Équation 32}$$

avec $C' = k.C = \frac{D_v \gamma_s \Omega}{T}$, et avec B et C , les coefficients définis précédemment caractéristiques dans la théorie de Mullins de la diffusion en surface et en volume respectivement.

Quand p tend vers zéro, la diffusion superficielle est la seule opérante. Le profil d'un joint peut alors être décrit par l'Équation 33:

$$z(x,t) = m.(Bt)^{1/4} \left[Z_0(u) + \sum_{n=1}^{\infty} p^n . Z_n(u) \right] \quad \text{Équation 33}$$

$$\text{avec } u = \frac{x}{(Bt)^{1/4}}$$

Après calculs, on obtient une largeur de joint de grain W en fonction des coefficients B et C :

$$W(b,c,t) = \sum_{n=0}^6 C_n . c . b^n . t^{(n+1)/4} \quad \text{Équation 34}$$

$$\text{avec } b = k.C.B^{-3/4} \text{ et } c = B^{1/4}$$

En obtenant alors expérimentalement N courbes de W en fonction du temps à N températures différentes, on peut déterminer b et c en minimisant l'écart-type moyen :

$$m.s.d. = \frac{1}{N} \sum_i [W_i - W(c,b,t_i)]^2 \quad \text{Équation 35}$$

Finalement, des coefficients b et c , on remonte aux coefficients B et C puis aux coefficients de diffusion D_s et D_v .

1.5 Profils asymétriques

Pour des petits sillons (typiquement de l'ordre de 10 μm), la diffusion de surface est le mécanisme responsable du grossissement du sillon. Le modèle de Mullins contient de sérieuses simplifications. Notamment, l'angle dièdre ψ ($= 2.\theta$) formé à la base d'un sillon est constant au cours de la

prolongation des temps de recuit et sa valeur est déterminée par une simple équation de Young (Equation 2). Le sillon a de faibles pentes (ce qui implique $\gamma_g/2\gamma_s \ll 1$). De plus, la surface libre est considérée isotrope, la seule force motrice de la diffusion de surface est le gradient de surface. C'est l'hypothèse la plus forte dans la théorie de Mullins.

1.5.1 Anisotropie de l'énergie de surface

Si il y a anisotropie des surfaces, le profil du joint de grain décrit par Mullins est fortement affecté. Il peut devenir très asymétrique au cours du temps et surtout, dans la plupart des cas, il présente des facettes plates et singulières dans la région basse du sillon :

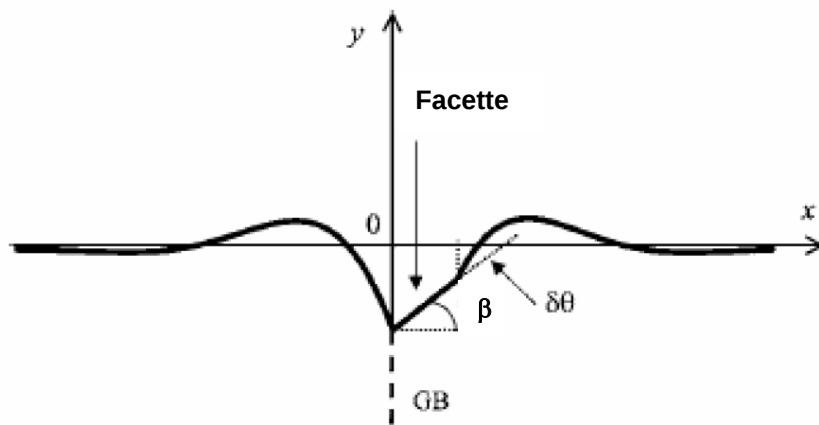


Figure 5 : Représentation schématique du profil d'un joint de grain présentant une facette

Plusieurs études ont été menées afin de comprendre et de quantifier la différence entre l'évolution des profils des joints de grain obtenue dans le cas isotropique et anisotropique. Ce sont les plans de basses énergies qui seront préférentiellement exposés pour donner lieu à la formation d'une facette. La présence d'une facette provoque une réduction très nette du gravage du joint de grain.

Klinger et Rabkin¹⁰ ont montré que la courbure de la surface est alors difficilement mesurable quand une facette commence à se former. Ils ont proposé un modèle prenant en compte la présence d'une facette et calculé plusieurs profils de joints de grains facettés pour divers ratios énergie de surface γ_s / énergie de joint de grain γ_g et diverses inclinaisons de facettes : le cas (a) correspond à une facette dont la pente est plus faible que la pente de la surface dite non singulière (contenant la facette), le cas (b) correspond à une surface non singulière de pente négative et le cas (c) correspond à une surface non singulière de pente positive mais plus faible que la pente de la facette.

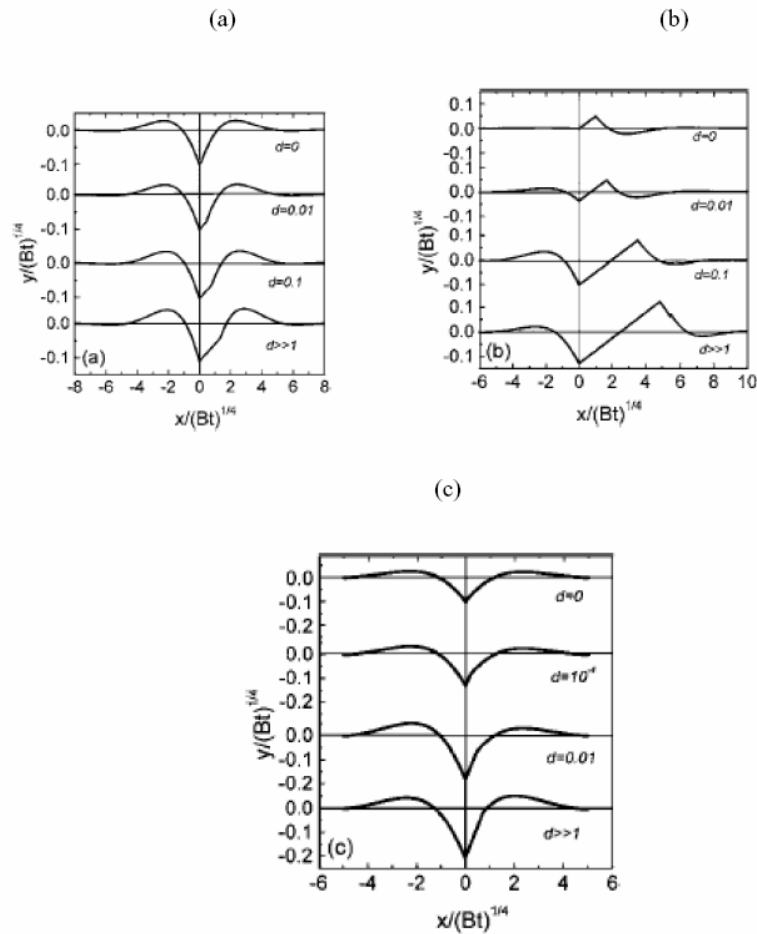


Figure 6 : Profils calculés de joints de grains facettés (où $d = D_{ss}/D_s$ où D_s : coefficient de diffusion de surface et D_{ss} : coefficient de diffusion de surface de la facette) ; (a) $\gamma_g = 0,45\gamma_s$ et $\beta = 3^\circ$; (b) $\gamma_g = 0,3\gamma_s$ et $\beta = 3^\circ$; (c) $\gamma_g = 0,45\gamma_s$ et $\beta = 15^\circ$

Ils remarquent que dans le cas où l'anisotropie est grande, la formation de facette est favorisée lorsque l'inclinaison de la surface singulière (non facettée) est faible. Un critère de sélection énergétique est suggéré : un joint de grain non facetté se développe toujours préférentiellement à un joint de grain de type (a), cependant, un joint de grain de type (b) ou (c) peut être énergétiquement plus favorable qu'un joint de grain non facetté, ceci dépend du degré d'anisotropie et de la surface singulière.

Sachenko et al.¹¹ ont également regardé divers possibilités de « facettage », et ils observent que pour des facettes de type (c), le profil du joint est effectivement asymétrique et que le gravage du joint est très lent, ce qui indique une diffusion plus lente que celle décrite par Mullins. Ils suggèrent que le coefficient de diffusion d'une surface facettée ainsi est négligeable face à celui d'une surface singulière.

Xin et Wong¹² montrèrent que quand l'angle β (angle complémentaire de θ) est bien inférieur à l'angle σ (angle entre la normale de la facette formée et de la direction z , cf. figure ci-dessous), alors il n'y a pas formation de facettes malgré une énergie de surface anisotrope, le profil du joint de grain est alors similaire à celui obtenu dans un cas où l'énergie de surface est isotrope, cependant la vitesse de gravage est réduite par un facteur qui dépend du degré d'anisotropie et qui induit donc des erreurs sur

l'évaluation des coefficients de diffusion par la théorie de Mullins. Le modèle isotropique surestime dans ce cas le coefficient de diffusion calculé. Xin et Wong propose alors d'appliquer un facteur correctif à D_s pour prendre en compte l'anisotropie de surface.

Par contre, lorsque l'angle β augmente, une, deux voire trois facettes peuvent apparaître.

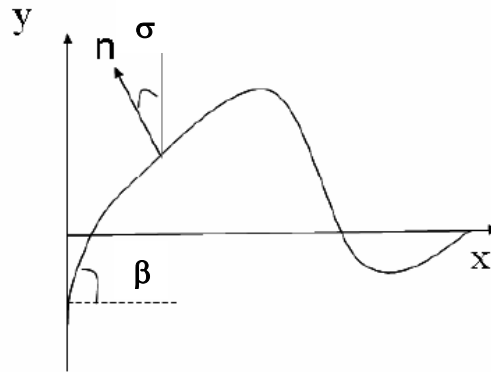


Figure 7 : Profil de joint de grain modélisé par Zhang et Wong¹²

1.5.2 Joint de grain vertical

Un autre facteur que l'anisotropie de l'énergie de surface peut donner lieu à des profils asymétriques. Quand un joint de grain vertical se termine sur une surface libre horizontale, le sillon se creuse avec le temps mais le joint de grain ne se déplace pas. Cependant, un joint de grain est rarement perpendiculaire à la surface libre ; dans la plupart des cas, il est donc incliné. Alors, le gravage du joint de grain est accompagné de la migration de celui-ci, comme il est représenté sur la figure ci-dessous :

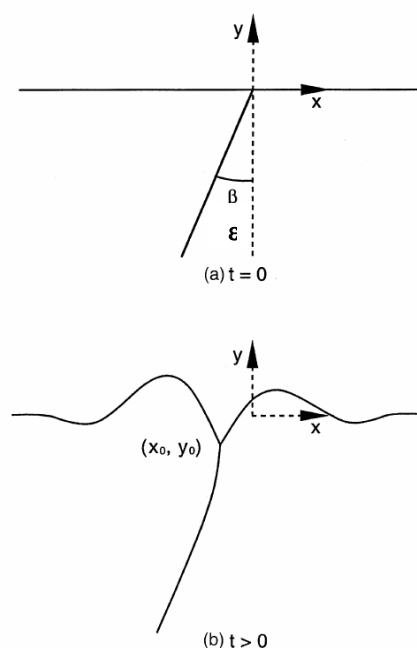


Figure 8 : Représentation d'un joint de grain incliné au temps $t=0$ (a) et $t>0$ (b), la base du joint de grain se situe alors en $(x_0 ; y_0)$

Au temps $t > 0$, le sillon se forme au point de triple de la surface. En même temps, le joint de grain étant incliné, il migre pour réduire son énergie de surface. La combinaison de ces deux phénomènes est peu étudiée en détails.

Mullins¹³ a développé analytiquement l'évolution d'un profil de joint de grain migrant à une vitesse constante. Il en retire que si l'inclinaison du joint ε est inférieure à $\beta/12$ (β angle complémentaire de θ), le joint de grain ne migre pas.

Zhang et Wong¹⁴ ont développé un modèle prenant en compte une diffusion de surface opérante et une inclinaison initiale $\varepsilon \ll 1$ du joint de grain (conduisant à une migration de celui-ci pas forcément constante). Ils distinguent alors deux régimes dans l'évolution des sillons : un premier régime, très court, où le profil du joint de grain reste symétrique et suit la loi en temps définie par Mullins ($t^{1/4}$), puis un second où il tend à devenir asymétrique avec une évolution en $t^{1/2}$. Cependant, si $\varepsilon < \beta/12$, l'évolution du joint reste en $t^{1/4}$.

Yang¹⁵ a également mené une étude numérique pour considérer, dans le cas d'une diffusion en volume, l'effet supplémentaire de la migration du joint de grain. Il prend en compte le fait que la vitesse de migration peut être non constante. Il montre qu'alors, le joint de grain se développe asymétriquement au cours du temps et que cette asymétrie est d'autant plus marquée que la vitesse de migration est importante.

I.6 Les méthodes d'étude de la diffusion superficielle

Une étude de diffusion superficielle consiste le plus souvent à déterminer le coefficient de diffusion D_s et par là accéder aux énergies de formation et de migration du défaut responsable de la diffusion. De nombreuses expériences ont permis de mettre en évidence la mobilité des atomes et des molécules sur les surfaces cristallines.

La microscopie à émission de champ est utilisée depuis plus de 10 ans, c'est la technique la plus commune pour étudier la diffusion superficielle. D'autres méthodes comme l'utilisation de radiotraceurs ou de la topographie peuvent également être employées. Mais la technique la plus performante aujourd'hui est la microscopie à force atomique.

Selon la méthode utilisée et le phénomène observé, l'information obtenue diffère :

- Radiotraceurs $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s \cdot \delta$
- Microscopie à émission de champ $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s \cdot \delta$
- Microscopie à force atomique $\rightarrow \gamma_s \cdot D_s$

Remarquons donc que D_s n'est jamais obtenu seul, quelle que soit la méthode (γ_s : énergie de surface, δ : épaisseur de la zone de diffusion). Pour éviter de prendre en compte l'épaisseur de la zone de diffusion qui est difficilement mesurable, il semble donc que la microscopie à force atomique soit la méthode la plus confortable. De plus, elle combine la possibilité de scanner de relative large surface avec une résolution atomique dans la direction verticale. Cela permet de déterminer θ , W et d avec une très bonne précision, non atteinte par les autres techniques.

I.7 Diffusion dans les zircons

Les mécanismes de frittage sont fonctions du composé, de l'arrangement, de la température, de la pression et de la phase de frittage.

Les différents types de diffusion :

Les mécanismes de frittage étant thermiquement activés, la température de traitement thermique est un facteur très important.

Les mécanismes de frittage en volume ont une énergie d'activation plus importante que les mécanismes en surface ou aux joints de grains. La diffusion des défauts en volume est donc peu souvent le mécanisme prépondérant sauf dans le cas de matériaux contenant beaucoup de lacunes. A haute température de frittage, i.e. pour un rapport température de frittage / température de fusion proche de 1, ce mécanisme peut par contre être prépondérant après l'arrêt des mécanismes de surface par modification de la surface.

La température de fusion de la zircone pure comme de la zircone stabilisée est de l'ordre de 2700°C. Les températures mises en jeu dans notre étude (1100 à 1400°C) sont donc relativement faibles comme températures de frittage avec un rapport température de frittage / température de fusion entre 0,5 et 0,6. A basse température de frittage, les mécanismes de faible énergie d'activation, donc les mécanismes de surface, seront favorisés.

La diffusion en surface est en effet généralement le mécanisme de début de frittage, du fait de sa faible énergie d'activation par rapport aux autres mécanismes. Ce mécanisme intervient aussi en collaboration avec la diffusion aux joints de grains, pour réorganiser la matière provenant des joints de grains arrivant aux ponts.

Le mécanisme d'évaporation/condensation est très dépendant de la température car la pression de vapeur saturante est très sensible à la température. La cinétique de ce mécanisme est lente et il possède une grande énergie d'activation car il demande deux transformations d'état. Le gaz environnant les grains est très important car il peut modifier considérablement la pression de vapeur saturante¹⁶. Une atmosphère favorable à l'évaporation et une poudre très fine présentant une très grande surface libre sont des facteurs favorisant ce mécanisme. Un indice de la présence de ce mécanisme est la diminution de la masse qui indique une perte de matière suite à l'évaporation.

Le frittage des barrières thermiques :

Le frittage peut modifier les propriétés thermophysiques des dépôts barrières thermiques.

La phase de frittage est un indicateur de l'évolution et de l'avancée du frittage : évolution de la porosité, croissance des grains et vitesse de frittage.

Comme présenté dans le chapitre II, trois stades de frittage correspondant à trois évolutions de la microstructure peuvent être définis :

- stade initial : création des ponts entre les colonnes,
- stade intermédiaire : création d'un réseau de pores aux joints de grains et transformation de la forme des grains,
- stade final : fermeture du réseau de pore, croissance des grains et densification.

Les dépôts céramiques pour barrières thermiques ne sont pas constitués de poudres mais de colonnes, de structure cylindrique, de hauteur l'épaisseur du dépôt. La surface libre est donc très réduite par rapport à une céramique pulvérulente. Les mécanismes de surface devraient donc être très réduits.

Nous avons donc actions de deux effets contraires, l'un limitant les mécanismes de surface (une structure cylindrique) par rapport aux mécanismes en volume, l'autre favorisant les mécanismes de surface (un rapport température de frittage / température de fusion faible).

Le frittage des dépôts:

Les résultats expérimentaux de plusieurs auteurs^{17,18,19} montrent des transformations structurales après maintien des dépôts de zircons yttriés à des températures comprises entre 1100°C et 1500°C :

- Frittage des barbules dès les basses températures (1100 ou 1200°C) ;
- Modification des surfaces des colonnes (lissage des têtes de colonnes) et création des ponts avec croissance des joints de grains ;
- Frittage des colonnes par un mécanisme avec retrait (faïençage des dépôts) ;
- Densification des colonnes.

Le frittage des barbules (les barbules s'associent et forment des lignes de pores au bord des colonnes formant le dépôt) dès les basses températures (dès 1100 ou 1200°C) est possible à cause de la forte courbure au niveau des barbules et des contacts barbules-colonnes et de la faible taille des espaces entre barbules. Ce frittage est amorcé par la diffusion en surface mais la diffusion aux joints de grains peut intervenir dès la formation des contacts entre barbules, son coefficient de diffusion à 1100°C étant supérieur à celui de la diffusion de surface pour la zircone.

Le lissage des têtes de colonnes implique une diffusion de surface. La création des ponts entre colonnes, par le mécanisme d'instabilité de Rayleigh et/ou par la sphéroïdisation des pointes, nécessite également une diffusion en surface. La diffusion aux joints de grains peut intervenir une fois les ponts entre colonnes apparus.

Le faïençage des dépôts implique un frittage par un mécanisme avec retrait. La diffusion aux joints de grains étant beaucoup plus importante que la diffusion en volume, il est supposé que le mécanisme avec retrait responsable du faïençage est la diffusion aux joints de grains.

La densification des colonnes est possible par diffusion en volume et reste limité par rapport aux autres mécanismes. La coalescence des petits pores intracolonnaires pour former des gros pores intracolonnaires est due à ce mécanisme de diffusion en volume.

Le scénario de la phase initiale du frittage des barbules/colonnes pourrait être décrit ainsi :

- Création des ponts entre colonnes par diffusion de surface, pas de diffusion aux joints de grains puisqu'il n'y a pas de ponts entre les barbules/colonnes ;
- Croissance des ponts par diffusion aux joints de grains et diffusion de surface, et lissage des têtes de colonnes par diffusion de surface ;
- Limitation de la diffusion de surface due à l'augmentation des rayons de courbure ;
- Limitation de la diffusion aux joints de grains due à l'augmentation de l'énergie des joints de grains (taille, ségrégation...) ce qui stoppe la croissance des ponts.

Le frittage beaucoup plus rapide des barbules peut être expliqué par leur faible taille et la forte courbure de leur extrémité qui favorise la diffusion de surface, donc la création des ponts, et la croissance des ponts entre barbules, donc la transformation des pores interbarbules.

La diffusion de surface de la zircone yttriée :

Beaucoup de données concernant la diffusion du système zircone yttriée sont publiées dans la littérature. Les valeurs des coefficients de diffusion et des énergies d'activation sont résumées dans le tableau suivant :

Matériau	T°(°C)	Ion	Diffusion en volume		Diffusion aux joints de grains		Diffusion en surface		Ref
			$D_v = D_{0v} \cdot \exp(-E_{av} / RT)$		$\delta D_{gb} = D_{0gb} \cdot \exp(-E_{agb} / RT)$		$D_s = D_{0s} \cdot \exp(-E_{as} / RT)$		
			$D_{0v} (cm^2/s)$	$E_{av} (kJ/mol)$	$D_{0gb} (cm^3/s)$	$E_{agb} (kJ/mol)$	$D_{0s} (cm^3/s)$	$E_{as} (kJ/mol)$	
2,8Y - PSZ	700-1200	O ²⁻	1,55.10 ⁻⁰²	120	-	-	-	-	20
9,5Y-FSZ	290-1100	O ²⁻	0,1.10 ⁻⁰²	86	-	-	-	-	21
3Y-PSZ	900-1050	Zr ⁴⁺	-	-	-	-	165	531	22
3Y-PSZ	1150-1750	Zr ⁴⁺	1,2.10 ⁺⁰⁴	610	29	506	-	-	23
8Y-PSZ	1150-1750	Zr ⁴⁺	22.10 ⁻⁰²	460	1,5.10 ⁻⁰⁶	309	-	-	23
9,5Y-FSZ	1200-1500	Zr ⁴⁺	9,3.10 ⁻⁰²	461	-	-	-	-	20
16Y - FSZ	1500-2100	Zr ⁴⁺	3,1.10 ⁻⁰²	391	1,5.10 ⁻⁰⁶	309			24
9,5Y-FSZ	1200-1500	Y ³⁺	24,8.10 ⁻⁰²	462	-	-			20
16Y - FSZ	1500-2100	Y ³⁺	27.10 ⁻⁰²	423	1,2.10 ⁻⁰⁶	293			24

Tableau 2 : Coefficients de diffusion dans la zircone (avec PSZ : zircone partiellement stabilisée, FSZ : zircone cubique complètement stabilisée, le nombre indique le % molaire en yttrine)

Il est souvent dit dans la littérature que la diffusion de surface est le mécanisme de transport de matière dominant dans la zircone à basse température. Akash et Mayo²² l'ont par exemple montré dans le cas de zircone partiellement stabilisée (le transport des ions Zr⁴⁺ au niveau des cols formés entre deux grains de poudres sphériques a été observé entre 870 et 1050°C). Des observations au microscope électronique en transmission à 890°C ont également montré que la diffusion de surface était le phénomène prépondérant pour la disparition des pores entre des grains nanocristallins de poudres de zircons (Rankin et al.²⁵).

D'après Standard et al.²⁶, la diffusion du zirconium est la plus lente et contrôle le frittage. Cependant, d'après l'ensemble de ces données, les vitesses de diffusion de l'yttrium sont très proches (en effet, les cations sont sur le même réseau, ils ont donc des coefficients de diffusion voisins) donc un contrôle du frittage par les ions zirconium n'est pas si évident.

Le frittage est contrôlé par le mécanisme présentant la diffusion la plus rapide pour l'élément contrôlant le frittage, ici donc les cations. Nous pouvons alors voir, qu'entre 1000 et 1500°C, le frittage est effectivement contrôlé par la diffusion en surface comme exposé plus haut.

En fait, la théorie de Mullins est fondée sur une approximation où l'on considère simplement les molécules composant le système étudié et non les cations et les anions. En conséquence, le coefficient de diffusion de surface calculé par cette méthode est seulement une moyenne indicative de la cinétique de la diffusion de surface dans le système considéré dans lequel les différents éléments diffusent simultanément. Il n'en reste pas moins que l'espèce limitante est la plus lente.

Le tableau suivant regroupe deux résultats récents concernant l'étude par gravage thermique de la diffusion de surface à 1200°C de la zircone yttrée :

Matériau	Type de diffusion	D_s à 1200°C en $m^2.s^{-1}$	Méthode	Références
7YSZ (t') Dépôt EBPVD	surface	$1,9.10^{-16}$ (W) $5,7.10^{-16}$ (d)	Gravage thermique joints de grains	Gandhi et Levi (2005) ²⁷
ZrO ₂ -14,8%YO _{1.5} Bicristal cubique	surface	$2,7.10^{-16}$ (d)	Gravage thermique Joints de grains	Nassirou et Heuer (2004) ²⁸

Tableau 3 : Coefficients de diffusion de surface de la zircone yttrée obtenue par différentes méthodes de gravage thermique (obtenus à partir de la mesure de W, la largeur du sillon ou de d, la hauteur du sillon)

Dans la mesure du possible, nous comparerons donc nos résultats avec ces derniers, obtenus également par la théorie de Mullins et représentant donc un coefficient de diffusion de surface moyen.

II Mise en place d'un suivi de joints de grain par AFM / EBSD

Nous avons donc mis en place le gravage thermique de joints de grains à l'aide d'un microscope à force atomique pour obtenir les coefficients de diffusion de surface de nos matériaux denses. Les différentes étapes du suivi des joints de grains avec le temps de recuit appliqué sont décrites dans la figure suivante :

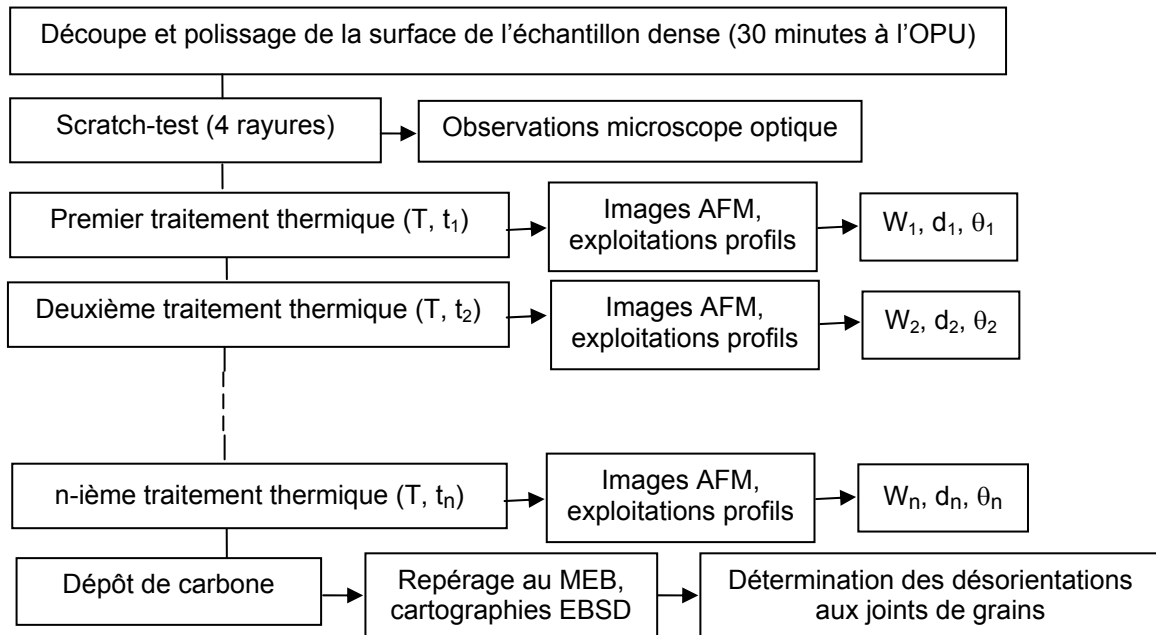


Figure 9 : Les différentes étapes du suivi de l'évolution d'un joint de grain par gravage thermique

Après le dernier traitement thermique, nous obtenons l'évolution des profils des joints de grains en fonction du temps ($W(t)$ ou $d(t)$). De cette évolution, nous pouvons connaître le type de diffusion opérante et calculer ensuite le coefficient de diffusion associé en utilisant la théorie de Mullins. Pour utiliser cette théorie, certaines hypothèses doivent être respectées, et notamment, l'énergie de surface doit être isotrope. Pour vérifier cette hypothèse, nous effectuons des cartographies EBSD pour obtenir les désorientations aux joints de grains.

Dans une première partie, les deux techniques, AFM et EBSD, sont présentées. C'est à partir de contraintes liées à ces techniques que nous avons défini les différentes étapes du suivi de joint de grain.

Puis, dans les parties suivantes, les différentes étapes sont présentées en détails.

II.1 Généralités sur l'AFM et l'EBSD

II.1.1 AFM

La microscopie à force atomique²⁹ (AFM) est l'une de ces nouvelles microscopies dites de proximité, ou encore à champ proche, basées sur l'interaction entre une pointe-sonde et la surface de l'échantillon. Sa mise au point a suivi celle du microscope à effet tunnel et ses performances relatives à l'imagerie de la topographie des surfaces sont très similaires à celles de ce dernier. Toutefois, comme le vecteur de l'information est non plus le courant tunnel mais une force, l'AFM est capable de

faire des images de surfaces isolantes, ce qui constitue un très gros avantage. Le grand intérêt de ce microscope est également lié au fait que c'est une sonde d'analyse locale qui permet d'obtenir des images tridimensionnelles de la topographie des surfaces avec une très haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre le nm. L'AFM permet de mesurer ou d'imager des forces électromagnétiques entre surfaces sur une échelle de longueur de 10^{-10} à 10^{-7} m. Quelques unes des forces les plus communément mesurées incluent les forces de van der Waals, les forces répulsives, les forces électrostatiques et magnétiques, les forces adhésives et les forces de friction.

II.1.1.1 Le principe de l'AFM :

Dans cette partie, nous rappelons les fondements et principes du microscope à force atomique. Sa fonction première est l'imagerie topographique tridimensionnelle de surface avec une très haute résolution spatiale et verticale, pouvant atteindre la résolution atomique. Il peut être considéré comme un profilomètre ou un rugosimètre à l'échelle nanométrique. Cette microscopie à champ proche utilise une pointe, la sonde, qui balaye la surface de l'échantillon, à une distance de quelques angströms, sous un asservissement contrôlé par des céramiques piézo-électriques. Le principe de fonctionnement est basé sur le principe du balayage et de la rétroaction de cette pointe au-dessus de la surface à observer. La pointe est montée à l'extrémité d'un microlevier (cantilever en anglais) très flexible et de faible masse. Plusieurs types de forces s'exercent entre la pointe et les atomes de la surface. Pour obtenir une image tridimensionnelle de la surface du matériau à observer, l'échantillon est déplacé sous la pointe à l'aide de trois céramiques piézo-électriques ou par un tube cylindrique piézo-électrique dont les contractions et les dilatations assurent son déplacement dans les trois directions de l'espace. La force d'interaction pointe-surface variant de place en place, on observe une déviation de la pointe. Celle-ci, via la déflexion du microlevier, est mesurée à l'aide d'un système de détection. La détection est obtenue par la déflexion d'un faisceau laser sur le dessus du microlevier. Le faisceau est émis par une diode laser (puissance 1 mW). Il est focalisé sur le dessus du microlevier et réfléchi vers un photodétecteur à deux quadrants (ou quatre si l'on veut détecter les mouvements de torsion du microlevier) permettant de mesurer les variations d'intensités liées au déplacement en z du microlevier.

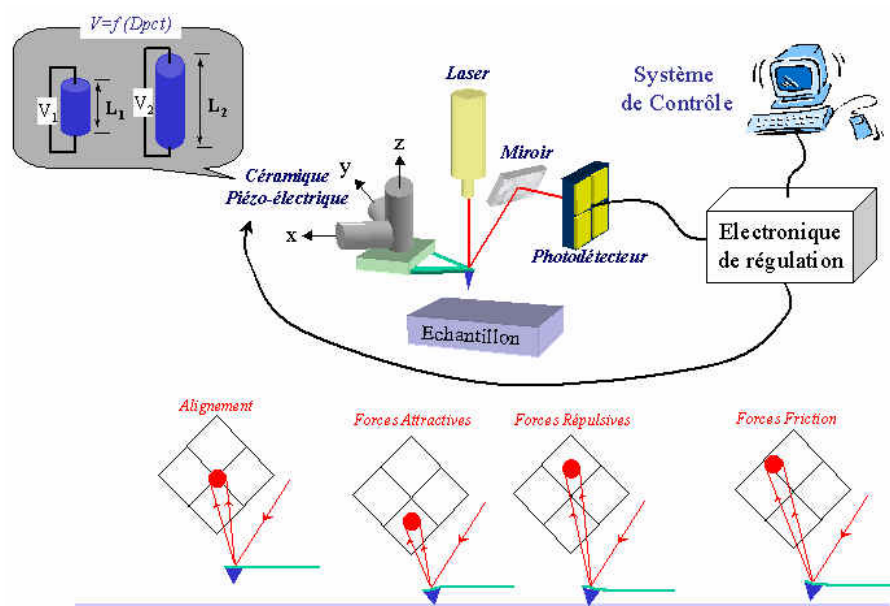


Figure 10 : Représentation schématique du principe de l'AFM

II.1.1.2 Microlevier et pointe

Le microlevier fait office de ressort dont la forme est soit rectangulaire soit en « V » (**Figure 11**). Pour son bon fonctionnement, il doit remplir les conditions suivantes³⁰ :

- sa constante de raideur k doit être assez petite pour qu'une faible interaction entre la pointe et l'échantillon puisse être détectée
- sa fréquence de résonance ω_0 doit être élevée pour minimiser la sensibilité aux vibrations extérieures

Actuellement, les microleviers du commerce sont fabriqués en nitrure de silicium, en silicium pur ou en oxyde de silicium par des techniques de photolithographie. Ils ont des constantes de raideur dans le domaine 0,1-1 N/m et des fréquence de résonance entre 10 et 100 kHz.

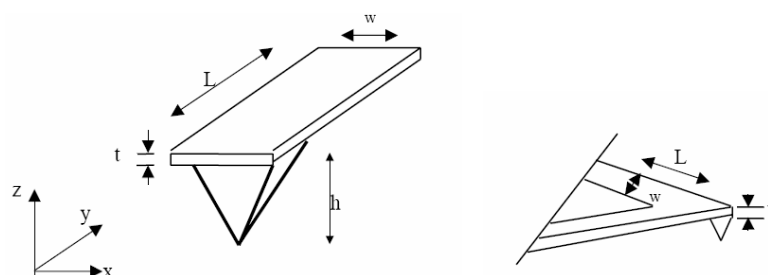


Figure 11 : Microleviers de longueur L , de largeur W et d'épaisseur t ; à gauche un microlevier rectangulaire et à droite un microlevier en forme de « V »

Le microlevier porte à son extrémité une pointe très fine dont la qualité est extrêmement importante pour la résolution. Initialement, la pointe était constituée d'un petit diamant collé à l'extrémité du bras de levier. Actuellement, la pointe est fabriquée en même temps que le microlevier. Les pointes les plus répandues sont en Si_3N_4 . Elles ont une forme pyramidale avec une extrémité en forme de calotte sphérique. On trouve également des pointes de forme conique en SiO_2 . La forme conique permet d'avoir des pointes plus fines³¹.

Pour sonder nos échantillons, nous avons utilisé une pointe en Si_3N_4 , de forme pyramidale (de rayon de courbure 20 nm et d'angle de cône 25°), portée par un microlevier rectangulaire ($k = 42 \text{ N/m}$, $\omega_0 = 320 \text{ kHz}$, $L = 125 \text{ }\mu\text{m}$ et $W = 30 \text{ }\mu\text{m}$). Nous avons également fait des essais avec des pointes plus fines de forme conique (de rayon de courbure 10 nm et d'angle de cône 15°) afin d'évaluer l'erreur éventuellement commise sur nos images. Ceux-ci ont montré que les pointes de forme pyramidale que nous possédons apportent une résolution suffisante pour obtenir les profils de joints de grains de nos matériaux.

II.1.1.3 Modes de fonctionnement

Comme nous l'avons déjà dit, les forces d'interactions entre la pointe et la surface sont diverses et les modes de fonctionnement de l'AFM en dépendent. Nous nous limiterons à deux classes de forces d'interaction : l'attraction due aux forces de Van der Waals et la répulsion entre nuages électroniques. A partir de ces deux types d'interactions ont été développés deux types de microscope à force atomique : le microscope à force atomique « résonnant » et le microscope à force atomique « répulsif »³².

Mode contact :

Quand la pointe et l'échantillon sont en contact, la force d'interaction est responsable de la déflexion du microlevier de façon quasi-statique selon la loi de Hooke $F=kd$, déflexion qui est directement mesurée. La plupart des images topographiques sont obtenues dans ce mode de fonctionnement, généralement lorsque l'interaction est gouvernée majoritairement par les forces répulsives. Deux façons principales d'obtenir des images sont utilisées :

- Mode force constante : c'est le mode le plus utilisé. Les conditions de force constantes sont obtenues en maintenant la position du microlevier immobile grâce à un circuit d'asservissement agissant sur la tension de la céramique piézo-électrique. La topographie de la surface est ainsi obtenue de façon précise puisque les variations de la tension du tube piézo-électrique sont directement proportionnelles aux variations de hauteur de la surface.
- Mode hauteur constante : dans ce mode, on cherche à garder constante la position en z de la céramique en balayant la surface de l'échantillon suivant un plan donné. Le contraste dans l'image est alors obtenu à partir des variations d'intensité mesurées entre les deux quadrants du photodétecteur puisque, pour suivre le profil de la surface, le microlevier est contraint de se déplacer suivant l'axe z. Ce mode est principalement utilisé pour balayer des échantillons peu rugueux, par exemple pour obtenir la résolution atomique. Le passage du mode force constante au mode hauteur constante s'effectue simplement en agissant sur l'électronique en diminuant la vitesse de réaction de l'asservissement.
- Mode « tapping » : dans ce mode, la pointe oscille à la fréquence de résonance du microlevier mais elle entre en contact de façon discontinue avec la surface en la « tapottant ». La majeure partie du temps, la pointe ne touche pas la surface et dans ce cas, le passage d'un point à un autre s'effectue sans qu'il y ait d'effet de torsion du microlevier. L'effet de friction disparaît et il est alors possible d'étudier les échantillons mous en évitant leur détérioration causée par le frottement de la pointe.

Mode non contact :

En éloignant la pointe de l'échantillon jusqu'à une distance de 10 à 100 nm, seules les forces de plus longue portée attractives de Van der Waals peuvent être mesurées. Ces forces étant beaucoup plus faibles que les forces répulsives, la méthode de détection est différente. Au lieu de mesurer la déflexion quasi-statique du microlevier, celui-ci subit une oscillation forcée à sa fréquence de résonance à l'aide d'un petit élément piézo-électrique sur lequel il est fixé.

Il semble que le mode non contact est la façon la plus fiable d'obtenir la résolution atomique car dans ce cas la force d'interaction est réduite. C'est pour cela que nos images ont été réalisées en mode non contact (profondeur de joints de grains minimale ~ 30 nm).

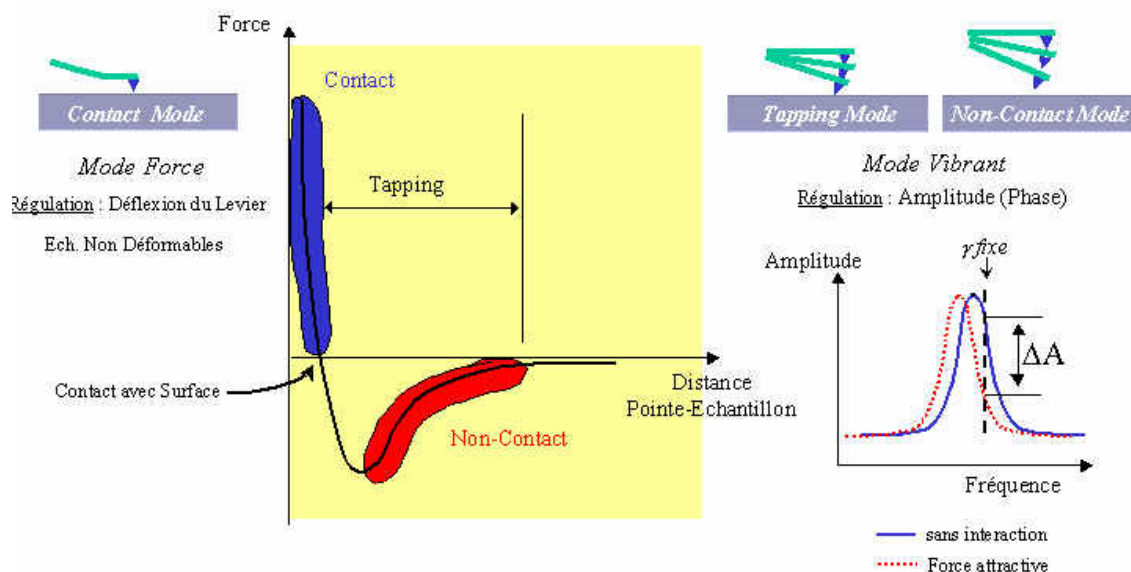


Figure 12 : Les différents modes d'imagerie AFM

II.1.1.4 Résolution

Avant d'effectuer des images AFM sur nos propres matériaux, nous avons effectué un calibrage de la pointe utilisée en x, y et z à l'aide d'une grille étalon en oxyde de silicium. Il s'agit d'une série de marches séparées les unes des autres d'une distance de $1,5 \mu\text{m}$ et de hauteur variant de 20 à 540 nm.

S'intéresser à la topographie d'une surface amène immédiatement à discuter de la résolution latérale mais également verticale puisque la pointe essaye de suivre le profil de la surface. Le profil obtenu dépendra de la forme macroscopique de la pointe, celle-ci ayant une dimension finie. La **Figure 13** montre par exemple que le bord d'une marche apparaîtra émoussé à cause de la dimension finie de la pointe qui ne sera pas capable de sonder le pied de la marche. De même, la pointe ne pourra pénétrer à l'intérieur d'une fente ou d'un trou plus étroit que sa taille³³.

Définir la résolution latérale obtenue par AFM quand on observe une surface rugueuse est pratiquement impossible, car la résolution latérale va être liée à la hauteur des aspérités surfaciques (la résolution pourra dépasser quelques dizaines de nm selon la géométrie de la pointe utilisée). Dans notre cas, pour des échantillons très peu rugueux, la résolution pourra être de l'ordre du rayon de contact de la pointe, c'est-à-dire de quelques nm.

La résolution verticale est de 0,01 nm.

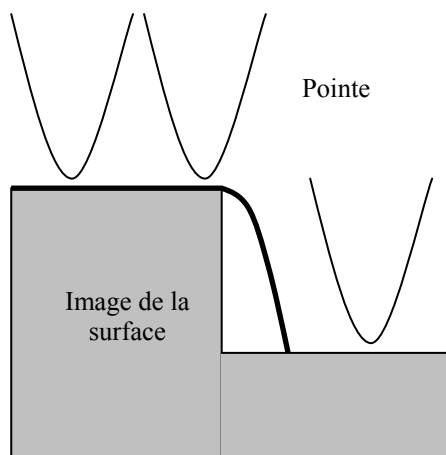


Figure 13 : Déplacement d'une pointe le long d'une marche

Pour obtenir la résolution atomique, la stabilité en z de la pointe par rapport à la surface doit être de l'ordre du picomètre. La sensibilité du système de détection dépend du bruit électronique du photodétecteur. En pratique, ce sont généralement les vibrations mécaniques engendrées par l'environnement (vibrations du sol et acoustiques) qui limitent le plus la résolution.

II.1.1.5 Notre utilisation

Le microscope à force atomique est actuellement la technique la plus précise pour mesurer la topographie de surfaces. Cependant, il faut tenir compte des erreurs sur les profils mesurés induites essentiellement par deux facteurs : la réponse non linéaire des piézoélectriques et les dimensions finies de la pointe. Ces erreurs dépendent des paramètres choisis pour effectuer l'image (vitesse d'acquisition de l'image, direction de déplacement de la pointe...). La courbure et les dimensions de la pointe choisie peuvent induire une erreur notamment pour reproduire le fond d'un joint de grain. Comme expliqué plus haut, différentes pointes ont été testées afin de minimiser les erreurs sur les profils obtenus. Les erreurs de mesures dues à la réponse non linéaire des piézoélectriques sont estimées lors du calibrage du microscope à l'aide d'une grille étalon. Il a été observé que les erreurs de mesures des dimensions latérales et verticales sont négligeables.

Notre microscope à force atomique est un Accurex II de TopoMetrix Corporation. La taille maximale des images que l'on peut avoir est $100\text{ }\mu\text{m}$ (en x) sur $100\text{ }\mu\text{m}$ (en y) sur $10\text{ }\mu\text{m}$ (en z). Il possède une table de déplacement selon x et y permettant de retrouver une position (x ; y) sur l'échantillon à 50 nm près. Cependant, un déplacement rotatif n'est pas permis. Pour repérer exactement une zone sur l'échantillon, nous avons donc effectué un repère à l'aide d'un scratch-test (cf. partie suivante).



Figure 14 : Microscope à force atomique Accurex II

Nous avons effectué toutes les images en mode non contact (façon la plus fiable d'obtenir la résolution atomique), avec toujours le même direction de déplacement de la pointe et nous avons réalisé essentiellement des images de taille $x = 100, 50, 20, 10$, et $5 \mu\text{m}^2$ avec une vitesse d'acquisition égale à $x/2 \mu\text{m/s}$ relativement faible pour minimiser les erreurs.

La résolution ainsi obtenue sur une image de $10 \times 10 \mu\text{m}$ par exemple (1 point tous les 10 nm), est de l'ordre de 11-12 nm (l'erreur maximale étant le long de la diagonale).

II.1.2 EBSD

L'analyse EBSD³⁴ (Electron Back Scattering Diffraction) est une méthode d'analyse cristallographique locale (qui concerne une fraction de μm) reposant sur l'exploitation des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés. Classiquement, elle est mise en œuvre dans un MEB, mais elle commence à se développer aussi dans le MET.

Voici les principales applications de l'EBSD :

- analyse de phase : étude des diagrammes de diffraction électronique
- cartographie : étude de l'orientation cristalline des constituants de l'échantillon, de leur morphologie et éventuellement de leurs propriétés chimiques (couplage avec l'EDS).

II.1.2.1 Principe de la formation des diagrammes EBSD

Sous l'effet des interactions élastiques et inélastiques avec les atomes de la cible, les électrons incidents sont diffusés et ralentis dans celle-ci. Une fraction des électrons incidents est rétrodiffusée hors de la cible, cette fraction étant d'autant plus importante que le nombre atomique de la cible est élevé et que l'angle d'inclinaison est grand. Avant de ressortir de l'échantillon, une certaine famille de plans cristallins, ce qui donne lieu aux diagrammes EBSD. La « poire de diffusion » des électrons au voisinage de la surface d'un échantillon cristallin se comporte comme une source plus ou moins isotrope d'électrons internes à l'échantillon. Peuvent subir la diffraction de Bragg sur une famille donnée de plans cristallins les électrons sous un angle θ tel que :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Équation 36}$$

où λ est la longueur d'onde associée aux électrons, n l'ordre de diffraction et d la distance inter-réticulaire de la famille de plans considérée. Pour λ et d fixés, la diffraction s'effectue donc suivant deux cônes. Les cônes de diffraction correspondant à des électrons de haute énergie sont fortement ouverts et leur intersection avec l'écran placé face à l'échantillon donne lieu à deux lignes qui apparaissent presque droites et qui délimitent une bande. Les bandes observées sont donc simplement la trace sur l'écran des plans diffractants. La largeur de bandes varie approximativement comme θ , c'est-à-dire, à λ constant, comme l'inverse de la distance inter-réticulaire. Autrement dit, les bandes de diffraction sont d'autant plus étroites et aisément détectables qu'elles correspondent à des plans de bas indices. L'inclinaison de 70° de l'échantillon est une configuration qui permet d'observer des bandes de diffraction nettes (les électrons qui diffractent sont caractérisés par une longueur d'onde bien définie et non sur une large distribution de longueurs d'onde).

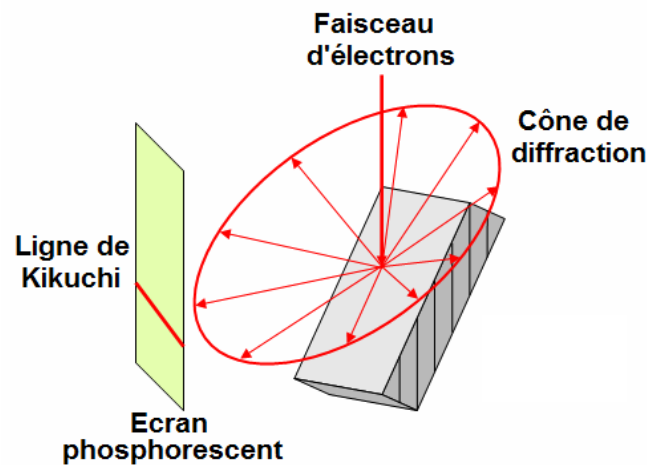


Figure 15 : Principe de l'EBSD

II.1.2.2 Principaux éléments matériels

- Un faisceau focalisé d'électrons d'énergie suffisante (15 à 30 keV) du au manque de sensibilité à faible énergie du détecteur EBSD, et transportant un courant beaucoup plus fort qu'en microscopie à balayage traditionnelle (typiquement 10^{-9} A au lieu de 10^{-11} A) pour produire un signal exploitable sur le détecteur EBSD.
- Un échantillon cristallin ayant une surface plane convenablement préparée (mono ou polycristallin, mono ou multiphasé) en raison du caractère assez superficiel de l'analyse EBSD.
- Un détecteur EBSD spécifique, constitué principalement d'un écran fluorescent sur lequel les électrons rétrodiffusés forment des diagrammes, et d'une caméra à bas niveau de lumière (de type SIT, Silicon Intensified Tube, ou CCD, Coupled Charge Device) qui prend en temps réel l'image de ces diagrammes.

L'échantillon est fortement incliné par rapport à l'incidence normale. En pratique, l'inclinaison optimale est de 70° , ce qui correspond à un bon compromis entre l'obtention d'une émission maximale d'électrons rétrodiffusés et la nécessité de limiter les effets néfastes de la rugosité résiduelle de l'échantillon. Le détecteur fait face à l'échantillon de telle façon que son axe soit normal à l'axe

d'inclinaison de l'échantillon, cela permet d'obtenir un éclaircissement plus uniforme de l'écran et donc par suite une exploitation plus aisée de l'information. L'écran est placé assez près du point-source d'électrons rétrodiffusés pour qu'il intercepte un nombre suffisant de bandes de diffraction.

II.1.2.3 Préparation de l'échantillon

Celle-ci doit préserver la structure cristalline de l'échantillon au voisinage de la surface analysée, en éliminant le mieux possible les couches superficielles oxydées ou la contamination de surface, sans créer d'écrouissage superficiel ni de rugosité excessive. Dans le cas d'échantillons isolants, il est nécessaire d'évacuer les charges accumulées sous le faisceau électronique à l'aide d'une couche de métallisation qui doit être suffisamment fine pour qu'elle ne dégrade pas significativement les diagrammes de diffraction du matériau sous-jacent. La procédure de préparation doit commencer par un polissage mécanique très doux, progressif et prolongé sur des disques abrasifs rotatifs. Après passage sur les grades successifs de papiers abrasifs, la finition doit se terminer au gel de silice. Pour encore améliorer la qualité des diagrammes, on peut finir par un polissage électrolytique.

II.1.2.4 Indexation des diagrammes

Les logiciels EBSD actuels permettent une indexation automatique des diagrammes grâce à des algorithmes de détection des bandes. La gestion complètement informatisée de cette opération permet de l'aborder de façon statistique, c'est-à-dire qu'il est possible de déterminer l'orientation à partir de toutes les combinaisons de n bandes parmi N et ceci avec plusieurs hypothèses sur la structure cristalline, de telle sorte qu'il devienne possible d'analyser automatiquement un échantillon polyphasé à partir du moment où toutes les structures cristallines correspondantes ont été déclarées. La détection des bandes peut s'effectuer par différents algorithmes, mais c'est aujourd'hui la transformée de Hough qui apparaît comme l'approche la plus efficace. La transformée de Hough consiste à représenter une droite de l'espace (X, Y) par un point dans l'espace (ρ, θ) . A l'issue de cette transformation, les différentes bandes apparaissent comme un ensemble de points dans l'espace de Hough et on peut définir l'indice de qualité IQ du diagramme comme la somme des amplitudes des pics de l'espace de Hough.

II.1.2.5 Nature des résultats issus de l'analyse EBSD

L'information principale que fournit l'analyse EBSD est l'orientation cristalline locale associée à une structure cristalline qui peut, soit avoir été définie comme donnée du problème, soit avoir été déterminée automatiquement parmi les diverses structures possibles définies en entrée.

La façon la plus courante d'exprimer l'orientation d'un cristal par rapport à un repère fixe lié à l'échantillon est obtenue à l'aide des angles d'Euler.

II.1.2.6 Cartographie d'orientation

Selon les problèmes donnés, la cartographie d'orientation peut être pratiquée, soit par balayage du faisceau d'électron, soit par déplacement du mouvement-objet, ou soit par un mode mixte pour caractériser les grand champs.

Quel que soit le mode d'acquisition utilisé, le résultat final d'une cartographie est un fichier comportant autant d'enregistrements que de points analysés, et où chaque enregistrement contient principalement les coordonnées du point analysé, les angles d'Euler reflétant l'orientation locale, la nature de la phase détectée, ainsi que d'autres informations annexes telles que l'indice de qualité du diagramme, l'indice de confiance sur l'indexation...

Classiquement, on dispose de trois types de représentation des résultats :

- les cartographies sur lesquelles la luminance peut représenter différentes grandeurs comme la phase, l'indice de qualité, l'indice de confiance, l'orientation locale...
- les graphes de distribution qui permettent de représenter diverses grandeurs telles que la distribution des tailles de grains, la distribution des désorientations aux joints de grains...
- les figures de pôles (le plus souvent c'est une projection stéréographique) qui sont très utilisées pour représenter l'orientation cristalline globale d'un échantillon ou les diverses composantes de son orientation (texture).

Pour nos échantillons, nous avons cherché à obtenir des cartographies de grains de zones repérées en premier lieu par AFM. De ces cartographies, nous étudions la désorientation entre les grains. Comme exposé dans un paragraphe suivant, l'étude de la désorientation entre les grains apporte des informations sur l'anisotropie de l'énergie de surface.

II.2 Procédures expérimentales

II.2.1 *Préparation des échantillons*

Comme nous l'avons vu, la technique EBSD nécessite un polissage très fin des échantillons. L'AFM nécessite des échantillons plans à faces parallèles. Le polissage a donc été effectué à l'aide d'un porte échantillon adapté (double cylindre) et les étapes suivantes ont été appliquées à nos échantillons :

- polissage mécanique sur des disques abrasifs (polissage progressif : disques de 350 à 4000 durant quelques minutes)
- polissage sur des feutres à la pâte diamantée (6 puis 3 microns durant 10 minutes)
- polissage sur un feutre à l'OPU (gel de silice) pendant 30 minutes

Les échantillons sont ensuite soigneusement nettoyés (rinçage abondant à l'eau chaude savonneuse puis nettoyage aux ultra-sons dans l'éthanol) afin d'éviter toutes impuretés provenant du polissage sur la surface (particules de silice notamment).

II.2.2 *Repérage*

Pour repérer une zone particulière à la surface de nos échantillons, nous avons utilisé le scratch-test. Cette technique consiste à appliquer en une charge L normale sur l'échantillon grâce à un indenteur Rockwell C correspondant à un cône en diamant d'angle 120° et de $100\ \mu\text{m}$ de rayon de courbure au sommet. La vitesse de déplacement sur l'échantillon est de 1mm/s .

De façon à endommager le moins possible nos échantillons, nous avons appliqué une charge L de 10N , dans le cas des échantillons de zircone, et une charge L de 3N , dans le cas des échantillons de BMT.

La taille maximale des images effectuées par AFM est $100\ \mu\text{m}$ sur $100\ \mu\text{m}$. Pour repérer une zone, nous avons donc effectué 4 rayures de façon à former un carré de 150 à $200\ \mu\text{m}$ de côté. Il suffit ensuite de venir se placer au centre de ce carré avec la pointe AFM, l'image maximale formée se trouvant alors forcément dans le carré repéré et suffisamment loin des rayures (zones perturbées

spécifiées en rouge sur la Figure 16). La Figure 16 présente des micrographies optiques de rayures effectuées sur un échantillon de BMT et de zircon.

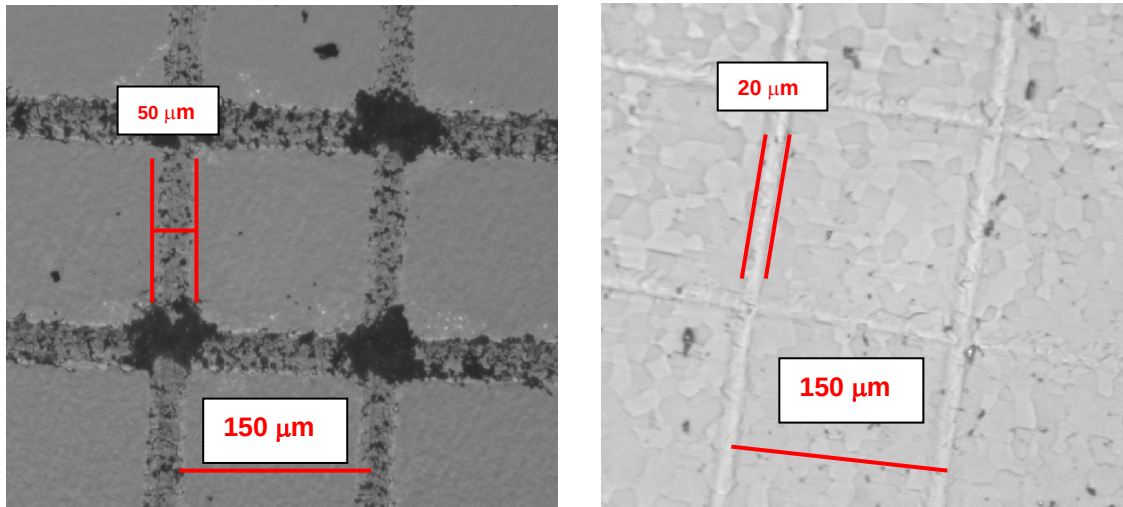


Figure 16 : Zones repérées par Scratch-test (microscope optique), à gauche dans le cas du BMT et à droite dans le cas de la zircon

II.2.3 Suivi

- L'échantillon subit ensuite son premier traitement thermique dans un four sous air à la température T pour un temps t_1 .
- Les rayures sont retrouvées par AFM. A l'intérieur des carrés, en premier lieu, des images de $100\text{ }\mu\text{m}$ sur $100\text{ }\mu\text{m}$ sont effectuées afin de repérer les zones les moins poreuses. Deux à trois joints triples sont sélectionnés et plusieurs images de 50 , 20 , 10 puis $5\text{ }\mu\text{m}$ sont effectuées afin de pouvoir obtenir et exploiter le profil de ces joints et de pouvoir ensuite les repérer au MEB.
- L'échantillon subit alors son deuxième traitement thermique à la même température T pour un temps t_2 tel que $t_2 \geq t_1$.
- Les joints de grains sélectionnés sont retrouvés par AFM et des images sont effectuées afin d'en retirer leurs profils.
- Ces deux dernières étapes sont répétées jusqu'au dernier traitement thermique.
- Avant le repérage final au MEB, une fine couche de carbone (de l'ordre de 30 nm) est déposée en surface de nos échantillons (pour éviter les phénomènes de charges).
- Les zones sélectionnées en AFM sont ensuite repérées au MEB. L'échantillon est dans un premier temps positionné à plat dans le MEB pour un repérage plus facile. Des images en électrons secondaires de grossissements $\times 50$ à $\times 2000$ sont effectuées.
- L'échantillon est alors incliné à 70° pour obtenir des cartographies EBSD des zones sélectionnées, le repérage de celles-ci se faisant plus facilement à l'aide des images faites juste avant.

II.3 Exploitation des cartographies EBSD

Pour pouvoir appliquer simplement la théorie de Mullins, il faut s'assurer que l'énergie de surface γ_s est isotrope. L'anisotropie de l'énergie superficielle se traduit par une asymétrie du profil du joint de grain et celui-ci ne peut plus être décrit par l'Equation 27 développée par Mullins.

La cinétique de gravage dépend de la nature de l'énergie des joints de grains comme de la cristallographie de surface.

Les zones repérées et imagées à l'AFM sont repérées également au MEB. Les profils des joints de grains obtenus par AFM permettent d'accéder à l'angle ψ . L'EBSD permet d'obtenir des cartographies des grains de ces mêmes zones. De ces cartographies, on obtient la désorientation entre chaque grain.

Dans le cas où l'on peut considérer γ_s comme isotrope, on a la relation d'Herring simplifiée :

$$\frac{\gamma_g}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\psi}{2}\right) \quad \text{Équation 37}$$

Alors, γ_s est indépendante de l'orientation.

D'après l'Équation 37, on pourra donc considérer γ_s isotrope si on observe un rapport $\frac{\gamma_g}{\gamma_s}$ constant avec la désorientation observée.

II.4 Exploitation des profils des joints de grains obtenus par AFM

Les images réalisées par AFM permettent d'obtenir les profils des joints de grains de nos matériaux au cours du temps. Pour chaque temps, on retire du profil les données telles que W , la largeur du joint (prise entre les deux sommets des bourrelets formés), d , la profondeur et l'angle d'ouverture ψ .

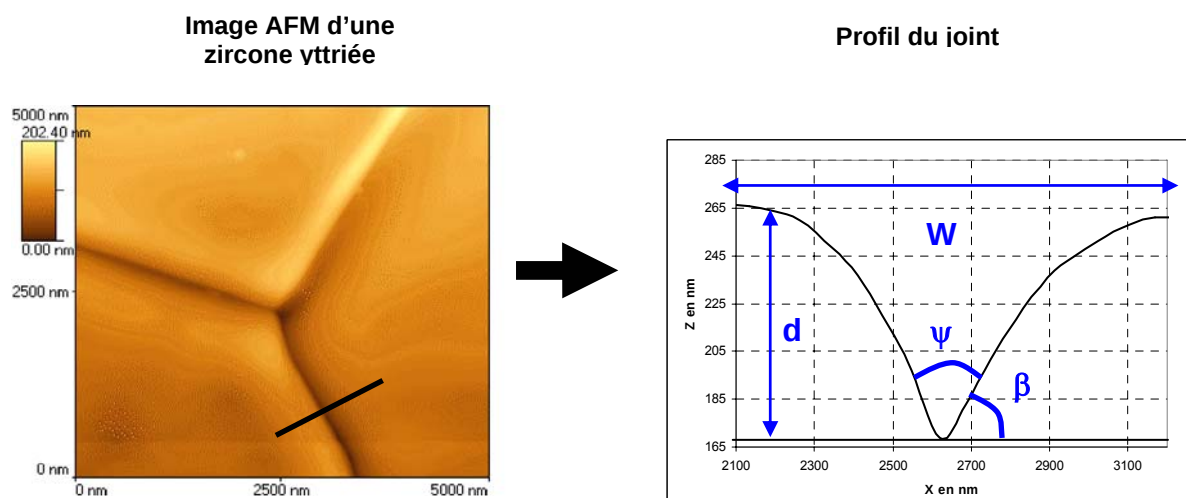


Figure 17 : Exemple d'un joint triple d'un échantillon de zircone yttrée traitée thermiquement 96h à 1250°C et du profil d'un joint de grain obtenu

En regardant l'évolution de $W(t)$ ou de $d(t)$ et en utilisant les équations de Mullins, on obtient le coefficient de diffusion. Auparavant, il faut s'assurer que toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont respectées, notamment :

- La perte de matière par évaporation est négligeable : pour cela, nous nous plaçons à une température $T \leq 0,5.T_f$.

- La tension superficielle est isotrope (le coefficient de diffusion superficielle ainsi que l'énergie superficielle sont supposés indépendants de l'orientation) : pour cela, nous effectuons des cartographies des désorientations par EBSD.
- La courbure est faible (β petit): pour cela nous mesurons l'angle d'ouverture ψ .

On peut alors utiliser l'équation obtenue par Mullins : $W = K.(Bt)^{1/n}$. En traçant $\log W$ en fonction de $\log t$ et en déterminant la pente, on obtient une valeur du coefficient n . Selon la valeur de n , on peut dire quel type de diffusion est prépondérant :

<i>n</i>	<i>Diffusion</i>
1/4	Surface
1/3	Volume
1/3	Evaporation-condensation (sous atmosphère)

Si par exemple n est de l'ordre de $1/4$, alors la diffusion superficielle est prépondérante et on peut obtenir le coefficient de diffusion de surface D_s :

$$D_s = \frac{W^4 . k . T}{(4,6)^4 . n_s . \gamma_s . \Omega^2 . t}$$

Si n est de l'ordre de $1/3$, alors la diffusion en volume est prépondérante et on peut obtenir le coefficient de diffusion en volume D_v :

$$D_v = \frac{W^3 . k . T}{(5)^3 . \gamma_s . \Omega . t}$$

Nous avons donc appliqué différents traitements thermiques (1100, 1200 et 1400°C) à nos échantillons denses de zircons complètement stabilisés à l'yttrine et de BMT et regardé l'évolution de la largeur W d'un joint de grain au cours du temps afin de déterminer le type de diffusion agissant ainsi que le coefficient qui lui est associé.

La prochaine partie expose les résultats concernant la zircone yttrée. Généralement, nous avons exposé le suivi complet d'un joint de grain et présenté ensuite les résultats moyennés sur l'ensemble des joints de grain étudiés.

Il en est fait de même pour la perovskite BMT dont les résultats sont exposés dans la partie suivante.

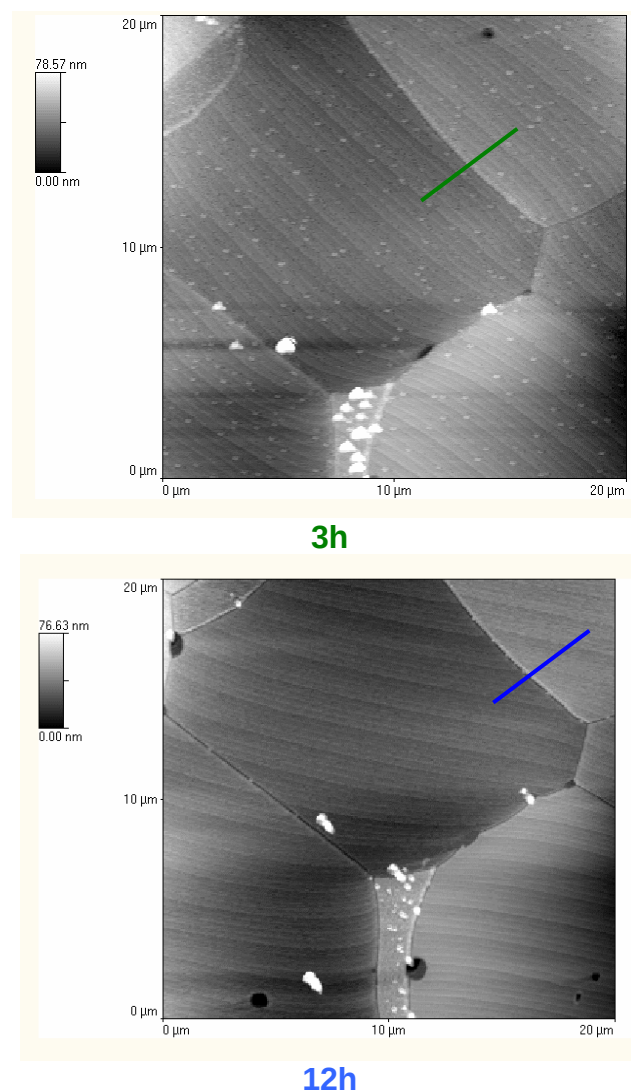
III Résultats sur la zircone yttrée

III.1 Traitements thermiques à 1100°C

Des échantillons denses de zircone complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités à 1100°C, successivement 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. Après le premier traitement thermique de 3h à 1100°C, des images AFM de plusieurs zones contenant de 3 à 8 joints de grains ont été effectuées. Ces zones, repérées par les gravures réalisées par scratch-test, sont ensuite retrouvées aux temps suivants. Des images AFM de ces zones ainsi que les profils des joints de grains contenus dans ces zones sont obtenus à chaque temps.

III.1.1 *Exemple du suivi d'un joint de grain*

Dans cette partie, nous vous présentons l'exemple du suivi à 1100°C d'un joint de grain de zircone yttrée. La **Figure 18** présente les images AFM d'une zone repérée obtenues au bout de 3, 12 et 48h. Elle présente également les profils d'un joint de grain en particulier pour ces trois temps de traitement thermique.



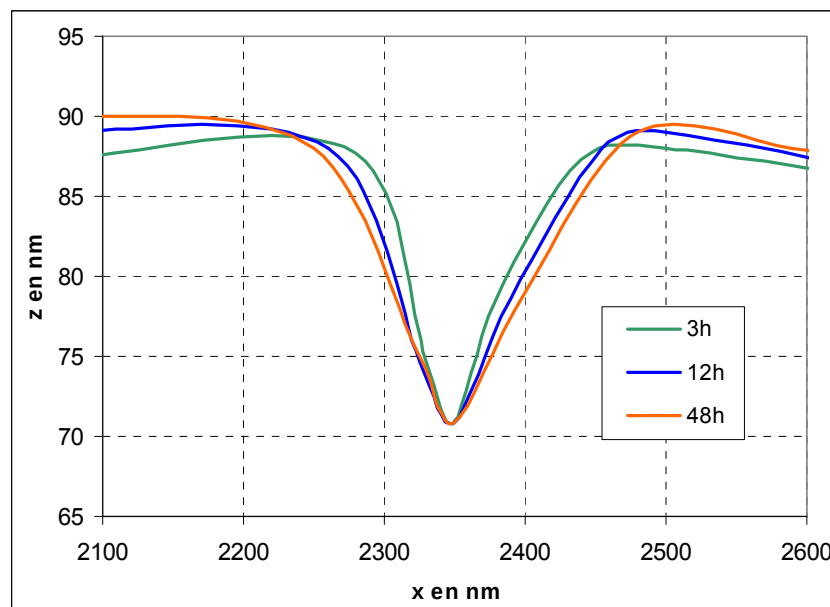
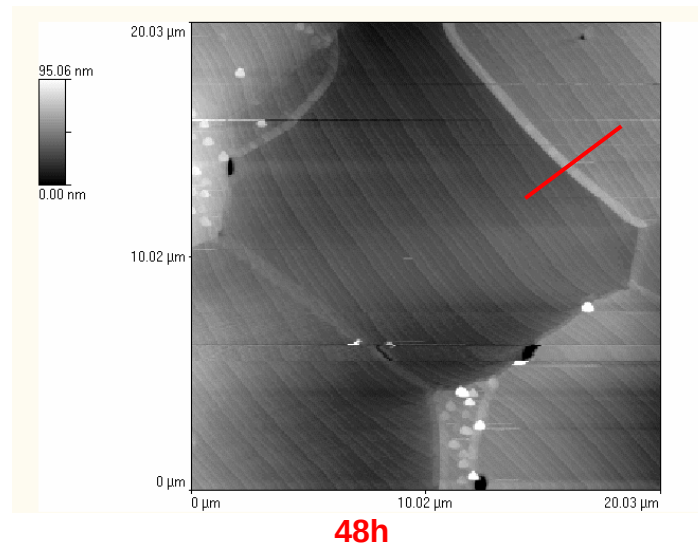


Figure 18 : Images AFM de YFSZ traité à 1100°C pendant 3, 12 et 48h et profil d'un joint de grain à chaque temps

L'évolution de la largeur et de la profondeur du joint est très faible à cette température. Nous obtenons des profils de joints de grains symétriques et non facettés.

Nous reviendrons en détails dans le paragraphe suivant sur la validité de toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins, mais considérons ici que celles-ci sont respectées. Nous appliquons donc cette théorie pour connaître le type de diffusion agissant. Pour cela, nous cherchons à tracer la loi :

$W = K.(Bt)^{1/n}$. La **Figure 19** présente le résultat obtenu pour le joint de grain présenté ci-dessus :

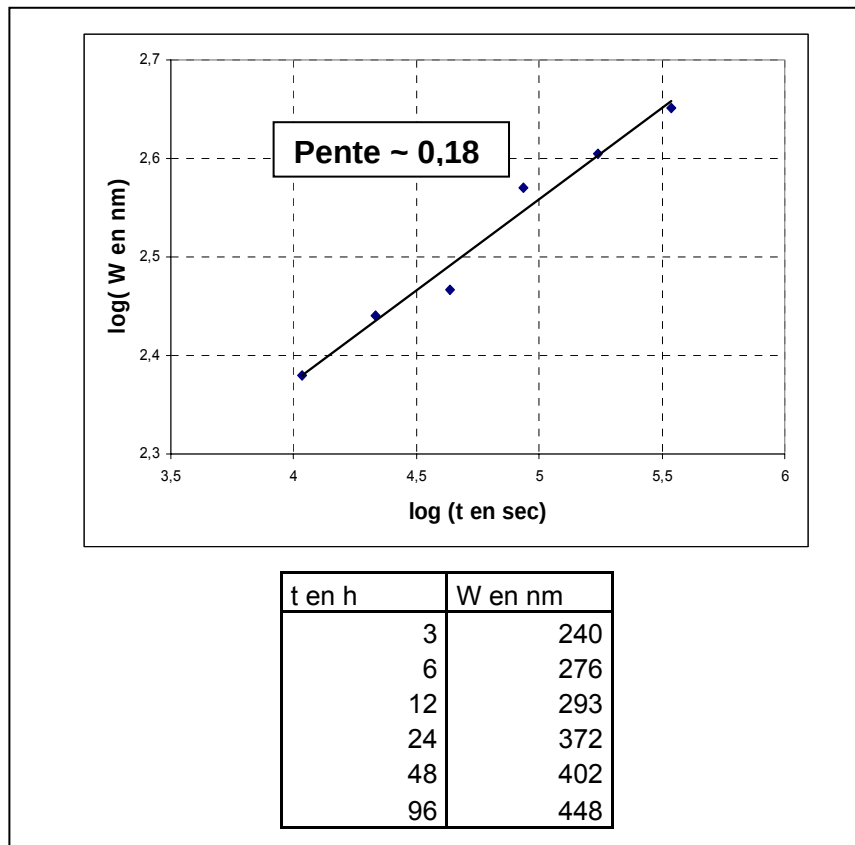


Figure 19 : Evolution de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps après un traitement thermique à 1100°C d'un échantillon de YFSZ

Pour ce joint de grain en particulier, nous obtenons une pente de l'ordre de 0.18 (± 0.05 , car la mesure de W est obtenue à ± 50 nm), ce qui indiquerait, dans la théorie de Mullins, plutôt l'action de la diffusion de surface.

III.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain.

Avant d'en présenter les résultats, revenons sur les hypothèses liées à la théorie de Mullins, et regardons si elles sont vérifiées sur l'ensemble des joints de grains étudiés:

- Les angles d'ouverture (angles dièdres ψ) mesurés (**Figure 20**) sont de l'ordre de 130° , ce qui indique une courbure faible (β de l'ordre de 25° et donc $\tan \beta < 1$) :

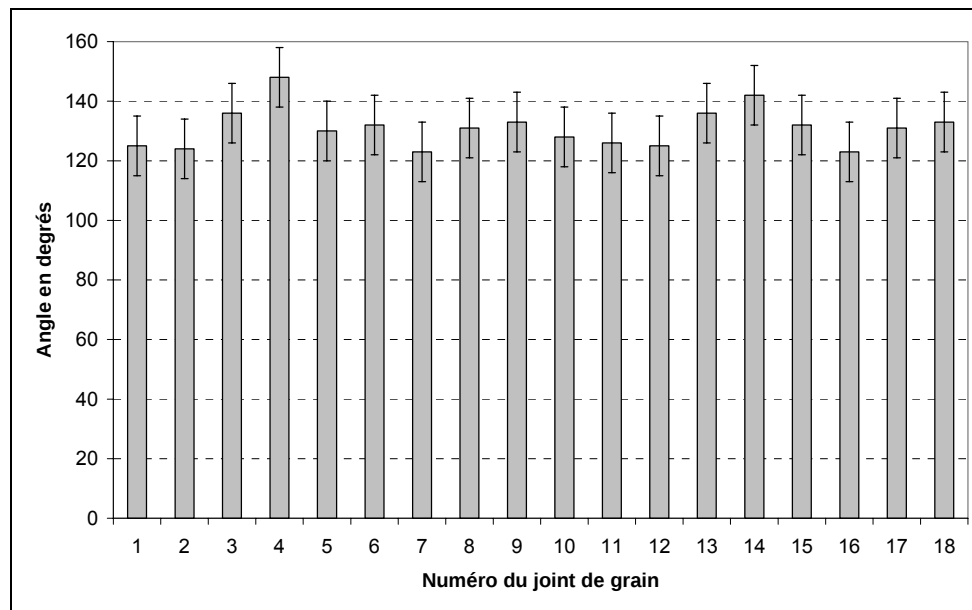


Figure 20 : Angles d'ouverture ψ mesurés sur 18 joints de grains de YFSZ traités thermiquement 96h à 1100°C

- L'identification des tensions superficielles aux énergies libres suppose l'existence d'une configuration d'équilibre du sillon de gravage thermique à la température du traitement thermique. Afin de s'assurer que l'état d'équilibre est atteint, nous avons pour un même joint de grain regardé l'évolution de son angle d'ouverture au cours du temps. Aucune variation de cet angle ψ avec la prolongation du traitement thermique de gravage n'a été relevée pour chacun des joints étudiés (comme on peut le voir sur la **Figure 18** par exemple).
- Enfin, il reste à vérifier que l'énergie de surface est isotrope. Après le dernier traitement thermique, nous effectuons par EBSD une cartographie des désorientations des joints de grain observés en AFM. La **Figure 21** présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et exposée dans le paragraphe précédent. Elle présente la distribution des angles de désorientation entre deux grains, chaque couleur correspondant à une gamme d'angle. Les angles d'ouverture de chacun de ces joints de grains ont été par ailleurs mesurés à l'aide des profils obtenus en AFM ; ils sont tous de l'ordre de 130° (à $\pm 10^\circ$ près). Quelque soit la désorientation aux joints de grain mesurée, nous avons donc un angle d'ouverture des joints constant. L'énergie de surface est indépendante de l'orientation entre les grains. Ceci se confirme par l'allure des profils obtenus, puisqu'ils sont tous quasi-symétriques et ne présentent pas de facettes caractéristiques de l'anisotropie de l'énergie de surface.
- La faible asymétrie observée sur certains des profils est donc attribuée au fait que le joint de grain ne doit pas être exactement perpendiculaire à la surface. Pour vérifier la perpendicularité du joint de grain par rapport à la surface, il aurait fallu entreprendre d'observer plusieurs coupes successives de l'échantillon, travail trop ambitieux dans le cadre de ces travaux. Nous n'avons donc, pour effectuer les moyennes, conservé que les joints de grain ayant un profil symétrique, afin de se placer dans le cas de joints de grain perpendiculaires à la surface.

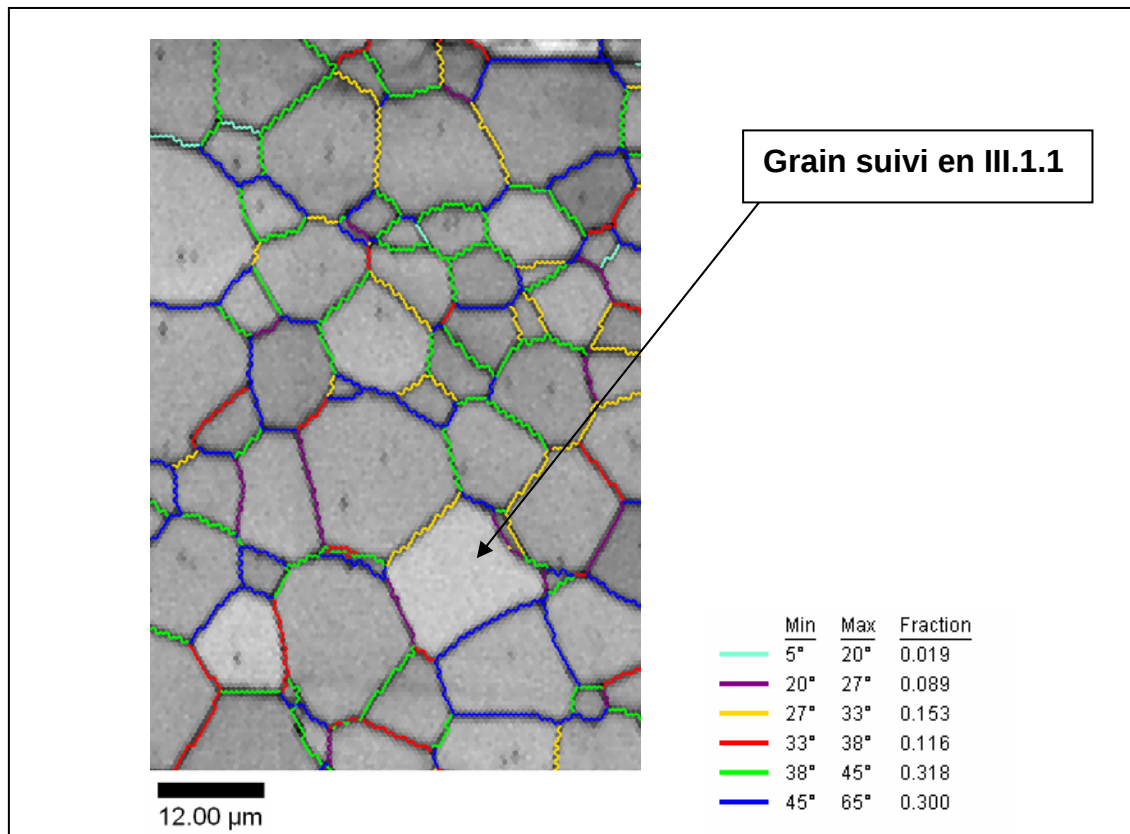


Figure 21 : Cartographie EBSD de YFSZ après 96h à 1100°C et fraction de joints de grain en fonction de la gamme dans laquelle l'angle de désorientation est compris

En moyenne, en regardant l'évolution de la largeur W des joints de grain étudiés en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l'ordre de $0.20 (\pm 0.05)$. Ce résultat indique, dans la théorie de Mullins, plutôt l'action de la diffusion en surface. Si nous comparons le profil théorique, pour une diffusion en surface opérant seule, obtenu par Mullins et les profils de nos joints de grain, l'accord est effectivement relativement bon. Nous observons la même évolution de la largeur W du joint de grain. La figure ci-dessous présente par exemple le demi-profil normalisé du joint de grain présenté dans la partie précédente comparé au profil théorique obtenu par la théorie de Mullins :

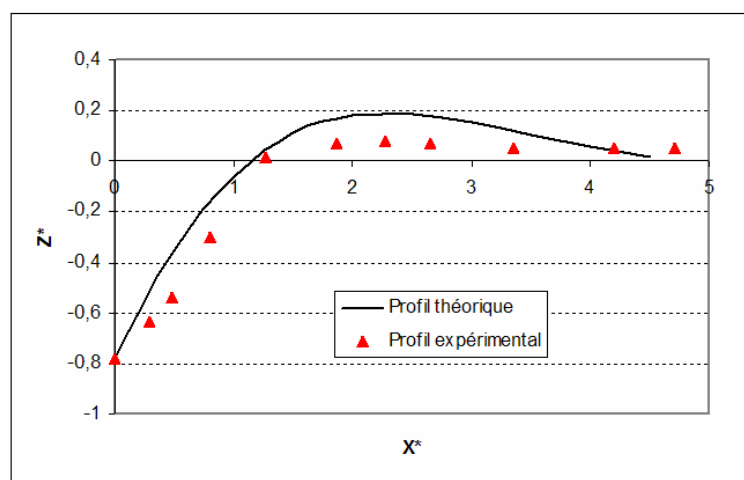


Figure 22 : Comparaison d'un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins pour une diffusion en surface (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4})$)

Nous admettons donc que le gravage des joints de grain s'effectue bien par diffusion en surface et le coefficient de diffusion de surface est alors obtenu par l'équation suivante :

$$D_s = \frac{W^4 \cdot k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t}$$

où, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $T = 1100^\circ\text{C} = 1373\text{K}$, Ω = volume atomique = $3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule, n_s = nombre d'atomes par unité d'aire = $\Omega^{-2/3} = 7,58 \cdot 10^{18}$ m⁻², γ_s = énergie de surface²⁷ = 1,3 J/m².

Le volume atomique Ω pour la zircone complètement stabilisée à l'yttrine est calculé ainsi:

D'après Scott³⁵, pour une fraction molaire x en $\text{YO}_{1,5}$ comprise entre 0,12 et 0,33, le paramètre de maille en nm vaut : $a = 0,5115 + 0,016 \cdot x$. Dans notre cas, x vaut 14,8 %, et ainsi a vaut 0,5139 nm. Comme il y a 4 motifs ZrO_2 par maille, nous déduisons que le volume d'un motif est : $\Omega = a^3 / 4 = 3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule.

L'incertitude sur le coefficient de diffusion de surface est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_s = 4 \cdot \frac{k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $1 \cdot 10^{-16}$ m²/s à $\pm 2 \cdot 10^{-16}$ m²/s près. L'incertitude est assez élevée. En effet, l'incertitude sur la largeur W d'un joint de grain est élevée (du fait que W est prise entre les deux maximums formés par les bourrelets du joint de grain, et que ces maximums sont situés de manière assez subjective).

III.2 Traitements thermiques à 1200°C

Des échantillons de zircone complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités thermiquement à 1200°C, successivement, 24, 48 puis 96h. Plusieurs zones ont été repérées et une trentaine de joints de grain ont été étudiés.

Pour chaque joint de grain considéré, à nouveau, les hypothèses de Mullins sont respectées :

- Les profils des joints de grain sont symétriques,
- Les angles d'ouverture sont de l'ordre de 130°, donc les courbures sont faibles, et ils sont constants au cours du temps, donc les joints de grain sont à l'équilibre.
- Les angles d'ouverture sont indépendants des angles de désorientations (résultats obtenus par EBSD).

Le calcul du coefficient de diffusion et des incertitudes ont été effectués de la même façon que dans la partie précédente (moyenne sur une trentaine de joints de grains).

La **Figure 23** présente un exemple de zone imagée en AFM ainsi que les résultats obtenus sur cette zone (pentes de la loi $w = f(t)$ et coefficients de diffusion de surface) :

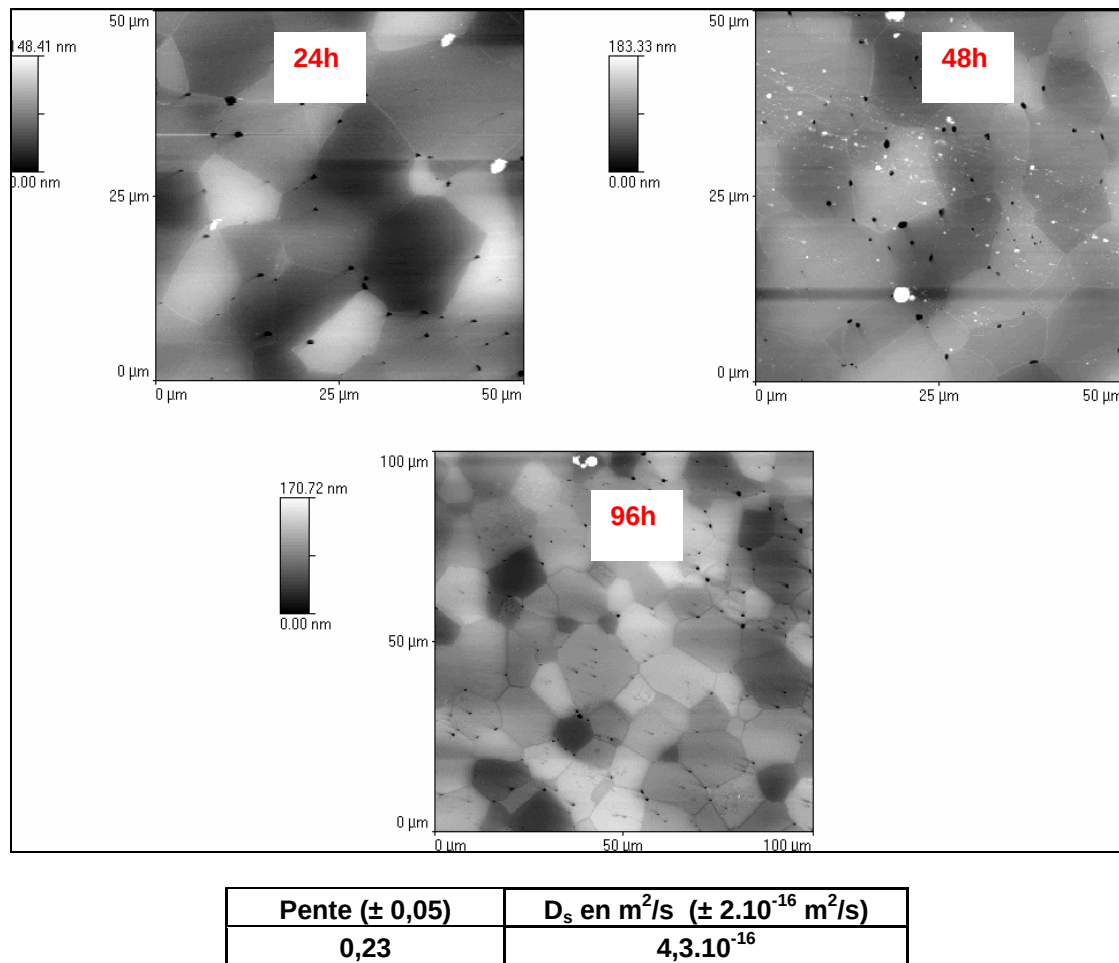


Figure 23 : Images AFM d'un échantillon de YFSZ après 24h, 48h et 96h à 1200°C

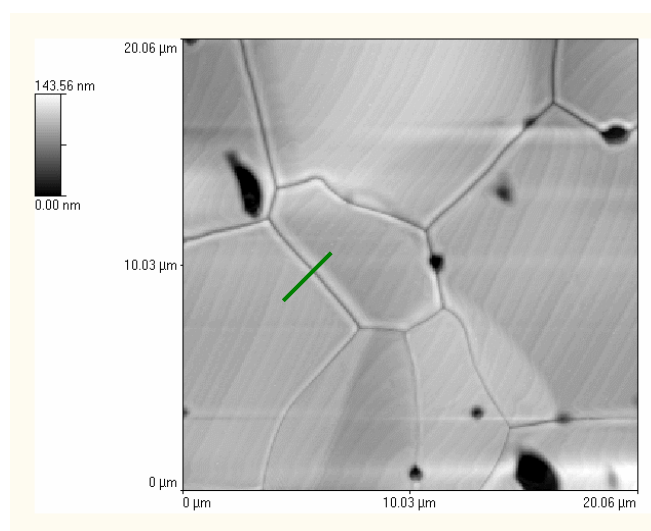
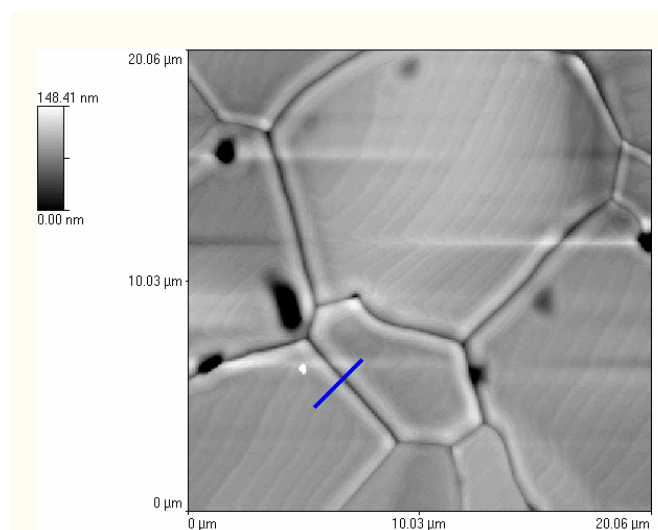
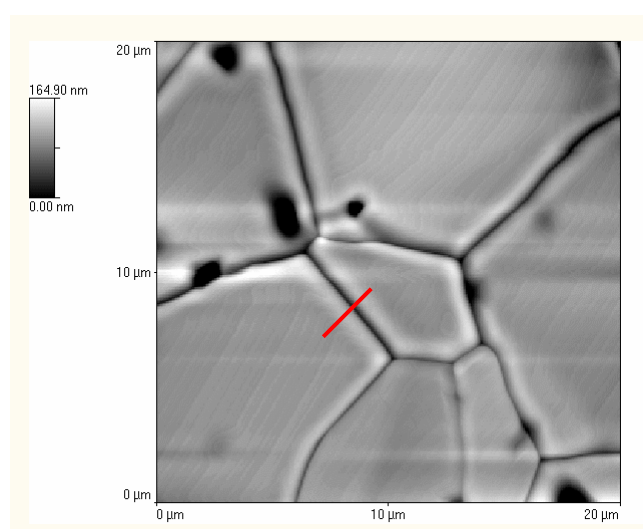
En moyenne, les pentes obtenues sont de l'ordre de 0.25 (± 0.05), et de nouveau, nous déduisons que la diffusion en surface est le phénomène opérant. Nous obtenons un coefficient de diffusion de surface moyen de l'ordre de $5.10^{-16} m^2/s$ à $\pm 2.10^{-16} m^2/s$.

III.3 Traitements thermiques à 1400°C

Des échantillons denses de zircone complètement stabilisée à l'yttrine ont été traités thermiquement à 1400°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. De la même manière que dans les parties précédentes, les profils de joints de grains repérés ont été obtenus aux différents temps afin d'obtenir la loi $w = f(t)$.

III.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain

Dans cette partie, nous vous présentons l'exemple du suivi à 1400°C d'un joint de grain en particulier de zircone yttrée. La Figure 24 présente les images AFM d'un joint de grain repéré traité 6, 24 et 96h ainsi que les profils correspondants de ce joint à ces trois temps.

**6h****24h****96h**

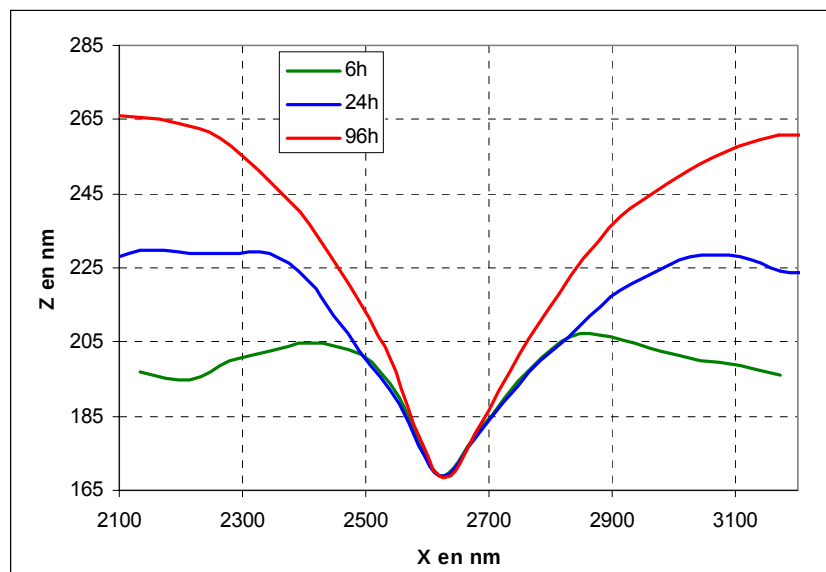


Figure 24 : Images AFM de YFSZ traité à 1400°C pendant 6, 24 et 96h et profils d'un joint de grain à chaque temps

Il est à noter que les stries régulières observées sur les images AFM sont dues à des vibrations de la pointe dues à des bruits extérieurs.

De nouveau, à cette température nous obtenons des profils de joint de grain quasi-symétriques. Par contre, leurs évolutions au cours du temps est beaucoup plus importante qu'à 1100°C.

Pour connaître le type de diffusion agissant, nous cherchons à tracer la loi : $W = K.(Bt)^{1/n}$, ce qui est représenté sur la figure suivante pour ce joint de grain en particulier :

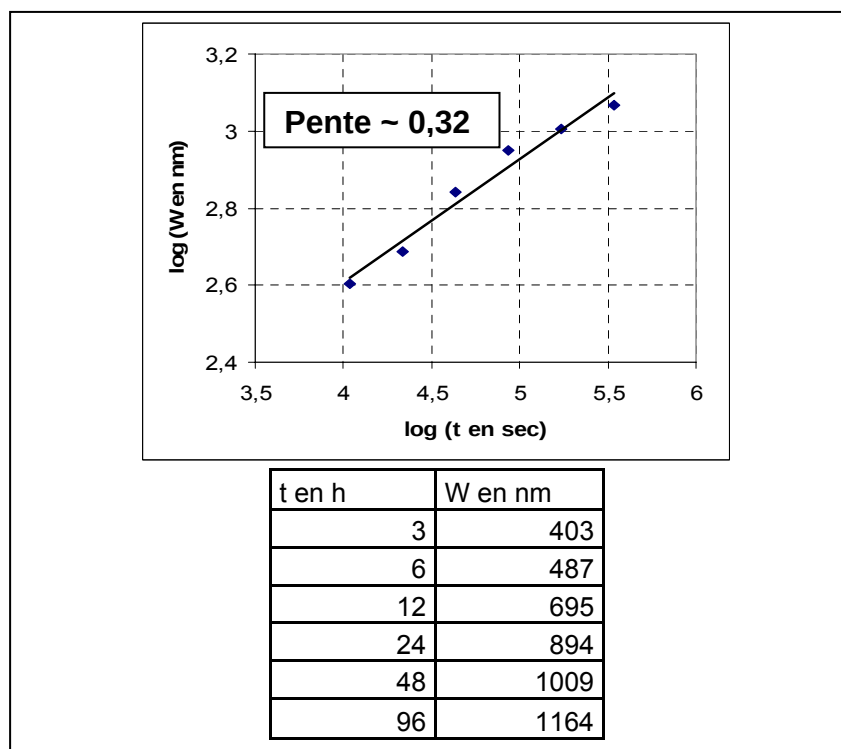


Figure 25 : Evolution logarithmique de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps après un traitement thermique à 1400°C d'un échantillon de YFSZ

Nous obtenons une pente de l'ordre de 0.32 (± 0.05 près). Il est difficile, avec l'incertitude, de dire si une diffusion en surface ou en volume opère. Nous avons donc, dans la suite, considéré les deux cas.

III.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grains

Nous avons effectué le travail précédent sur une quinzaine de joints de grain.

Les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont toujours vérifiées à cette température :

- Profils quasi-symétriques ;
- Courbures faibles ;
- Joints de grain à l'équilibre ;
- Energie de surface isotrope (la Figure 26 présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et présentée dans le paragraphe précédent. Les angles d'ouverture des joints de grains correspondants ont été mesurés, ils sont constants et de l'ordre de 130° quelque soit la désorientation mesurée).

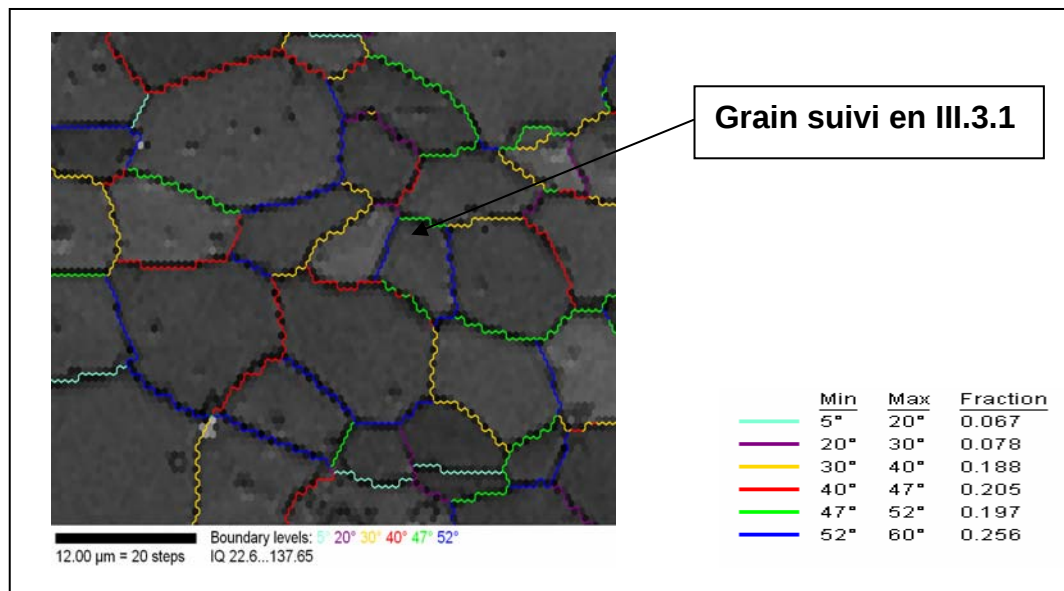


Figure 26 : Cartographie EBSD de YFSZ après 96h à 1400°C et fraction de joints de grain en fonction de l'angle de désorientation

En moyenne, en regardant l'évolution de la largeur W des joints de grain étudiés en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l'ordre de 0.30 (± 0.05 près). Ce résultat peut indiquer, dans la théorie de Mullins, soit l'action de la diffusion en surface, soit en volume.

En effet, si nous comparons profils expérimentaux et profils théoriques normalisés dans différents cas, nous observons, que pour des pentes proches de 0.25, l'évolution expérimentale de la largeur W du joint de grain correspond bien à la théorie, alors que pour des pentes proches de 0.33, l'évolution expérimentale de W est un peu supérieure.

La Figure 27 présente par exemple le demi profil expérimental normalisé ($X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta \cdot (Bt)^{1/4})$) du joint de grain présenté plus haut, en comparaison avec le profil théorique obtenu par la théorie de Mullins dans le cas où seule la diffusion en surface opère. L'allure générale du profil correspond bien au profil théorique du à une diffusion en surface. Cependant, la largeur W obtenue

est effectivement légèrement supérieure à celle obtenue dans la théorie de Mullins (la pente observée est de 0.32).

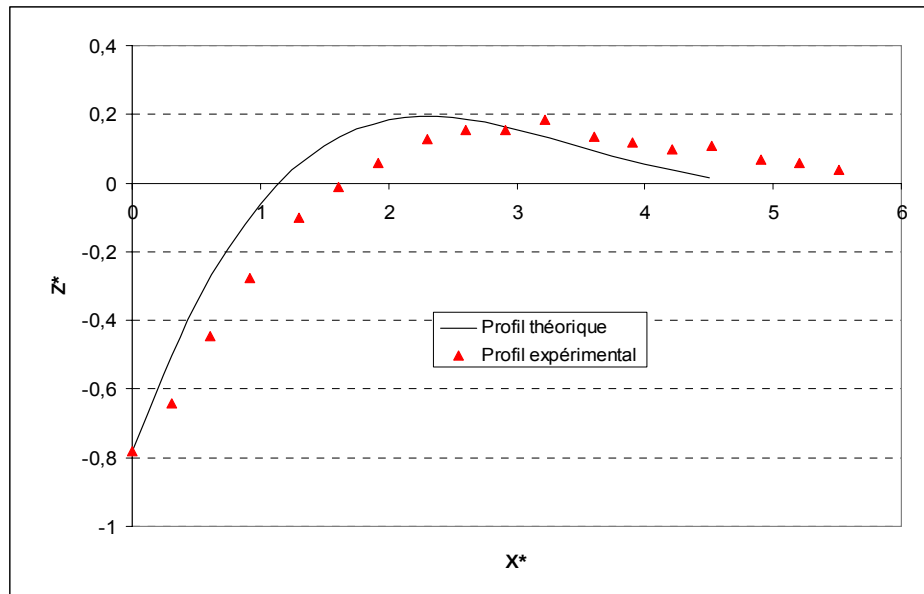


Figure 27 : Comparaison d'un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins pour une diffusion en surface (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4})$)

Ces observations laissent penser que le phénomène agissant est essentiellement la diffusion en surface, mais que très certainement, à cette température, la diffusion en volume commence à opérer.

Dans un premier temps, nous avons calculé par la théorie de Mullins, d'une part le coefficient de diffusion de surface et d'autre part le coefficient de diffusion en volume, en considérant que l'une ou l'autre des diffusions opérait seule :

Pente ($\pm 0,05$)	D_s en m^2/s ($\pm 2,5.10^{-15} m^2/s$)	D_v en m^2/s ($\pm 2.10^{-18} m^2/s$)
0,30	$1,5.10^{-14}$	$1,7.10^{-17}$

Le calcul du coefficient de diffusion en volume s'obtient, comme le coefficient de diffusion en surface, par la théorie de Mullins en utilisant l'équation suivante :

$$D_v = \frac{W^3 \cdot k \cdot T}{(5)^3 \cdot \gamma_s \cdot \Omega \cdot t}$$

où, $k = 1,38.10^{-23} J/K$, $T = 1400^\circ C = 1673K$, $\Omega = \text{volume atomique} = 3,393.10^{-29} m^3/\text{molécule}$, $\gamma_s = \text{énergie de surface}^{27} = 1,3 J/m^2$.

De nouveau, l'incertitude sur le coefficient de diffusion en volume est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_v = 3 \cdot \frac{k \cdot T}{(5)^3 \cdot \gamma_s \cdot \Omega \cdot t} \cdot W^2 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de surface de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à $\pm 2,5 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ près ; et un coefficient de diffusion en volume de l'ordre de $1,7 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ à $\pm 2 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2/\text{s}$ près.

III.4 Bilan

Le **Tableau 4** résume les résultats obtenus aux trois températures de traitement thermique :

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	$1 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Littérature^{27,28}		$3 \cdot 10^{-16}$	
Coefficient de diffusion en volume			$1,7 \cdot 10^{-17}$

Tableau 4 : Coefficients de diffusion de YFSZ obtenus à 1100, 1200 et 1400°C

A 1100 et 1200°C, nous avons supposé que seule la diffusion en surface opérait. Les profils expérimentaux des joints de grains sont en bon accord avec le profil théorique obtenu analytiquement par Mullins. Les coefficients de diffusion de surface calculés alors par cette théorie sont du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Levy²⁷ ou Nassirou²⁸, également obtenus par suivi de joint de grain par AFM.

A 1400°C, nous n'avons pas de point de comparaison dans la littérature.

Nous avons calculé, aux trois températures, les coefficients de diffusion en surface et en volume par la théorie de Mullins. Les valeurs sont indiquées dans le **Tableau 5**.

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	$1 \cdot 10^{-16}$	$5 \cdot 10^{-16}$	$1,5 \cdot 10^{-14}$
Littérature²²	$1 \cdot 10^{-17}$	$1,1 \cdot 10^{-16}$	$5,3 \cdot 10^{-15}$
Coefficient de diffusion en volume	$7 \cdot 10^{-19}$	$1,4 \cdot 10^{-18}$	$1,7 \cdot 10^{-17}$
Littérature²⁰	$6,9 \cdot 10^{-23}$	$1,1 \cdot 10^{-21}$	$9,3 \cdot 10^{-20}$

Tableau 5 : Coefficients de diffusion moyens obtenus par gravage thermique et coefficients de diffusion du Zr^{4+}

Nous avons comparé ces coefficients moyens aux coefficients de diffusion obtenus pour le cation Zr^{4+} (qui, d'après Standard et al.²⁶, contrôle le frittage) par différents auteurs (Kim et al.²⁰ pour la diffusion en volume dans une zircone complètement stabilisée et Akash et Mayo²² pour la diffusion en surface dans une zircone partiellement stabilisée). Il sont obtenus par une loi d'Arrhenius : $D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, dont les valeurs de D_0 et E_a sont indiquées dans le **Tableau 2** présenté précédemment. Il faut noter que pour le coefficient de diffusion en surface, nous n'avons des données que pour une zircone partiellement stabilisée.

La **Figure 28** présente, en traits pointillés, la variation avec la température, prise dans la littérature, des coefficients de diffusion en surface et en volume pour le cation Zr^{4+} , le symbole vert est la valeur du coefficient de diffusion de surface obtenu par Levi²⁷ et les symboles rouge et noir sont nos résultats expérimentaux :

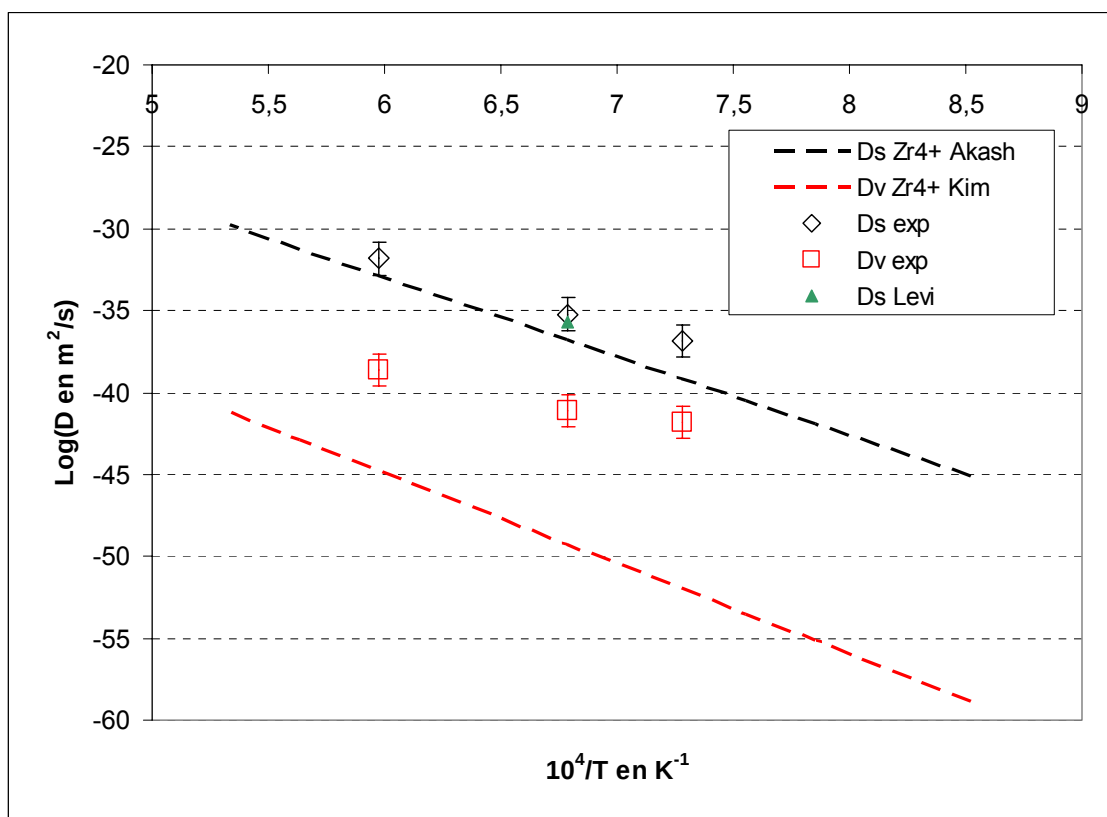


Figure 28 : Coefficients de diffusion moyens obtenus expérimentalement par gravage thermique et coefficients de diffusion de la littérature (D_s pour YPSZ²² et D_v pour YFSZ²⁰)

Même si ces coefficients de diffusion ne sont pas directement comparables, puisque avec la théorie de Mullins nous n'obtenons qu'un coefficient moyen du système zircone yttrée, et que la variation de D_s avec la température est obtenue pour une zircone partiellement stabilisée, nous observons un bon accord des coefficients de diffusion en surface aux trois températures. L'accord est beaucoup moins bon en ce qui concerne les coefficients de diffusion en volume. Ceci laisse penser, qu'à 1400°C, c'est en effet la diffusion en surface qui opère également.

Le frittage est contrôlé par la diffusion la plus lente, d'après Standard et al.²⁶, c'est la diffusion du zirconium qui est la plus lente. D'après les données bibliographiques recueillies (**Tableau 2**), la diffusion de l'yttrium est très proche. En tous les cas, nous pouvons dire qu'il est contrôlé par les cations.

C'est ensuite le mécanisme présentant la diffusion la plus rapide pour ces éléments qui contrôle le frittage.

D'après nos résultats, nous observons donc, qu'entre 1100 et 1400°C, le frittage est effectivement contrôlé par la diffusion en surface.

Nous pouvons alors proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} \cdot \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $E_{as} = 322 \text{ kJ/mol}$.

Cependant, la comparaison des profils de joints de grains expérimentaux et théoriques laisse penser que la diffusion en volume commence à être opérante.

Nous avons donc considéré la possibilité qu'à 1400°C, la diffusion en surface et en volume opèrent simultanément. Dans ce cas, la théorie de Mullins ne s'applique plus et le calcul des coefficients de diffusion sont inexacts. Nous avons donc tenté d'appliquer un modèle (théorie développée dans le premier chapitre⁷) prenant en compte ces deux types de diffusion.

Dans le cas d'une action simultanée de différents mécanismes, Mullins et Shewmon ont considéré que le transport observé était le somme des transports de matière associés à chacun des mécanismes. Il en résulte qu'il est possible d'envisager la vitesse de gravage du sillon comme étant la somme des vitesses relatives à chaque mécanisme considéré comme seul :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \left(\frac{dW}{dt}\right)_s + \left(\frac{dW}{dt}\right)_v \quad \text{Équation 38}$$

Si l'on associe à cette expression, comme l'a suggéré Chang³⁶, la relation empirique :

$$\left(\frac{dW}{dt}\right) = \frac{1}{n} \cdot \frac{W}{t} \quad \text{Équation 39}$$

On obtient :

$$\frac{W^4}{t} = \beta n + \alpha n W \quad \text{Équation 40}$$

$$\text{avec : } \alpha = 41,67 \frac{D_v \cdot \gamma_s \cdot \Omega}{kT} \text{ et } \beta = 112 \frac{D_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot n_s}{kT}.$$

En traçant la droite W^4/t en fonction de W , nous pouvons remonter aux coefficients D_s et D_v .

Nous avons effectué cela avec nos résultats expérimentaux à 1400°C et nous avons à nouveau comparé ces résultats aux valeurs bibliographiques concernant la diffusion du cation Zr^{4+} , ce qui est présenté dans la **Figure 29** :

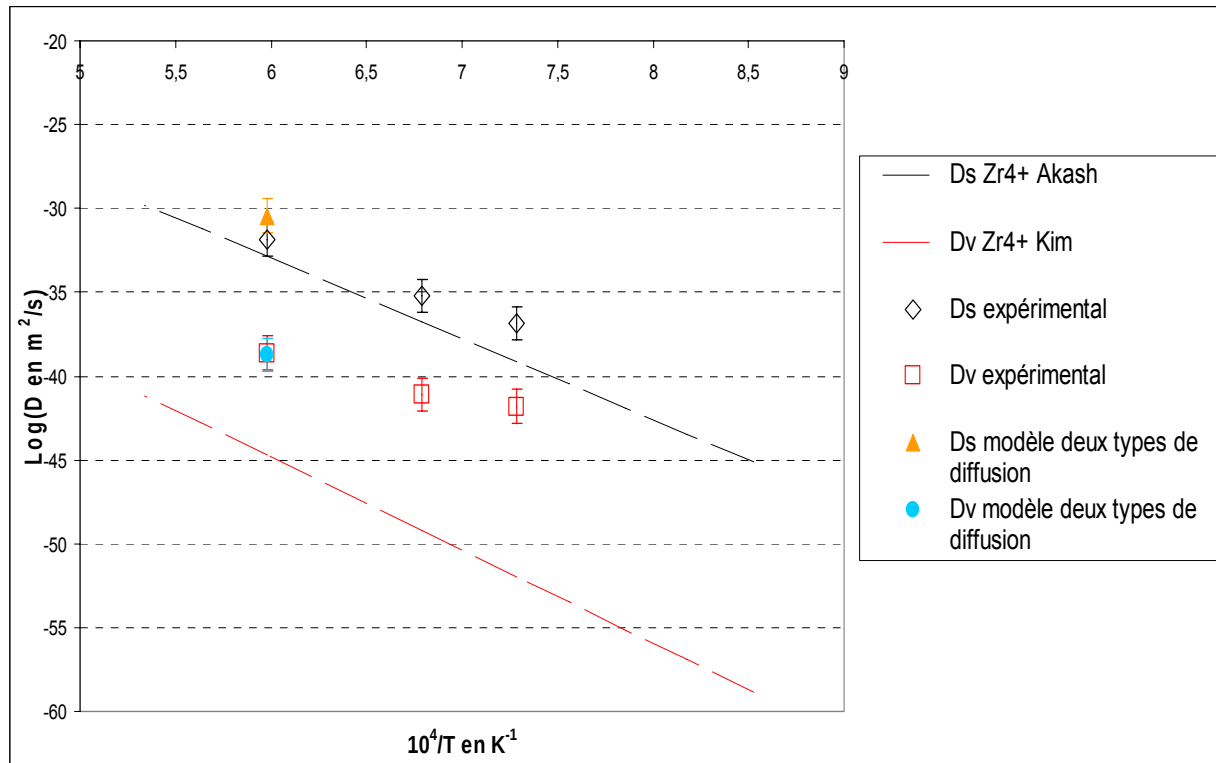


Figure 29 : Coefficients de diffusion moyens obtenus expérimentalement par gravage thermique (calculés par la théorie de Mullins et par un modèle prenant en compte deux types de diffusion) et coefficients de diffusion du Zr^{4+} de la littérature

Il s'avère que les coefficients obtenus par ce modèle sont quasiment identiques à ceux obtenus indépendamment par la théorie de Mullins. La diffusion en volume ne doit pas être encore assez opérante à cette température pour être prise en compte par ce modèle.

Comme exposé dans la première partie de ce chapitre (I.7), les dépôts céramiques des barrières thermiques subissent des changements microstructuraux durant les maintiens en températures. Dès 1100°C , on observe un frittage des barbuilles. La cause de ce frittage est attribuée à la diffusion de surface par différents auteurs. A plus haute température, on observe ensuite un lissage des têtes de colonnes, impliquant également à priori une diffusion de surface.

A ces températures, d'après nos résultats, la diffusion en surface semble effectivement être le mécanisme de transport dominant dans la zircone yttrée, ce qui indiquerait que les phénomènes de observés dans la littérature seraient le résultat d'un mécanisme de transport de matière sans retrait (non densifiant), la diffusion de surface.

Aux températures supérieures à 1200°C , la diffusion en volume semble commencer à intervenir. Elle engendre la réduction de la porosité et le retrait : les pores intercolonnaires se referment et les colonnes entrent en contact.

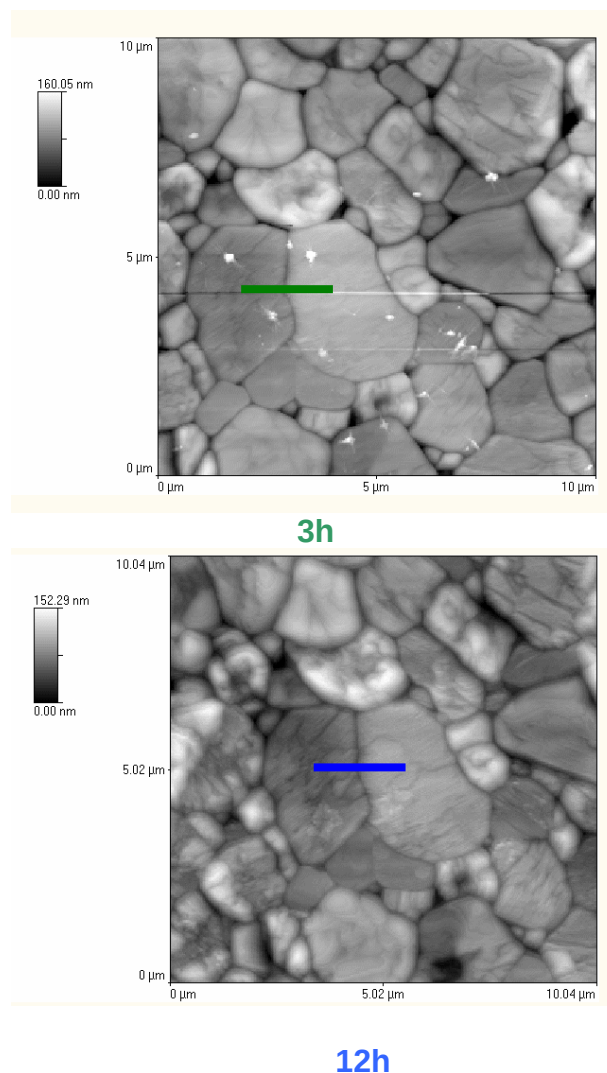
IV Etude du BMT

IV.1 Traitements thermiques à 1100°C

Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1100°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h. Après le premier traitement thermique de 3h à 1100°C, des images AFM de plusieurs zones contenant de 3 à 8 joints de grains ont été effectuées. Ces zones, repérées par les gravures réalisées par scratch-test, sont ensuite retrouvées aux temps suivants. Des images AFM de ces zones ainsi que les profils des joints de grains contenus dans ces zones sont obtenus.

IV.1.1 Exemple d'un joint de grain

Cette partie présente l'exemple du suivi à 1100°C d'un joint de grain de BMT (après 3h, 12h et 96h, cf. Figure 30) :



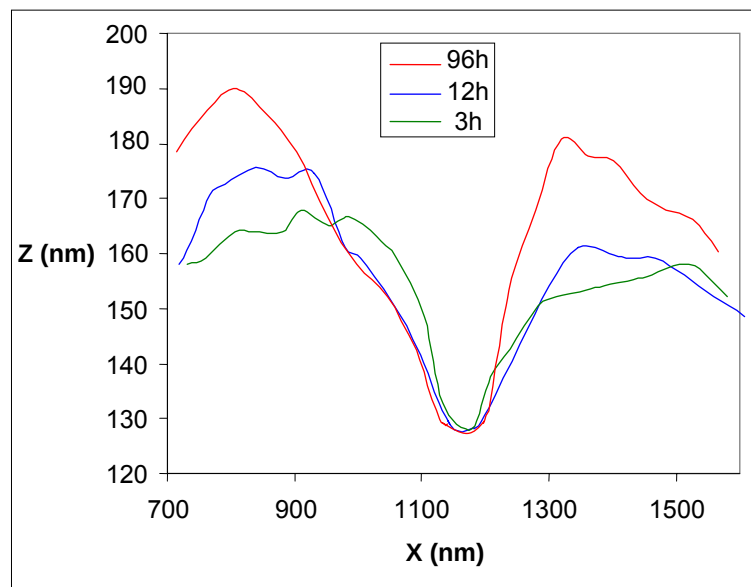
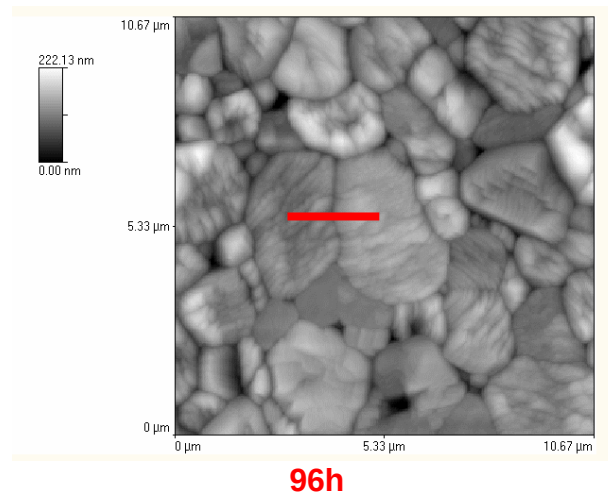


Figure 30 : Images AFM de BMT traité à 1100°C pendant 3, 12 et 96h et profils d'un joint de grain à chacun de ces temps

Nous obtenons des profils dissymétriques et assez perturbés. Il faut noter que l'obtention des images AFM et donc des profils de joints n'ont pas été aisés sur la perovskite complexe BMT car nous obtenons des surfaces très perturbées. Nous reviendrons sur ce commentaire en présentant des observations des surfaces faites au microscope électronique à balayage dans une des parties suivantes (IV.4).

En supposant dans un premier temps que toutes les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont vérifiées, pour connaître le type de diffusion agissant, nous cherchons à tracer la loi :

$W = K.(Bt)^{1/n}$, ce qui est présenté dans la figure ci-dessous pour ce joint de grain en particulier :

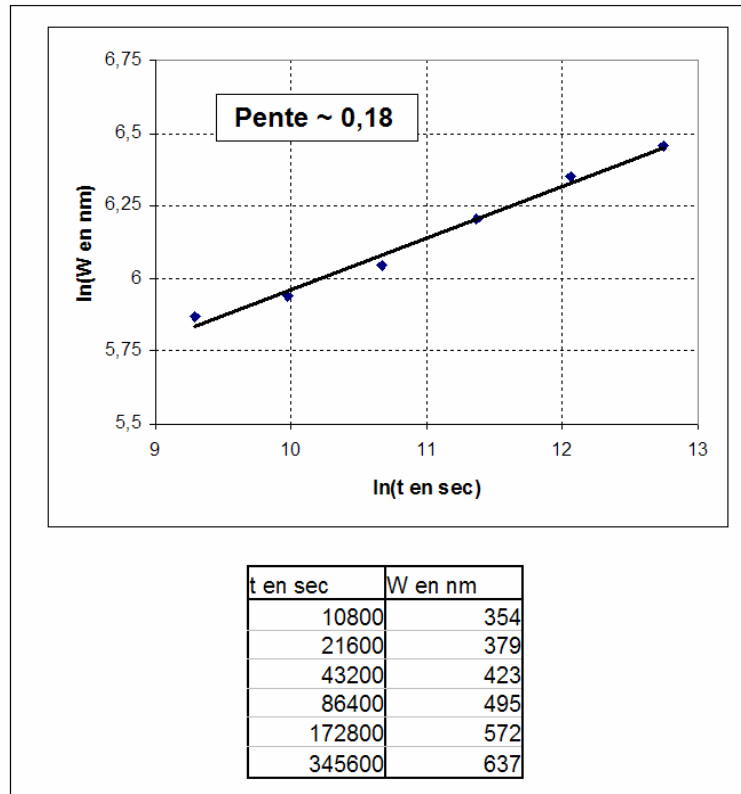


Figure 31 : Evolution logarithmique de la largeur W d'un joint de grain en fonction du temps pour un traitement thermique à 1100°C d'un échantillon de BMT

Nous obtenons une pente de l'ordre de 0.18 (± 0.05) indiquant plutôt une diffusion en surface.

IV.1.2 Moyennes sur plusieurs joints de grain

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain.

Sur chacun de ces joints de grains, vérifions si les hypothèses liées à la théorie de Mullins sont respectées :

- Les angles d'ouverture ψ mesurés sont compris entre 90 et 140° (comme le présente la **Figure 32**), ce qui ne constitue donc pas forcément une courbure faible (β compris entre 20 et 45°) ; une sélection sera donc faite sur les joints de grains observés afin de ne pas avoir un angle d'ouverture trop petit ($\psi > 100^\circ$).

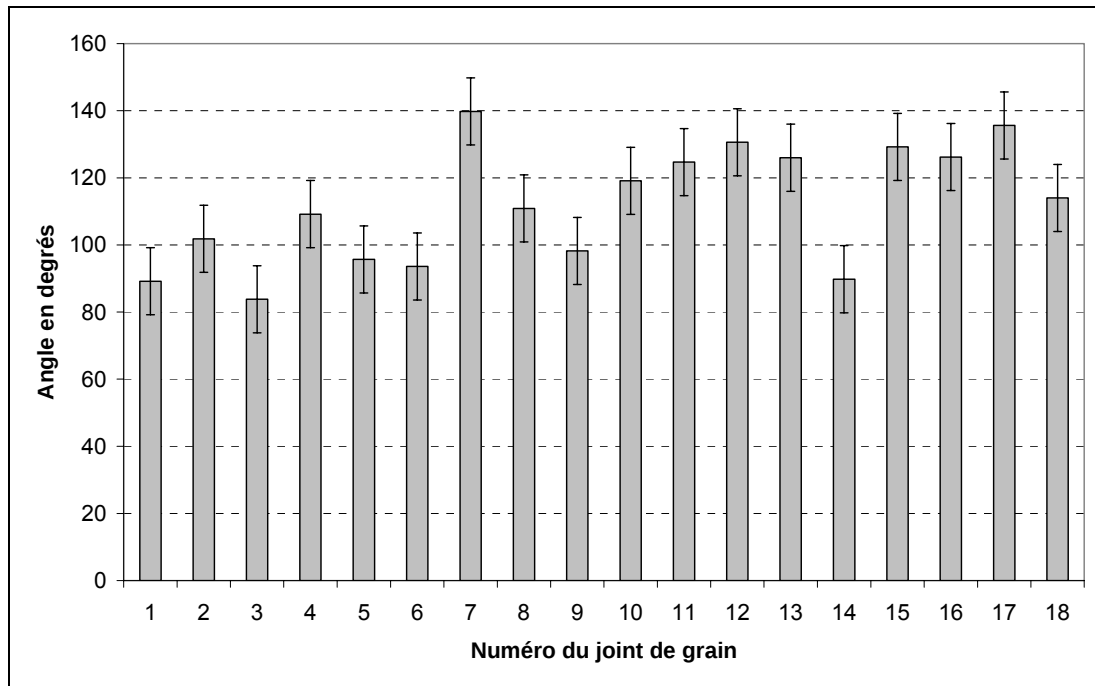


Figure 32 : Angles d'ouverture mesurés sur 18 joints de grains de BMT traités thermiquement 96h à 1100°C

- Pour un même joint, par contre, aucune réelle évolution de son angle d'ouverture n'est observée avec la prolongation du traitement thermique de gravage, l'équilibre est atteint.
- Les joints de grain observés n'ont pas un profil tout à fait symétriques, ce qui indique qu'ils ne doivent pas être exactement perpendiculaires à la surface observée.
- De plus, la dissymétrie des joints de grain observés peut provenir du fait que l'énergie de surface est anisotrope. Après le dernier traitement thermique, nous effectuons par EBSD une cartographie des désorientations des joints de grain observés en AFM. La **Figure 33** présente par exemple la cartographie correspondant à la zone repérée et présentée dans le paragraphe précédent.

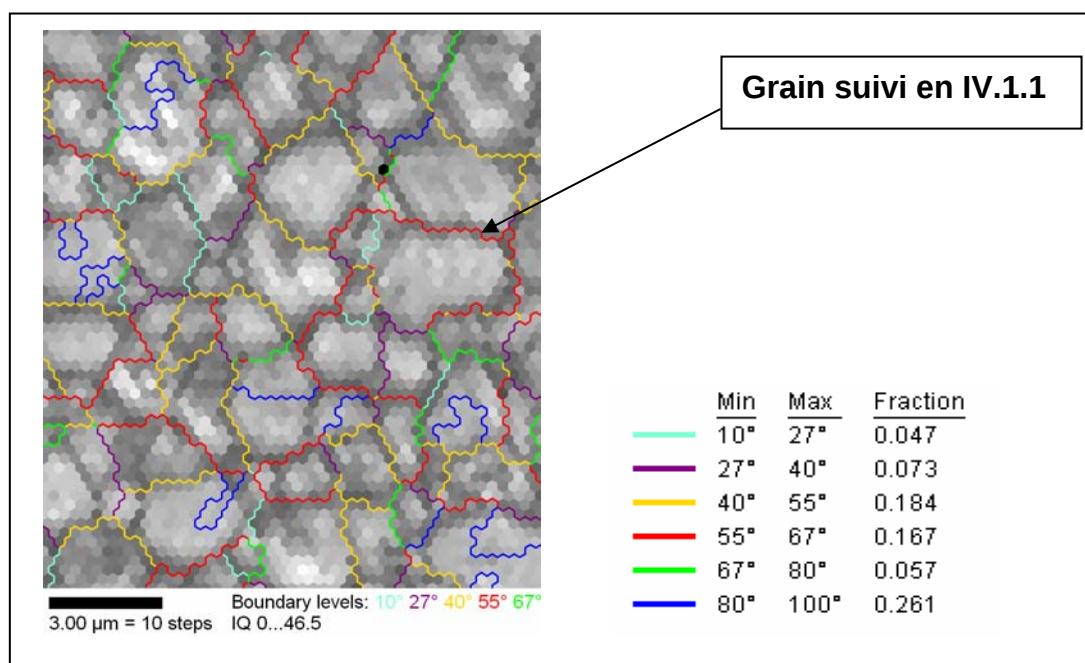


Figure 33 : Cartographie EBSD de BMT après 96h à 1100°C et fraction de joints de grains en fonction de l'angle de désorientation

La variation de l'angle d'ouverture ψ mesuré sur les profils obtenus par AFM en fonction de la désorientation mesurée par EBSD est représentée par la Figure 34. Cette figure présente plus exactement la variation de l'énergie intergranulaire relative $\frac{\gamma_g}{\gamma_s} = 2 \cos\left(\frac{\psi}{2}\right)$ en fonction de la désorientation.

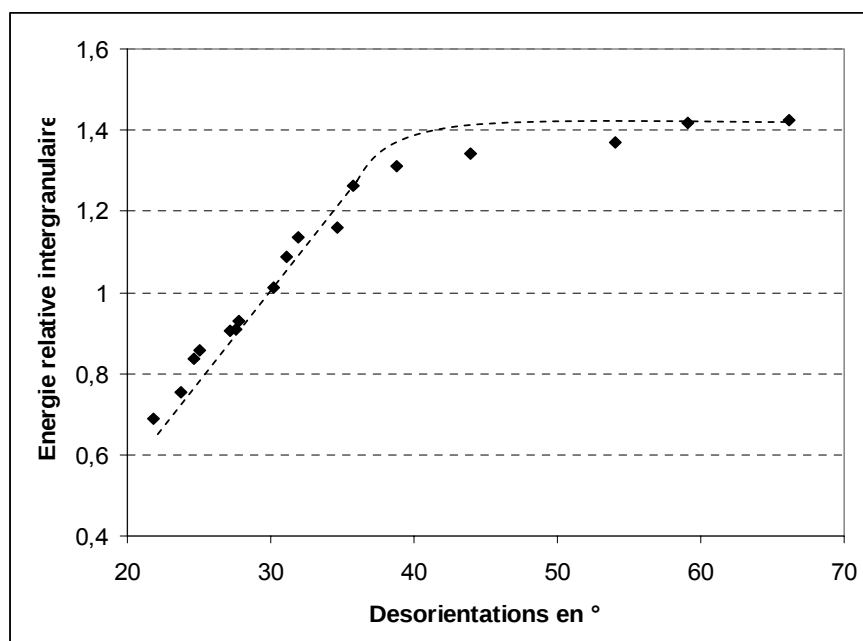


Figure 34 : Variation de l'énergie relative intergranulaire (γ_g/γ_s) en fonction de la désorientation

Nous observons effectivement une dépendance de l'énergie intergranulaire avec la désorientation. La courbe γ_g/γ_s en fonction de la désorientation est très semblable aux courbes obtenues pour d'autres oxydes^{37,38,39}. L'existence d'un plateau aux fortes désorientations indique qu'il s'agit d'une propriété qui n'est pas directement liée à la nature des forces d'interaction entre atomes.

Nous opérons alors un choix parmi les profils obtenus et retenons, pour nos mesures, les profils pour lesquels l'angle d'ouverture est faible (ce qui correspondait aux fortes désorientations). Nous nous plaçons donc dans une gamme où les angles d'ouverture ne dépendent quasiment pas de la désorientation et où l'on peut donc considérer l'énergie superficielle isotrope. Ayant déjà une contrainte sur l'angle d'ouverture (courbure faible), on prendra donc $100^\circ < \psi < 130^\circ$. Les profils obtenus alors ne sont pas ou très faiblement dissymétriques et nous pouvons attribuer la faible dissymétrie restante à la non perpendicularité du joint avec la surface. Il faut d'ailleurs noter que nous n'observons pas sur les profils des joints de grain considérés de facettes caractéristiques de l'anisotropie superficielle.

Si nous comparons les profils expérimentaux des joints de grains sélectionnés au profil théorique obtenu par Mullins dans le cas d'une diffusion en surface, nous observons un accord relativement correct, l'évolution de la largeur W est similaire :

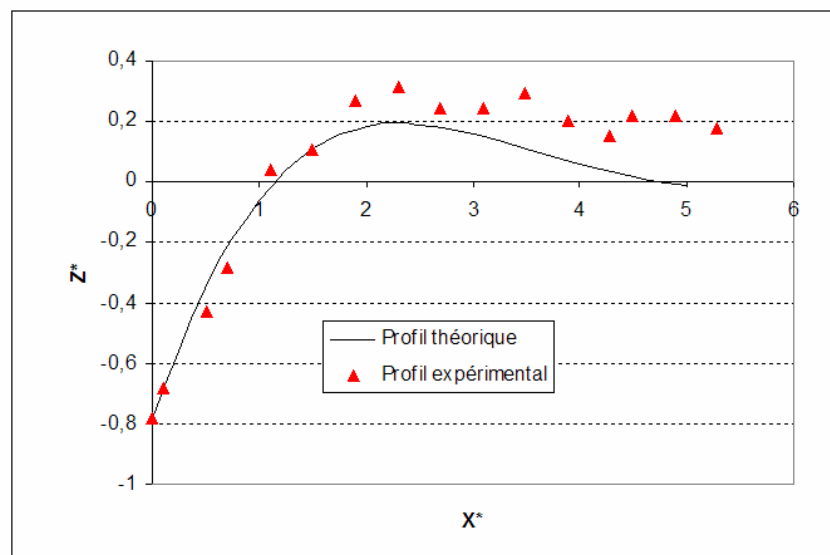


Figure 35 : Comparaison d'un profil expérimental avec le profil théorique de Mullins (profils normalisés : $X^* = x / (Bt)^{1/4}$ et $Z^* = z / (\cotan\theta.(Bt)^{1/4})$)

En moyenne, en regardant l'évolution de la largeur W de ces joints de grains en fonction du temps t , nous obtenons des pentes de l'ordre de 0.16 à ± 0.05 près. Ce résultat confirme, dans la théorie de Mullins, plutôt l'action de la diffusion en surface et le coefficient de diffusion de surface s'obtient alors par l'équation suivante :

$$D_s = \frac{W^4 \cdot k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t}$$

où, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K, $T = 1100^\circ\text{C} = 1373\text{K}$, Ω = volume atomique = $3,393 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule, n_s = nombre d'atomes par unité d'aire = $\Omega^{-2/3} = 7,58 \cdot 10^{18}$ m⁻², γ_s = énergie de surface²⁷ = 1,3 J/m² (n'ayant pas de données bibliographiques concernant l'énergie de surface du BMT, nous avons pris l'énergie de surface de la zircone yttrée).

Le volume atomique Ω pour le BMT (phase hexagonale ordonnée) est calculé ainsi:

les paramètres de maille en nm valent : $a = b = 5,782$ nm et $c = 7,067$ nm, d'où $V_{\text{maille}} = 2,363 \cdot 10^{-28}$ m³. Comme il y a 3 motifs de BMT par maille, nous déduisons que le volume d'un motif est : $\Omega = V_{\text{maille}} / 3 = 7,875 \cdot 10^{-29}$ m³/molécule.

L'incertitude sur le coefficient de diffusion de surface est essentiellement liée à l'incertitude sur la mesure de la largeur du joint de grain W :

$$\Delta D_s = 4 \cdot \frac{k \cdot T}{(4,6)^4 \cdot n_s \cdot \gamma_s \cdot \Omega^2 \cdot t} \cdot W^3 \cdot \Delta W$$

Nous obtenons en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $4 \cdot 10^{-15}$ m²/s à $\pm 1,5 \cdot 10^{-15}$ m²/s près. Notons tout de même que cette incertitude ne prend pas en compte le fait que nous n'avons pas de données concernant l'énergie de surface du BMT.

IV.2 Traitements thermiques à 1200°C

Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1200°C, 24, 48 puis 96h successivement.

Parcourons les hypothèses de Mullins:

- Les profils des joints de grains sont de nouveau pour certains dissymétriques, les angles d'ouverture sont également dépendants des angles de désorientations obtenus par EBSD, nous ne considérons donc que les profils quasi-symétriques ;
- Les angles d'ouverture sont de l'ordre de 90 à 140° (nous ne gardons que les grands angles pour avoir une faible courbure) et ceux-ci n'évoluent pas au cours du temps de recuit.

Les calculs des coefficients de diffusion et de leurs incertitudes ont été effectués de la même façon qu'au paragraphe précédent (moyenne sur une trentaine de joints de grains). La figure suivante présente des exemples d'images AFM de zones exploitées ainsi que les moyennes obtenues sur ces zones (pentes de la loi $w = f(t)$ et coefficients de diffusion).

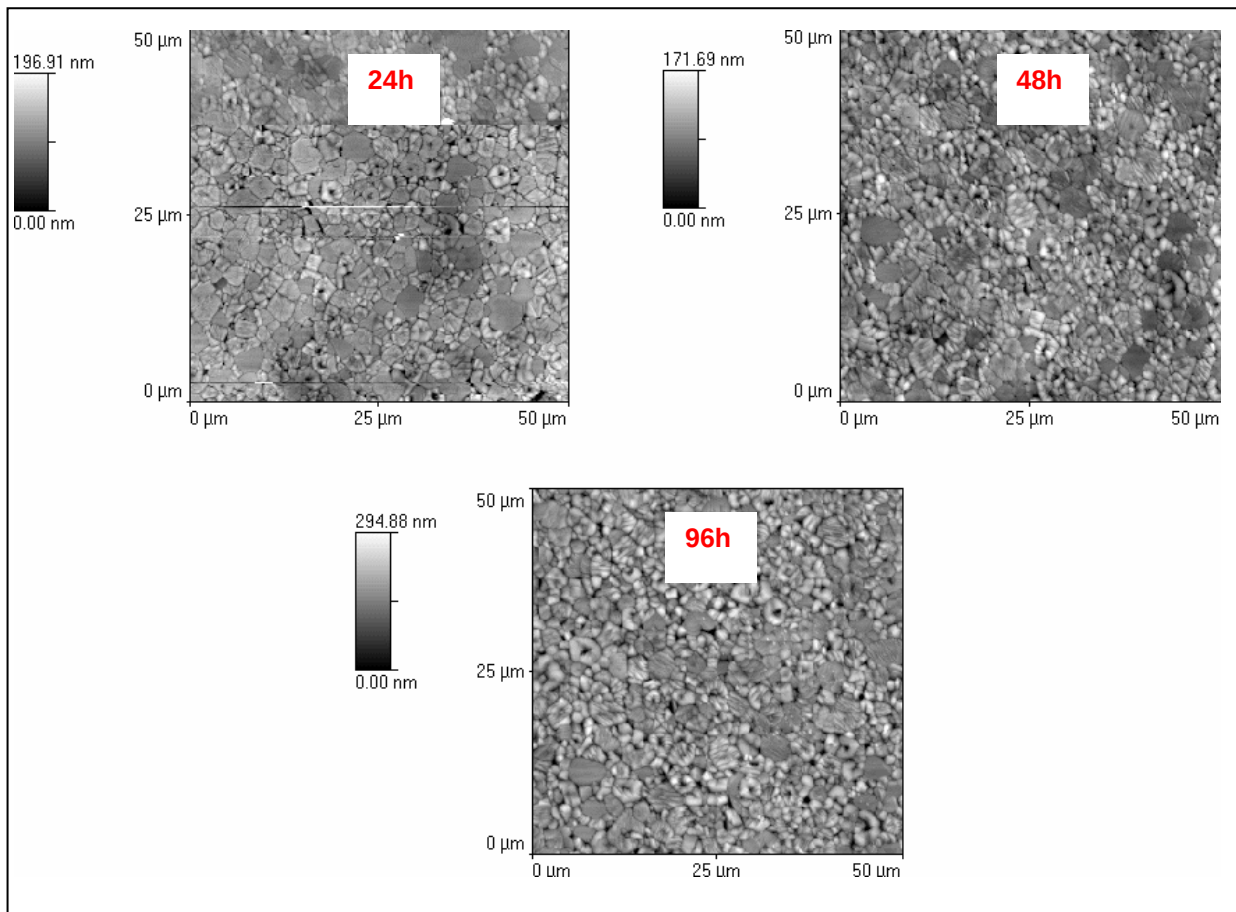


Figure 36 : Images AFM d'une même zone d'un échantillon de BMT après 24h, 48h et 96h à 1200°C

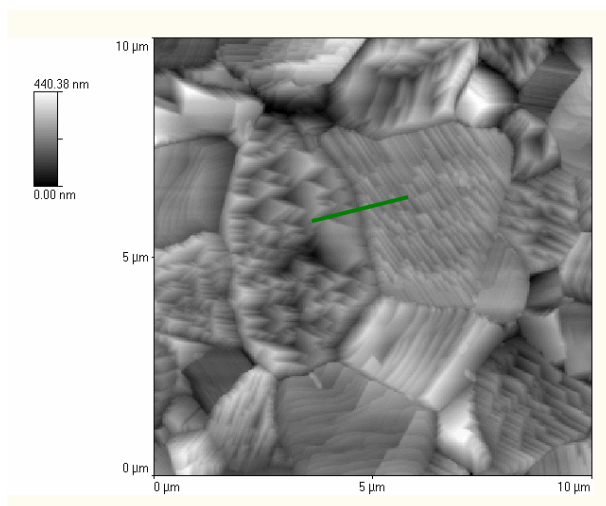
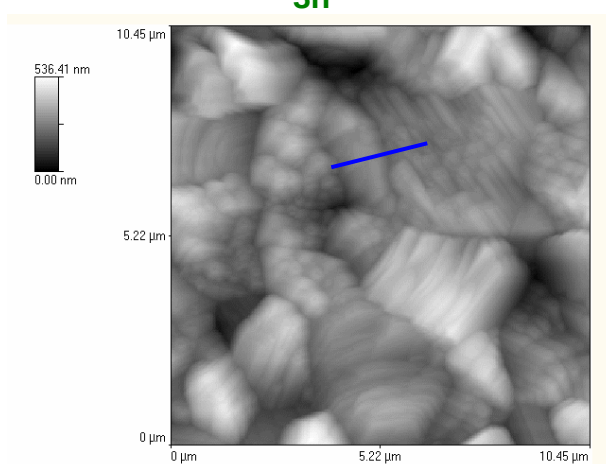
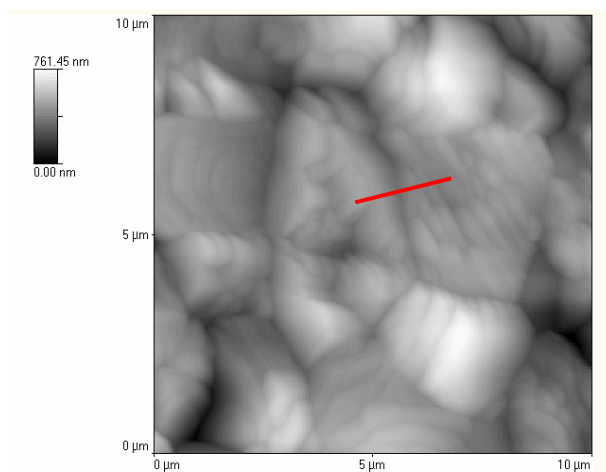
La pente moyenne obtenue est de $0.25 (\pm 0.05)$; de nouveau, à cette température, nous en déduisons que la diffusion en surface est le phénomène opérant. Nous obtenons alors en moyenne un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{-14}$ à $\pm 1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

IV.3 Traitements thermiques à 1400°C

Des échantillons denses de perovskite BMT ont été traités thermiquement à 1400°C, successivement, 3, 6, 12, 24, 48 puis 96h.

IV.3.1 Exemple du suivi d'un joint de grain

La Figure 37 présente un exemple du suivi d'un joint de grain de BMT:

**3h****12h****48h**

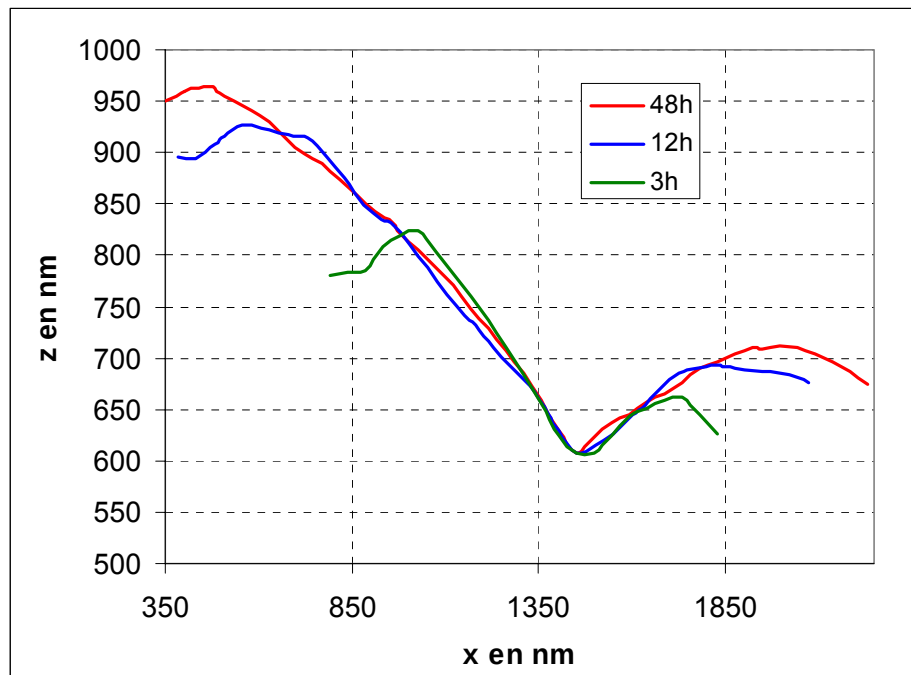


Figure 37 : Images AFM de BMT traité à 1400°C pendant 3, 12 et 48h et profils d'un joint de grain à chaque temps

Nous obtenons des profils très asymétriques. L'obtention des images AFM et donc des profils de joints sont encore moins aisés à cette température car nous obtenons des surfaces beaucoup plus accidentées.

IV.3.2 Moyennes sur plusieurs joints de grain

Nous avons effectué ce travail sur une quinzaine de joints de grain. A cette température, quasiment tous les joints de grains observés sont très asymétriques et présentent un angle d'ouverture relativement grand.

De plus, nous avons voulu, comme aux deux autres températures, vérifier l'isotropie de l'énergie de surface en effectuant une cartographie des angles de désorientations entre les grains par EBSD ; cependant, l'état de surface des échantillons de BMT après 96h à 1400°C étant trop perturbé, la réalisation de ces cartographies n'a pas été possible (résolution insuffisante).

Cependant, nous pouvons considérer valables à 1400°C les résultats obtenus à plus basse température sur l'anisotropie de l'énergie de surface du BMT. Il reste tout de même difficile de sélectionner des joints de grains à faible angle d'ouverture et donc de se placer dans le cas où l'on pourrait considérer l'énergie de surface comme isotrope. Il n'est donc pas rigoureux d'appliquer la théorie de Mullins à cette température.

IV.3.3 Observations au microscope électronique à balayage

La Figure 38 présente des micrographies obtenues au MEB de la surface du BMT traité thermiquement à 1400°C pendant 96h.

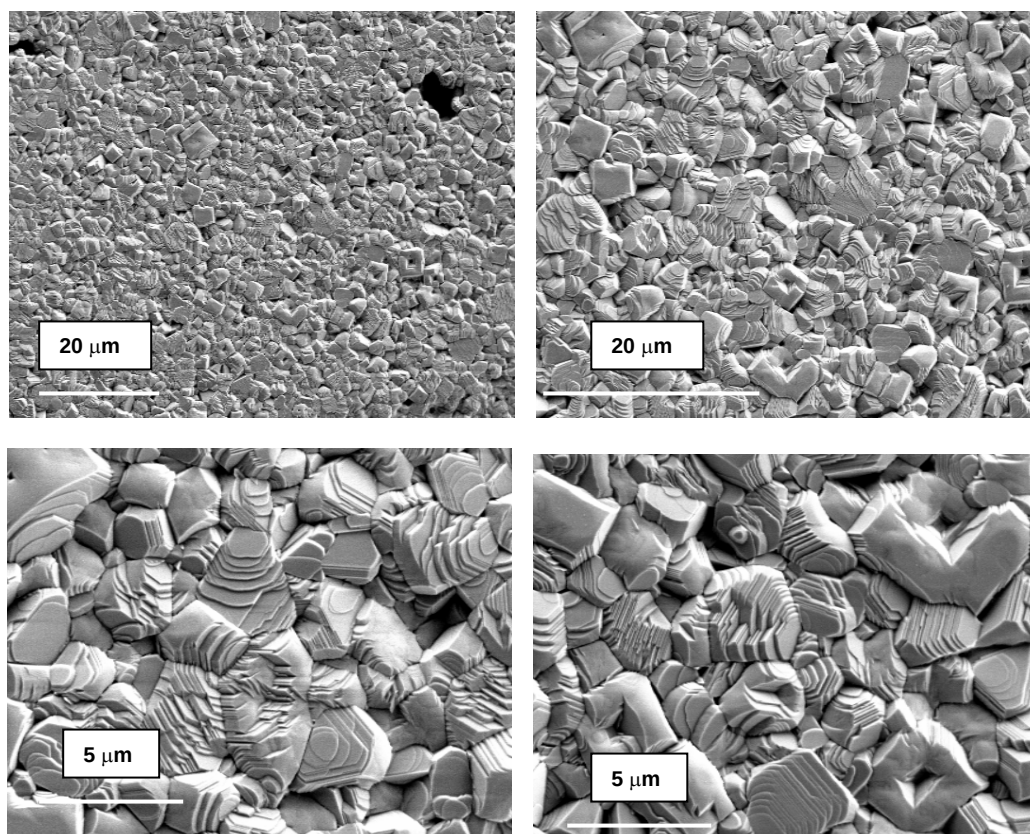


Figure 38 : Observations au MEB de la surface d'échantillons de BMT traité 1400°C pendant 96h

Les faciès des surfaces obtenus semblent indiquer qu'un processus d'évaporation-condensation a lieu. Nous pouvons voir une grande quantité de trous se former.

De plus, nous observons une légère perte de masse de nos échantillons après des traitements thermiques de 96h à 1400°C, ce qui pourrait conforter cette idée. Cependant, pour aller plus loin, il faudrait envisager d'évaluer les cinétiques de sublimation (mesures par thermobalance par exemple).

IV.4 Bilan

Le **Tableau 6** résume les résultats obtenus sur la perovskite BMT :

m^2/s	1100 °C	1200 °C	1400 °C
Coefficient de diffusion de surface	4.10^{-15}	$1,4.10^{-14}$	-

Tableau 6 : Coefficient de diffusion de surface du BMT obtenus expérimentalement par gravage de joints de grain

A 1100°C et 1200°C, la théorie de Mullins a pu être appliquée en effectuant une sélection sur les joints de grains étudiés. Nous n'avons considéré que les joints de grains ayant un faible angle d'ouverture pour rester dans le cas où l'on peut considérer l'énergie de surface du BMT indépendante

de l'orientation. Nous obtenons des coefficients de diffusion de surface en moyenne, de $4.10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1100°C et $1,4.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ à 1200°C . Nous n'avons pas de points de comparaison dans la littérature.

A 1400°C , le gravage thermique des joints de grains et des grains est trop important pour pouvoir les exploiter correctement. Le faciès des grains obtenu laisse penser qu'un phénomène d'évaporation a certainement lieu.

II.5 Conclusions

Une méthodologie pour suivre l'évolution de joints de grain après diverses durées (entre 3 et 96h) à une température donnée (entre 1100 et 1400°C) a été mise en place. Ce suivi s'effectue par microscopie à force atomique couplée à l'EBS. Les joints de grains sont repérés par des rayures obtenues par scratch-test. Des images AFM du même joint de grain sont réalisées à différents temps du traitement thermique. De ces images, le profil du joint étudié est récupéré et ses propriétés sont utilisées pour calculer, par la théorie de Mullins, le coefficient de la diffusion opérante dans le matériau. Cette théorie nécessite de vérifier l'isotropie de l'énergie de surface du matériau. Cette vérification passe par l'obtention de cartographies EBSD des désorientations des joints de grains.

Pour la zircone complètement stabilisée, nous avons effectué des traitements thermiques à 1100 , 1200 et 1400°C . La diffusion en surface est le phénomène dominant et nous pouvons alors proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} \cdot \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6.10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ et $E_{as} = 322 \text{ kJ/mol}$.

A 1200°C , nous obtenons un coefficient de diffusion de surface de l'ordre de $5.10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$, du même ordre de grandeur que ceux trouvés par Levy²⁷ ou Nassirou²⁸, également obtenus par suivi de joint de grain par AFM à cette même température.

Pour le BMT, seuls des traitements thermiques à 1100°C et 1200°C ont été exploitables. A 1400°C , des phénomènes de sublimation perturbent fortement les interprétations. A 1200°C , le coefficient de diffusion de surface obtenu est de l'ordre $1,4.10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, bien plus grand que celui de la zircone yttrée à cette même température.

Pour ce qui est de l'application donc, bien que le BMT ait un point de fusion plus élevé que la zircone yttrée, son coefficient de diffusion en surface est nettement plus élevé à 1200°C .

-
- ¹ P. Braudeau, « Transport de matière dans l'alumine », thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris VI (1983)
- ² G. Dhalenne, A. Revcolevschi, A. Gervais, C. Monty, « Etude de l'énergie intergranulaire et du transport de matière à haute température dans l'oxyde de nickel NiO », *Annales de Chimie-Sciences des Matériaux*, Vol. 4, 515-533 (1979)
- ³ J. M. Gay, « Structure de surface des solides », *Techniques de l'Ingénieur*, A 1365
- ⁴ W. W. Mullins, « Theory of thermal grooving », *Journal of Applied Physics*, Vol. 28, n°3 (1957)
- ⁵ W. W. Mullins, "Grain Boundary grooving by volume diffusion", *Transactions of the metallurgical society aime*, Vol. 218 (1960)
- ⁶ J. Philibert, « Diffusion et transport de matière dans les solides », *Monographies de Physique*, Les Editions de Physique, Paris (1985)
- ⁷ W. W. Mullins et P. G. Shewmon, *Acta Met.*, 7, p. 163 (1959)
- ⁸ J. Jaunet, « Autodiffusion superficielle du nickel par lissage de rayures », thèse de l'Université de paris-Sud centre d'Orsay (1980)
- ⁹ S. R. Srinivasan et R. Trivedi, "Theory of grain boundary grooving under the combined action of the surface and volume diffusion mechanisms", *Acta Metallurgica*, vol. 21 (1973)
- ¹⁰ L. Klinger et E. Rabkin, "Effects of surface anisotropy on grain boundary grooving", *Interface Science*, 9, pp. 55-63 (2001)
- ¹¹ P. Sachenko, J. H. Schneibel, W. Zhang, „Effect of faceting on the thermal grain-boundary grooving of tungsten“, *Philosophical Magazine A*, Vol. 82, N°4, pp. 815-829 (2002)
- ¹² T. Xin et H. Wong, "Grain-boundary grooving by surface diffusion with strong surface energy anisotropy », *Acta Materiala*, 51, pp. 2305-2317 (2002)
- ¹³ W. W. Mullins, *J. Appl. Phys.*, 27, p. 900 (1956)
- ¹⁴ H. Zhang et H. Wong, "Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: regime I" et "Coupled grooving and migration of inclined grain boundaries: regime II", *Acta Materiala*, 50, pp. 1983-1994 et pp. 1995-2012 (2001)
- ¹⁵ F. Yang, "Effect of grain boundary migration on grain boundary grooving", *Computational materials Science*, 7, pp. 279-284 (1997)
- ¹⁶ M. J. Readey, D. W. Readey, "Sintering of ZrO₂ in HCl atmospheres", *Journal of American Ceramic Society*, 69, pp. 580-582 (1986)
- ¹⁷ A. Azzopardi, R. Mévrel, "Frittage de barrières thermiques déposées par évaporation. Evolution microstructurale et conductivité thermique », *Rapports d'avancement ONERA RT 3/05293 DMMP* (2002)
- ¹⁸ V. Lughi, V. K. Tolpygo, D. R. Clarke, " Microstructural aspects of the sintering of thermal barrier coatings", *Materials Science and Engineering*, A368, pp. 212-221 (2004)
- ¹⁹ A. Flores Renteria et B. Saruhan, « Effect of ageing on microstructure changes in EB-PVD manufactured standard PYSZ top coat of thermal barrier coatings », *Journal of the European Ceramic Society*, 26, pp. 2249-2255 (2006)
- ²⁰ B. K. Kim, S.-J. Park, H. Hamaguchi, „Determination of the oxygen self-diffusion coefficients in Y₂O₃-containing tetragonal zirconia polycrystals by raman spectrometric monitoring of the ¹⁶O-¹⁸O exchange reaction", *Journal of the American ceramic Society*, 76, pp. 2119-2122 (1993)

-
- ²¹ H. Solmon, J. Chaumont, C. Dolin, C. Monty, « Zr, Y and O self-diffusion in $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$ ($x=0.17$) », Ceramic Transactions – Point defects and related Properties of Ceramics (1991)
- ²² Akash, M. J. Mayo, « Zr surface diffusion in tetragonal yttria stabilised zirconia », Journal of Materials Science, 35, pp. 437-442 (2000)
- ²³ A. H. Chokshi, « Diffusion, diffusion creep and grain growth characteristics of nanocrystalline and fine-grained monoclinic, tetragonal and cubic zirconia », Scripta materialia, 48, pp. 791-796 (2003)
- ²⁴ Y. Oishi, K. Ando, Y. Sakka, “Lattice and grain-boundary diffusion coefficients of cations in stabilized zirconias”, Advanced in Ceramics, Vol.7 – Additives and interfaces in Electronics ceramics, The American Ceramic Society
- ²⁵ J. Rankin et B. W. Sheldon, « In situ MET sintering of nano sized ZrO_2 particles », Mater. Sci. Eng. A, A204, n°2, pp.48-53 (1995)
- ²⁶ O. C. Standard, C. C. Sorrell, « Densification of zirconia-conventional methods », Key Engineering Materials, 153-154, 251-300 (1998)
- ²⁷ A. Gandhi et C. Levi, « Surface Diffusion in TBC's », Materials department, university of califormia, Santa Barbara (2005)
- ²⁸ M. Nassirou, “Surface diffusivity measurements on 8mol% Y_2O_3 - ZrO_2 bicrystals via grain boundary grooving experiments”, thèse de l'université de Case Western Reserve (2005)
- ²⁹ Z. Wang, « Développement d'un microscope à force atomique multifonctionnel associé à un microscope électronique à balayage », thèse de l'Université de Reims Champagne – Ardenne (1997)
- ³⁰ G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, “Atomic force microscope”, Phys. Rev. Lett., Vol. 56, n°9, pp. 930-933 (1986)
- ³¹ O. Wolter, T. Bayer, J. Greschner, „Micromachined silicon sensors for scanning force microscopy”, J. Vac. Sci. Technol., B,9,2 (1991)
- ³² <http://lepe.cnrs-nancy.fr/>
- ³³ D. J. Keller, F. S. Franke, L. Chang, „STM-AFM and Standard Biological Objects“, Proc. 2nd International Reflection Workshop, Rayaumont 375 (1992)
- ³⁴ J. L. Pouchou, « L'analyse EBSD- Principes et applications », Publication du Groupement National de Microscopie Electronique à Balayage et des Microanalyses (2004)
- ³⁵ H.G. Scott, J. Mater. Sci., 10, pp. 1527–1535 (1975)
- ³⁶ R. Chang, Proceedings of the conference on Nuclear Applications of non-fissionable ceramics, A. Boltax, American Nuclear Society, Washington (1966)
- ³⁷ D. W. Ready, R. E. Jech, “Energies and grooving kinetics of [001] tilt boundaries in nickel oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 51, 201 (1968)
- ³⁸ J. F. Shackelford, W. D. Scott, “Relative Energies of [1100] tilt boundaries in aluminium oxide”, J. Am. Ceram. Soc., 47, 570 (1964)
- ³⁹ P. Nikolopoulos, S. Nazare, F. Thummler, “Surface, grain boundary and interfacial energies in UO_2 and UO_2 -Ni”, J. Nucl. Mat., 71, 89 (1977)

CONCLUSION

Ce travail a porté sur la recherche de nouveaux matériaux céramiques pouvant constituer des barrières thermiques pour aubage de turbine susceptibles de fonctionner à plus haute température que les systèmes actuels. Il avait pour objectif d'étudier certaines propriétés thermophysiques et la diffusion en surface des céramiques sélectionnées.

Le système classique barrière thermique comprend une couche céramique à base de zircone yttrée partiellement stabilisée (YPSZ à 7-8 %massique de Y_2O_3). Ce système présente un ensemble de propriétés intéressantes pour cette application : une faible conductivité thermique (de 2 à 3 $W.m^{-1}.K^{-1}$ sous forme dense) et un coefficient de dilatation relativement élevé ($10.10^{-6} K^{-1}$).

Cependant, l'ordre de grandeur de la température de surface permise avec la zircone yttrée partiellement stabilisée est d'environ 1200°C dans des conditions de fonctionnement de turbines de moteur aéronautique. Au-delà, les revêtements de YPSZ subissent des transformations de phase qui s'accompagnent de variations de volume importantes pouvant entraîner la ruine du matériau. D'autre part, leur structure poreuse évolue par frittage à haute température, avec pour conséquence une augmentation du module de Young et de la conductivité thermique du système, facteurs néfastes pour l'intégrité et les propriétés isolantes de la barrière.

Un bon remplaçant de la zircone yttrée doit donc présenter une conductivité thermique égale ou plus basse et une meilleure stabilité à haute température. Dans beaucoup de travaux, l'accent est mis seulement sur la première difficulté, c'est-à-dire comment trouver une céramique ayant une faible conductivité thermique. Dans le présent travail, nous nous sommes efforcés, pour sélectionner une nouvelle céramique, de prendre en compte l'ensemble des critères, dans la mesure du possible, avec un accent mis sur la résistance au frittage qui est une limite du système classique.

Dans un premier temps, nous avons, à partir des critères que doit satisfaire une telle céramique, de considérations physiques et de résultats de travaux précédents, publiés ou originaux, sélectionné la famille des perovskites. Contrairement à d'autres types d'oxydes (pyrochlores, zircons binaires et ternaires, magnétoplombites, monazites,...), cette famille d'oxyde a fait l'objet de très peu d'études pour ce type d'applications. Or, il est apparu que certains oxydes présentaient une stabilité structurale jusqu'à des températures très élevées, et que leurs propriétés thermophysiques (coefficient de dilatation et conductivité thermique) pouvaient être intéressants.

Néanmoins, beaucoup de données ne sont pas disponibles et, pour aider à sélectionner un oxyde, nous avons calculé la conductivité thermique par une méthode de dynamique moléculaire. Cette méthode permet de dégager des tendances et de comparer des propriétés entre elles. Il est à noter que nous avons employé des potentiels interatomiques publiés, et ces calculs n'ont impliqué aucun paramètre ajustable.

Cette démarche a conduit à sélectionner une perovskite complexe $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$ (BMT). D'après les calculs, cet oxyde présente une conductivité très basse à haute température (de l'ordre de 1,5 $W.m^{-1}.K^{-1}$ à 1200°C) et un coefficient de dilatation plus élevé que celui de la zircone yttrée. De plus, la littérature donne, pour cet oxyde, un très haut point de fusion (de l'ordre de 3000°C), ce qui indique une très bonne stabilité à haute température. D'autre part, il a été observé que de faibles écarts à la stoechiométrie pouvaient diminuer considérablement l'aptitude au frittage de ce matériau, effet associé à un changement du paramètre d'ordre.

Pour étudier ce composé, nous l'avons élaboré par voie solide, ainsi qu'une zircone yttrée complètement stabilisée à l'yttrine à titre de référence. La mise au point des conditions d'élaboration s'est révélée longue, en raison de difficultés à contrôler la stoechiométrie d'une part et des réactions

parasites d'autre part. Des matériaux quasiment denses (porosité inférieure à 2-3 %) ont pu être obtenus. Par suite des difficultés rencontrées, nous avons démarré les travaux de caractérisation, en parallèle à cette mise au point d'élaboration, sur un matériau de source externe (Transtech).

Le coefficient de dilatation thermique a été obtenu par des mesures dilatométriques de la température ambiante à 1400°C. Le coefficient de dilatation de la perovskite BMT (de l'ordre de $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 400°C et 1200°C) a été trouvé légèrement supérieur à celui de la zircone yttrée (de l'ordre de $10 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Une telle valeur est encourageante pour l'application envisagée, puisqu'elle se rapproche encore de celle des autres couches du système barrière thermique.

Les valeurs calculées par dynamique moléculaire indiquent le même classement, et elles ne diffèrent des valeurs expérimentales que de $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Des mesures de conductivité thermique, via celles de la diffusivité (par la méthode flash, au moyen d'un laser CO_2 et une détection adaptée qui évitent d'avoir à employer des couches opacifiantes), de la porosité, de la masse volumique et de la détermination du C_p , ont été effectuées de la température ambiante à 1200°C. Il a été observé que le BMT dense présente une variation de conductivité thermique avec la température du même type que celle de la zircone pure (variation en $1/T^{3/2} + \text{constante}$). On observe une conductivité thermique du BMT proche de celle de la zircone yttrée au-dessus de 1000°C. A 1100°C, sa conductivité thermique est de l'ordre de $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, ce qui est équivalent à la valeur de la zircone yttrée obtenue par la même méthode.

Il s'avère que les valeurs de conductivité thermique calculées par la technique de dynamique moléculaire sont proches de ces valeurs, mais le calcul surestime la valeur sur la zircone yttrée (ceci est cohérent avec les résultats obtenus précédemment par Fèvre¹ et sous-estime les valeurs pour le BMT. Ceci pourrait provenir du choix de potentiel dans ce dernier cas. Il est à noter que dans les deux cas – Zircone yttrée et BMT – les potentiels utilisés ont été pris dans la littérature et qu'aucun paramètre ajustable n'a été introduit. Or ces potentiels ont été développés pour reproduire des énergies de cohésion, des paramètres de maille et des propriétés élastiques, mais pas des propriétés anélastiques.

Il serait intéressant d'étudier dans quelle mesure l'introduction de défauts ponctuels dans le BMT peut abaisser la conductivité thermique, comme dans le cas de la zircone.

Par exemple, on pourrait penser substituer le magnésium par un autre ion. (L'ion magnésium en valence II et en coordinence 6 a pour rayon ionique $7.2 \cdot 10^{-2} \text{ nm}$. L'ion recherché doit exister sous la forme d'oxyde de type AO (valence II), doit pouvoir se placer en coordinence 6 et doit posséder a priori un rayon ionique proche de celui de Mg. Les ions susceptibles de remplir ces conditions sont par exemple Co, Zn, Fe, Mn, Ni.

Une autre possibilité consisterait à remplacer l'ion baryum ou l'ion tantale par d'autres ions. Les ions doivent comme précédemment, être choisis de telle sorte que le composé obtenu $\text{A}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$ ou $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$ adopte la structure perovskite.

D'autre part, le fait de désordonner la distribution des ions magnésium et tantale devrait également être une possibilité pour abaisser la conductivité thermique.

Enfin, les calculs ont montré une anisotropie de la conductivité thermique (plus faible selon l'axe c que selon l'axe a). Il n'a pas été possible de vérifier ce fait expérimentalement, mais ce pourrait l'être si l'on parvient à élaborer ce matériaux sous forme de dépôts texturés (étant donné son point de fusion très élevé, l'élaboration de monocristaux peut se révéler délicate).

Une grande partie de cette étude a été consacrée à l'étude du gravage de joints de grains des matériaux précédents dans le but de déterminer un coefficient de diffusion en surface. Cette propriété est en effet importante pour avoir une idée de la stabilité des structures poreuses que constituent les couches céramiques pour barrières thermiques.

Pour ce faire, une expérience de gravage aux joints de grains a été mise en place. Il s'agit de suivre l'évolution de joints de grains sélectionnés après diverses durées (de 3 à 96h) à une température donnée (entre 1100 et 1400 °C). Ces suivis ont été effectués par microscopie à force atomique (AFM), pour obtenir les profils des joints de grains, couplée à l'EBS (electron back scattering diffraction), pour évaluer l'anisotropie de l'énergie de surface des oxydes. Les évolutions des profils des joints de grains obtenues ont été confrontées à une théorie proposée par Mullins permettant de déduire les coefficients de diffusion des matériaux.

Pour la zircone yttrée, on obtient des coefficients de diffusion en surface à 1100, 1200 et 1400°C du même ordre de grandeur que ceux proposés dans la littérature. A 1200°C, il est de l'ordre de 5.10^{-16} m²/s. Nous pouvons proposer une loi de type Arrhenius pour le coefficient de diffusion en surface entre 1100 et 1400°C : $D_s = D_{s0} * \exp(-E_{as}/RT)$, avec $D_{s0} = 1,6.10^{-4}$ m²/s et $E_{as} = 322$ kJ/mol.

Pour le BMT, seules les mesures à 1100 et 1200°C ont été exploitables. On trouve des coefficients de diffusion de surface significativement plus grands que pour la zircone yttrée (de l'ordre de $1,5.10^{-14}$ m²/s à 1200°C). A 1400°C, les faciès des surfaces sont très perturbés, des phénomènes de sublimation perturbent les mesures et rendent difficiles les interprétations. Pour en retirer un coefficient de diffusion de surface, il faut prendre en compte alors la diffusion par évaporation. Pour aller plus en avant, il faudrait donc effectuer par exemple des mesures à l'aide d'une thermobalance pour évaluer les cinétiques de sublimation. Cependant, les résultats à plus basses températures sont suffisants pour comparer le système BMT avec la zircone yttrée et conclure sur le fait que malgré des propriétés thermiques intéressantes et un très haut point de fusion, ce composé est limité en terme de résistance au frittage impliquant la diffusion en surface.

¹ M. Fèvre, « *Etudes microstructurales d'oxydes désordonnés et modélisation de leurs propriétés thermiques* », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay (2003)

ANNEXE I

CALCUL NUMERIQUE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

<i>I</i>	<i>THERMACALC</i>	<i>202</i>
<i>II</i>	<i>Paramètres décrivant les structures.....</i>	<i>202</i>
<i>III</i>	<i>Validation de la version modifiée</i>	<i>204</i>
<i>IV</i>	<i>Influence du potentiel interatomique</i>	<i>207</i>

I THERMACALC

Les conductivités thermiques ont été calculées par dynamique moléculaire au moyen d'une version modifiée de THERMACALC, un logiciel développé par M. Fèvre (ONERA/LEM). Pour plus de détails on se référera aux notes techniques ONERA rédigées par M. Fèvre (THERMACALC) et par J.M. Dorvaux (THERMACALC, version modifiée). Nous reportons dans cette annexe les données utilisées pour nos calculs et quelques résultats de calculs préliminaires que nous avons effectués, notamment pour comparer les deux versions.

II Paramètres décrivant les structures

- Zircones yttriées

Eléments

Zirconium : Zr, chargé 4+, masse atomique 91,224

Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994

Yttrium : Y, chargé 3+, masse atomique 88,90585

Maille élémentaire

Zr [0.0,0.0,0.0], Zr [0.5,0.5,0.0], Zr [0.0,0.5,0.5], Zr [0.5,0.0,0.5]

O [0.25,0.25,0.25], O [0.25,0.25,0.75], O [0.25,0.75,0.25], O [0.25,0.25,0.75], O [0.75,0.25,0.25], O [0.75,0.25,0.75], O [0.75,0.75,0.25], O [0.75,0.75,0.75]

Paramètres de maille

$a=b=c=0.520$ nm et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

Zr-Zr (0 0 0), Zr-Y (0 0 0), Zr-O (0 985.850 0), Y-Y (0 0 0), Y-O (0 1345.075 2.8645087), O-O (27.89 22759.942 6.7114094)

Dopage:

Substitution de deux ions zirconium par deux ions yttrium entraîne une lacune d'oxygène

- Perovskites simples ABO_3

Eléments

A, chargé 2+, masse atomique ***

B, chargé 4+, masse atomique ***

Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994

Maille élémentaire

A [0.0,0.0,0.0]

B [0.5,0.5,0.5]

O [0.5,0.5,0.0], O [0.0,0.5,0.5], O [0.5,0.0,0.5]

Paramètres de maille

$a=b=c$ (en nm) et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

A-A (0 0 0), A-B (0 0 0), A-O (0 *** **), B-O (0 *** **), O-O (27.89 22759.942 6.7114094)

- **BMT cubique désordonné (phase à basse température)**

Eléments

Baryum : Ba, chargé 2+, masse atomique 137,327
 Magnésium : Mg, chargé 2+, masse atomique 24,3050
 Tantale : Ta, chargé 5+, masse atomique 180,9479
 Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994
 Yttrium : Y, chargé 3+, masse atomique 88,90585

Maille élémentaire

Ba [0,0,0], Ba [0.33,0.67,0.67], Ba [0.67,0.33,0.33]
 Mg [0,0,0.5]
 Ta [0.33,0.67,0.17], Ta [0.67,0.33,0.83]
 O [0.5,0.5,0], O [0,0.5,0], O [0.5,0,0], O [0.17,0.83,0.33], O [0.17,0.33,0.33], O [0.67,0.83,0.33], O [0.83,0.17,0.67], O [0.83,0.67,0.67], O [0.33,0.17,0.67]

Paramètres de maille

$a=b=c=0.409$ nm et $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Potentiels interatomiques

Ba-Ba (0 0 0), Ba-Mg (0 0 0), Ba-Ta (0 0 0), Ba-O (0 931.700 2.5322867), Ba-Y (0 0 0), Mg-Mg (0 0 0), Mg-Ta (0 0 0), Mg-O (0 710.500 3.0845157), Mg-Y (0 0 0), Ta-Ta (0 0 0), Ta-O (0 3023.184 3.3333333) (potentiel du nobium 5+), Ta-Y (0 0 0), O-O (27.89 22759.942 6.7114094), Y-O (0 1345.075 2.8645087), Y-Y (0 0 0)

Dopage:

Substitution d'un tantale par un yttrium entraîne une lacune

- **BMT hexagonal ordonné (phase à haute température)**

Eléments

Baryum : Ba, chargé 2+, masse atomique 137,327
 Magnésium : Mg, chargé 2+, masse atomique 24,3050
 Tantale : Ta, chargé 5+, masse atomique 180,9479
 Oxygène : O, chargé 2-, masse atomique 15,9994

Maille élémentaire

Ba [0,0,0], Ba [0.33,0.67,0.67], Ba [0.67,0.33,0.33]
 Mg [0,0,0.5]
 Ta [0.33,0.67,0.17], Ta [0.67,0.33,0.83]
 O [0.5,0.5,0], O [0,0.5,0], O [0.5,0,0], O [0.17,0.83,0.33], O [0.17,0.33,0.33], O [0.67,0.83,0.33], O [0.83,0.17,0.67], O [0.83,0.67,0.67], O [0.33,0.17,0.67]

Paramètres de maille

$a=b=0.578$ nm et $c=0.707$ nm

$$\alpha=\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ$$

Potentiels interatomiques

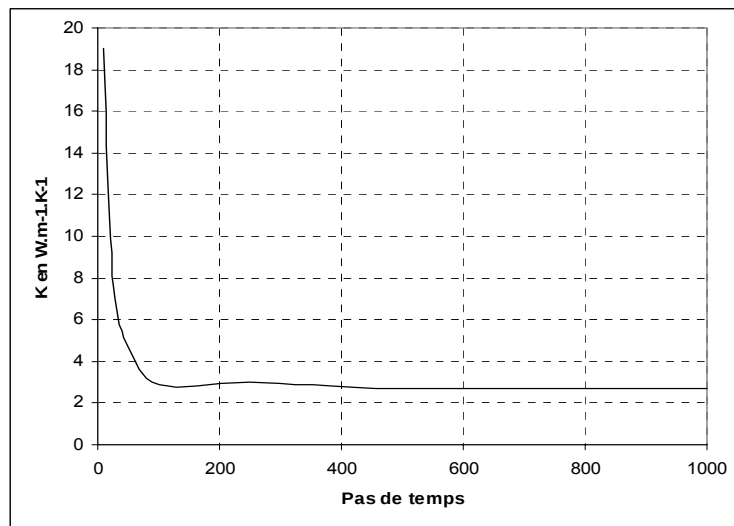
Ba-Ba (0 0 0), Ba-Mg (0 0 0), Ba-Ta (0 0 0), Ba-O (0 931.700 2.5322867), Ba-Y (0 0 0), Mg-Mg (0 0 0), Mg-Ta (0 0 0), Mg-O (0 710.500 3.0845157), Mg-Y (0 0 0), Ta-Ta (0 0 0), Ta-O (0 3023.184 3.3333333) (potentiel du nobium 5+), Ta-Y (0 0 0), O-O (27.89 22759.942 6.7114094), Y-O (0 1345.075 2.8645087), Y-Y (0 0 0)

III Validation de la version modifiée

- Zircone Yttrée

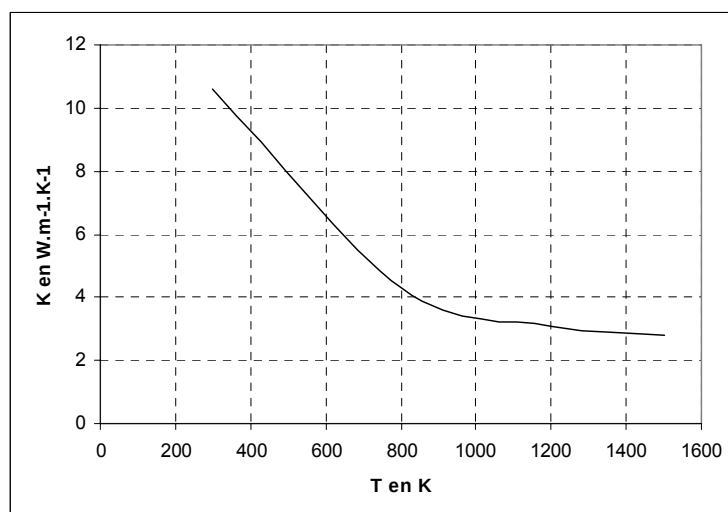
(Travaux faits sur la version séquentielle)

➤ Influence du pas de temps de calcul sur la conductivité à 1500 K du système $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$



Un palier est observé à partir de 100 pas de temps. Avant, la conductivité est nettement surestimée.

➤ Influence de la température sur la conductivité du système $\text{ZrO}_2\text{-}8\%\text{Y}_2\text{O}_3$



On observe bien une diminution de la conductivité avec l'augmentation de la température.

- **PEROVSKITES**

Validation de la nouvelle version du programme

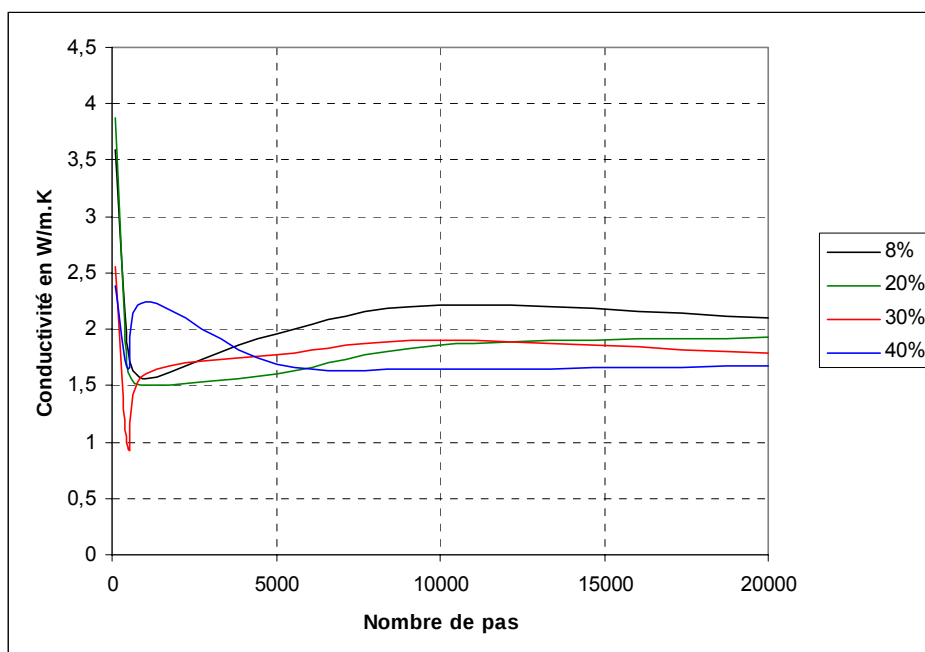
Comparaison des résultats obtenus sur des systèmes perovskites également étudiés par M. Fèvre :

T = 1500K	Conductivité en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ M. Fèvre	Conductivité en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ recalculée
CaZrO ₃ -8Y ₂ O ₃	2,43	2,1
CaZrO ₃ -20Y ₂ O ₃	2,092	1,93
CaZrO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,96	1,79
CaZrO ₃ -40Y ₂ O ₃	1,812	1,68
CaHfO ₃ -8Y ₂ O ₃	2,15	1,85
CaHfO ₃ -20Y ₂ O ₃	1,88	1,7
CaHfO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,722	1,64
CaHfO ₃ -40Y ₂ O ₃	1,694	1,57
CaCeO ₃ -8Y ₂ O ₃		2,01
CaCeO ₃ -20Y ₂ O ₃	1,62	1,78
CaCeO ₃ -30Y ₂ O ₃	1,675	1,71
CaCeO ₃ -40Y ₂ O ₃		1,7

Les résultats obtenus pour les deux systèmes (hypothétiques) CaHfO₃-Y₂O₃ et CaZrO₃-Y₂O₃ sont légèrement inférieurs à ceux de Mathieu, et légèrement supérieurs pour le système CaCeO₃-Y₂O₃ ; mais compte tenu des incertitudes de calculs (liées notamment aux calculs des flux et au calcul de la pente de la courbe flux en fonction de la force), ces résultats permettent de valider la nouvelle version du programme (l'ordre de grandeur est bon et la variation de la conductivité thermique en fonction du pourcentage molaire de Y₂O₃ est correcte).

Etudes paramétriques sur les trois systèmes perovskites simples :

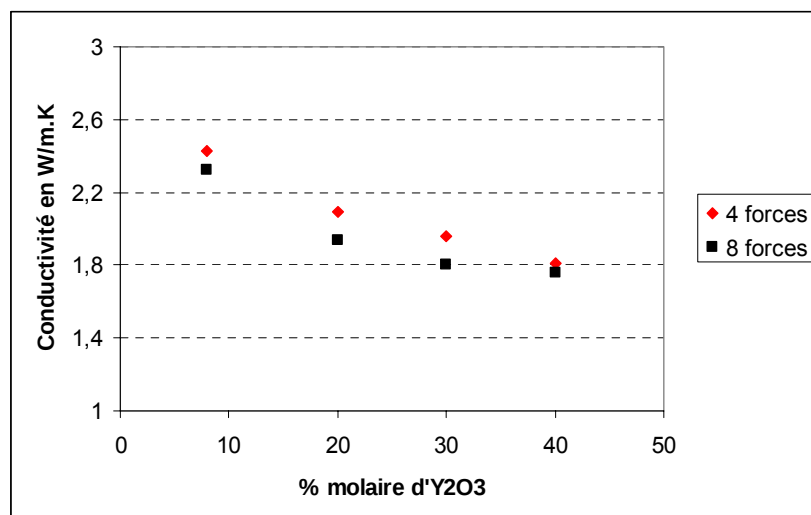
Le système utilisé pour cette étude est CaZrO₃-Y₂O₃ pour différents pourcentages molaires de Y₂O₃ à la température de 1500K (ce n'est pas présenté ici mais les mêmes études ont également été réalisées sur les autres systèmes CaHfO₃-Y₂O₃ et CaCeO₃-Y₂O₃). Le figure ci-dessous présente la conductivité thermique de ce système dopé à 8, 20, 30 et 40% molaires de Y₂O₃ en fonction du nombre de pas.

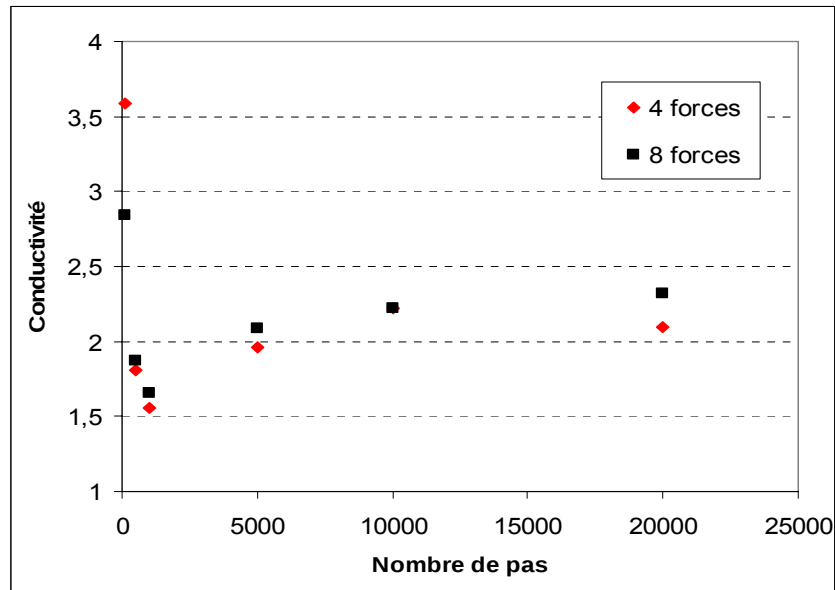


On peut voir ensuite qu'au-delà de 10000 pas, un palier semble se former, et ce pour tous les dopages.

Il semble donc que 10000 pas soient suffisants pour effectuer le calcul de la conductivité sur les systèmes type perovskites.

Les deux figures ci-dessous présentent la conductivité thermique de ce système en fonction du nombre de forces appliquées (pour les différents dopages : 8, 20, 30 et 40% molaires de Y_2O_3) et en fonction du nombre de pas de temps appliqué (pour un dopage à 8% molaires de Y_2O_3).





Nous observons que le nombre de forces utilisées pour le calcul de la conductivité thermique ne semble pas modifier tellement les valeurs des conductivités, et ce pour tous les dopages et tous les pas de temps.

(Les graphiques ne sont pas reportés ici, mais on obtient les mêmes variations en fonction du nombre de pas de temps pour les dopages à 20, 30 et 40%).

IV Influence du potentiel interatomique

Une étude sur l'influence des paramètres utilisés pour définir le potentiel interatomique a alors été menée afin d'estimer l'erreur introduite sur le calcul de la conductivité thermique du BMT en utilisant le potentiel du niobium.

Comme présenté dans le premier chapitre, l'énergie du système est obtenu par :

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N \Theta_{ij}(r_{ij}) \quad \text{Équation 1}$$

où r_{ij} est la distance interatomique et Θ_{ij} est le potentiel interatomique. Le potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham a été utilisé et est défini par :

$$\Theta_{ij}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad \text{Équation 2}$$

où ρ_{ij} représente l'énergie cohésive, A_{ij} représente le paramètre de maille et C_{ij} représente les constantes élastiques. Si l'on regarde les dérivées de ce potentiel par rapport à ces trois paramètres, nous constatons que A_{ij} et ρ_{ij} vont être influents :

$$\frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial A_{ij}} = e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}} ; \quad \frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial C_{ij}} = -\frac{1}{r_{ij}^6} ; \quad \frac{\partial \Theta_{ij}}{\partial \rho_{ij}} = A_{ij} \cdot \frac{r_{ij}}{\rho_{ij}^2} \cdot e^{-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}}$$

Nous avons donc effectué des calculs de conductivité thermique du BMT à 1200°C en faisant varier dans un premier temps la valeur de ρ_{ij} puis celle de A_{ij} .

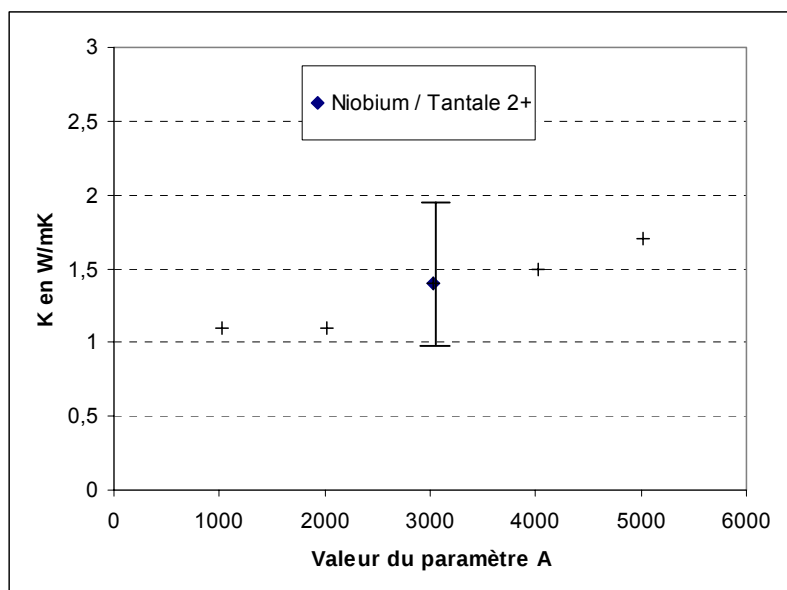


Figure 1 : Variation de la conductivité thermique calculée du BMT ordonné avec la valeur du paramètre ρ du potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham

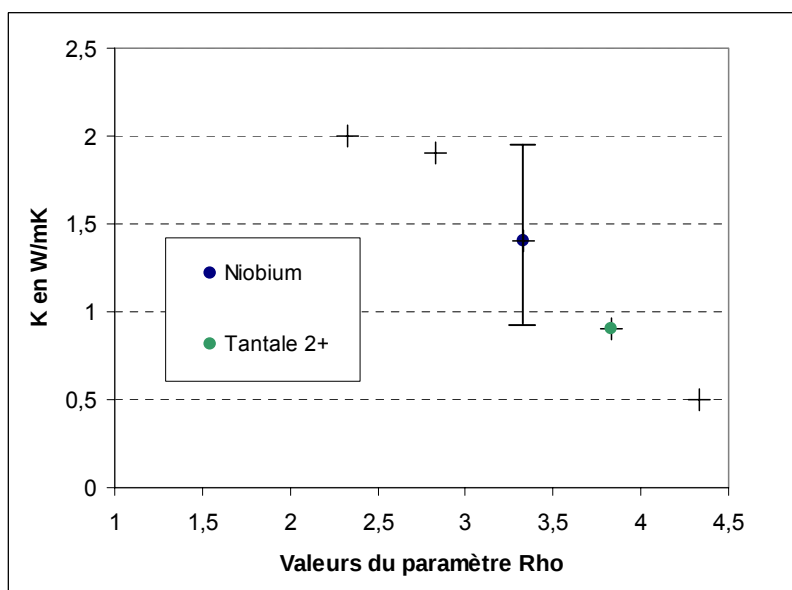


Figure 2 : Variation de la conductivité thermique calculée du BMT ordonné avec la valeur du paramètre A du potentiel interatomique de Born-Mayer-Buckingham

Nous observons que la valeur du paramètre A n'est pas critique. Nous obtenons une conductivité thermique comprise 1,1 et 1,7 W/mK. Le paramètre ρ est un peu plus influent, la conductivité thermique obtenue est comprise entre 0,5 et 2 W/mK.

Sur chaque figure nous avons indiqué le paramètre correspondant au niobium chargé 5+ utilisé pour nos calculs du BMT provenant de Lewis¹. Nous avons également indiqué, à titre de comparaison, les valeurs correspondantes au tantale chargé 2+, provenant d'un auteur différent (Woodley²).

Ceci montre que nous n'avons pas fait une grande erreur en effectuant nos calculs à l'aide du potentiel interatomique du niobium.

¹ Lewis, 1985 (<http://www.ri.ac.uk/Potentials>)

² Woodley, 1999 (<http://www.ri.ac.uk/Potentials>)

ANNEXE II

METHODES D'ELABORATION

<i>I</i>	<i>Attrition - Séchage.....</i>	<i>210</i>
<i>II</i>	<i>Traitement thermique.....</i>	<i>211</i>
<i>III</i>	<i>Pressages^{1,2}</i>	<i>211</i>

I Attrition - Séchage

Toutes les étapes d'élaboration des céramiques massives ont été réalisées sur des équipements du département Matériaux Systèmes et Composites de l'ONERA, après avoir bénéficié, pour les prendre en main, d'informations très utiles de la part de M.-H. Ritti, M. Menet et J.F. Justin.

Attrition^{1,2}:

Pour éliminer les hétérogénéités (agglomérats, agrégats) des poudres céramiques, il est généralement nécessaire d'avoir recours à des traitements de broyage et/ou à des traitements ultrasoniques.

Pour nos poudres, généralement, un premier traitement de broyage est effectué pendant 24h puis un second de 8 à 24h après le premier traitement thermique.

Le broyage en voie humide va diminuer la taille des grains et augmenter notablement leur surface spécifique car le solvant évite l'agglomération tant que la taille des particules n'est pas trop faible (< 1 microns). Il permet d'abaisser les températures de frittage et d'obtenir des matériaux denses avec une microstructure fine. Il permet également d'homogénéiser la composition dans le mélange, ce qui va aider à la formation de l'une solution solide. Le solvant choisi pour l'élaboration de nos matériaux est l'éthanol qui est un bon milieu de dispersion et qui ne nécessite pas d'étape de déliantage puisqu'il s'élimine simplement au séchage.

L'appareil choisi pour effectuer les broyages est un attriteur UNION PROCESS (cf. **Figure 1**) destiné à la recherche en laboratoire. Un moteur entraîne l'axe relié à un arbre (en plastique) muni de quatre bras (en zircone car l'usure est plus forte aux extrémités) horizontaux plongeant dans le récipient de broyage (cuve cylindrique revêtue sur sa face interne d'un copolymère éthylène-tétrafluoréthylène ce qui lui confère une résistance élevée à l'impact, une bonne tenue à l'abrasion et un comportement excellent face à divers produits chimiques. La cuve possède également un col pour permettre une meilleure circulation des billes à l'intérieur) qui contient le mélange des poudres ainsi que des billes (en zircone yttrée de 3 mm de diamètres. Le choix des billes s'effectue selon plusieurs critères : leur masse volumique doit être supérieure à celle de la poudre à broyer, leur taille doit être choisie en fonction du diamètre médian des particules à broyer et de la durée de broyage, leur dureté doit être la plus forte possible, leur usure, même minime, ne doit pas affecter le produit broyé). L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau sur la face externe de la cuve. Lorsque les bras sont mis en rotation (vitesse de rotation comprise entre 250 et 360 tours/minute), ils exercent des forces dites d'attrition sur les billes. Les billes sont alors animées d'un mouvement de rotation et un mouvement de translation. La combinaison de ces deux mouvements donne lieu à la formation d'un vortex : les billes situées au-dessus de la barbotine descendent par le vortex et remontent à la surface par l'extérieur du récipient.

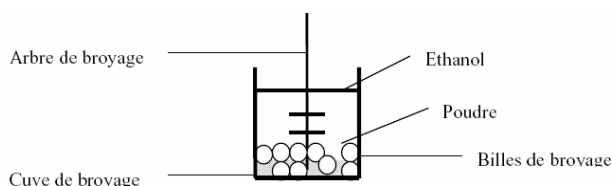


Figure 1 : Schéma de fonctionnement de l'attriteur

¹ F. Wolf, « Etude et modélisation du broyage ultrafin d'une poudre de zircone. Mécanosynthèse d'alliages à base de zircone. Matériaux denses à nanograins », thèse de l'INPL (1995)

² B. Leclercq, « Etude de la conductivité thermique de matériaux à base de zircone. Relation avec la composition et la microstructure dans des systèmes binaires et ternaires », thèse de l'université de Limoges (2002)

Séchage :

Suite aux attritions, les poudres sont séchées, tout d'abord 1h sous agitation magnétique à 50°C puis 12h à l'étuve à 80°C. Les poudres sont alors broyées manuellement à l'aide d'un mortier en agate.

II Traitement thermique

Après le premier broyage, un traitement thermique de 4h à 1300°C est réalisé. Il a pour but d'achever la formation de la solution solide.

Après le deuxième broyage, un traitement thermique de frittage est réalisé.

Ces traitements thermiques ont été réalisés dans différents fours :

- un four fermé sous air à résistor en MoSi₂ (Mecker et Nabertherm)
- un four tubulaire sous air (Pyrox)

La vitesse de montée en température est 300°C/h dans chaque cas, le refroidissement se fait librement.

III Pressages^{1,2}

Plusieurs techniques de mises en forme peuvent être mises en œuvres. Les techniques les plus courantes sont le coulage (la suspension est coulée dans un moule qui adsorbe la plus grande partie du solvant et qui donne la forme finale de l'objet, puis la pièce est séchée) et le pressage (il s'agit de comprimer les poudres sèches, c'est une opération cruciale pour la suite car le moindre défaut engendré par cette opération entraînera la fissuration de la pièce) qui peut s'effectuer de manière uniaxiale ou isostatique à froid ou à chaud.

Dans un premier temps, le pressage isostatique à froid est utilisé pour mettre en forme nos poudres.

C'est la méthode la plus couramment employée pour mettre en forme des céramiques. La compaction isostatique de poudre permet d'éviter les gradients de densité macroscopiques (qui sont des défauts courants) qui contribuent à un frittage différentiel.

Le dispositif expérimental utilisé est le suivant : on remplit de poudre une gaine en latex (de diamètre 5 ou 20 mm, d'épaisseur 4/10 mm et de longueur 40 et 100 mm) que l'on ferme aux deux extrémités par des bouchons en silicone. La poudre est tassée aux ultrasons puis le vide est fait dans la gaine. Celle-ci est introduite ensuite dans la chambre de la presse isostatique à froid (dont le diamètre est de 60 mm et la hauteur de 250 mm). La compaction se fait par l'intermédiaire d'un bain d'huile que l'on monte en pression entre 50 et 200 MPa durant 1 à 5 minutes, selon la nature des poudres et des échantillons finaux désirés. La pression maximale est choisie telle qu'elle soit assez importante pour compacter la poudre tout en évitant les fissurations dans les échantillons finaux et telle que la densité finale soit proche de 100%.

Des pressages isostatiques à chaud ont également été effectués. Ils ont été réalisés par J.L. Lunel du département matériaux métalliques de l'ONERA. Le principal facteur qui distingue le pressage isostatique à chaud des autres pressages est l'utilisation d'un gaz comme milieu transmetteur de pression. Ce procédé de mise en forme et/ou frittage à hautes températures et à hautes pressions agit sur toute la surface simultanément et également. Les cinétiques de frittage sont améliorées grâce à la pression appliquée.

Le dispositif expérimental utilisé est la suivant : les poudres sont préalablement préformées grâce à un compactage isostatique à froid pour augmenter leur densité avant la compaction à chaud. Les compacts obtenus sont disposés dans une gaine de tantale (diamètre : 25mm et longueur : 100mm), ils sont isolés les uns des autres et de la gaine par une poudre adaptée (ne réagissant pas avec les éléments des différents oxydes) pour éviter la diffusion du tantale dans les échantillons. La gaine ainsi remplie est introduite dans un four en graphite supportant des températures jusqu'à 2000°C et des pressions jusqu'à 200MPa. Le four est dans une chambre sous pression. Pour effectuer la compaction, la pression est appliquée par l'intermédiaire du gaz inerte (argon) remplissant la chambre. La gaine évite à l'argon de pénétrer dans les échantillons. Le tantale a été choisi car c'est un métal déformable à chaud, il possède une bonne tenue mécanique et une stabilité dimensionnelle en température (jusqu'à 2200°C). Il est cependant sensible aux contaminants comme l'oxygène ou

l'azote, c'est pourquoi la gaine de tantale est entourée d'une feuille de niobium qui piège toute pollution éventuelle.

Enfin, le **pressage uniaxial à froid** est finalement utilisé pour mettre en forme nos poudres. Le pressage uniaxial consiste à compacter la poudre contenue dans une cavité rigide en appliquant une pression dans une direction uniaxiale à l'aide d'un ou plusieurs poinçons rigides. La cavité rigide est formée d'une base mobile et nommée le poinçon bas, et d'une matrice, pouvant être mobile ou fixe et nommée la matrice du moule de pressage.

Pour le pressage uniaxial simple (cf. **Figure 2**), la pression est appliquée par le biais du poinçon haut qui pénètre dans la cavité contenant la poudre à presser. Durant cette étape, le poinçon bas et la matrice restent immobiles. Une fois que la pièce est compactée, le poinçon haut se retire et le mouvement du poinçon bas éjecte la pièce du moule. Etant donné que la friction entre les particules et le moule entraîne des gradients de densité dans la pièce, le pressage uniaxial simple est utilisé seulement pour produire des pièces de géométrie simple et d'épaisseur réduite. Ce type de pressage a donc donné lieu à des échantillons denses de forme circulaires de diamètres 10 mm et d'épaisseurs 2 à 5 mm. La pression maximale appliquée a été de 100 kN pendant 1 à 2 minutes.

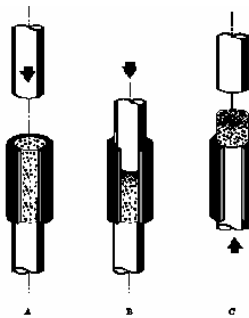


Figure 2 : Pressage uniaxial

ANNEXE III

METHODES D'OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES

<i>I</i>	<i>Diffraction des rayons X</i>	<i>214</i>
<i>II</i>	<i>Microscope électronique à balayage – Analyse EDX</i>	<i>214</i>
<i>III</i>	<i>Porosimétrie à l'eau</i>	<i>214</i>
<i>IV</i>	<i>Analyse chimique par ICP (plasma inductif haute fréquence)</i>	<i>216</i>

I Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction ont été réalisés par Claire Sanchez du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Appareillage :

Le matériel utilisé est le suivant :

- générateur de rayons X Philips PW 1730
- tube à anticathode de cuivre, 35 kV, 20 mA ($\lambda_{K\alpha 1}=0,154056$ nm, $\lambda_{K\alpha 2}=0,154439$ nm)
- monochromateur arrière à lame de graphite (rayonnement K_{α} du cuivre)
- baie et microprocesseur Philips PW 1710
- goniomètre horizontal Oméga Philips PW 1380
- programme Philips ADP
- configuration Bragg-Bentano

Méthode d'exploitation des diagrammes et détermination du paramètre d'ordre :

L'indexation des diagrammes de diffraction des rayons X pour l'analyse qualitative s'effectue d'après les fiches JCPDS correspondantes aux différentes phases possiblement présentes dans les échantillons.

Le paramètre d'ordre S de la perovskite BMT est calculé à partir des intensités des raies (100) et (110) :

$$S = \sqrt{\frac{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{obs}}{\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord}}}$$

où $\left(\frac{I_{100}}{I_{110}}\right)_{ord} = \frac{8,3}{100}$ est le rapport des intensités des raies pour une structure complètement ordonnée¹.

II Microscope électronique à balayage – Analyse EDX

Ces observations et ces analyses ont été effectuées avec la collaboration de Catherine Rio du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Les observations au microscope électronique à balayage ont été effectuées sur un DSM 982 GEMINI équipé d'un canon à émission de champ (FEG), couplé à un dispositif de spectrométrie X à dispersion d'énergie. Les échantillons massifs et les poudres ont été recouverts d'un dépôt de carbone de quelques angströms pour permettre l'évacuation des charges lors des observations.

Certaines observations ont été couplées à l'analyse EDX pour le dosage local des différents taux des éléments dans les différentes phases contenues dans les échantillons.

III Porosimétrie à l'eau

Ces mesures ont été effectuées après avoir bénéficié de l'expérience d'Odile Lavigne du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Deux grandeurs sont essentielles pour caractériser un matériau poreux, à savoir :

¹ R. Guo, S. Bhalla et L.E. Cross, "Ba(Mg_{1/3}Ta_{2/3})O₃ single crystal fiber grown by the laser heated pedestal growth technique", Journal of Applied Physics 75(9), p. 4704-4708 (1994)

- son taux de porosité global (ε), incluant la porosité ouverte (ε_o) communiquant avec l'extérieur, et la porosité fermée (ε_f) totalement incluse dans la phase solide

- sa masse volumique apparente ρ' , dans laquelle entrent en compte la masse volumique propre de la phase solide (ρ_{th} , calculable à partir des données structurales) et le taux de porosité global (ε).

Il peut être également intéressant de connaître la masse volumique solide apparente (ρ), c'est-à-dire celle du matériau restreint à la phase solide et à la porosité fermée. Les relations définissant et liant toutes ces grandeurs sont les suivantes (m étant la masse du matériau) :

$$\rho_{th} = \frac{m}{V_s} \quad \text{Équation 1}$$

$$\rho = \frac{m}{(V_s + V_f)} \quad \text{Équation 2}$$

$$\rho' = \frac{m}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 3}$$

$$\varepsilon = \frac{(V_o + V_f)}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 4}$$

$$\varepsilon_f = \frac{V_f}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 5}$$

$$\varepsilon_o = \frac{V_o}{(V_s + V_f + V_o)} \quad \text{Équation 6}$$

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho'}{\rho_{th}} \quad \text{Équation 7}$$

$$\varepsilon_f = \rho' \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_{th}} \right) \quad \text{Équation 8}$$

$$\varepsilon_o = 1 - \frac{\rho'}{\rho} \quad \text{Équation 9}$$

Vi représente le volume du constituant i (s = phase solide, f = porosité fermée et o = porosité ouverte).

La porosimétrie à l'eau² est une méthode d'imprégnation par l'eau (méthode d'Archimède) qui est quantitative et globale. Elle repose sur une triple pesée:

- 1) La pesée de l'échantillon sec (étuvé à 150°C pendant 16 h) → m_1
- 2) L'imprégnation sous vide par l'eau (pompage à l'aide d'une trompe à eau, pendant 2 h) puis pesée de l'échantillon immergé dans l'eau → m_2
- 3) La pesée de l'échantillon à l'air, la porosité ouverte étant toujours remplie d'eau → m_3 .

A partir de ces trois masses et connaissant la masse volumique de l'eau à la température de l'expérience (ρ_{H_2O}), les grandeurs suivantes peuvent être calculées :

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 - m_2} \rho_{H_2O} \quad \text{Équation 10}$$

$$\rho' = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \rho_{H_2O} \quad \text{Équation 11}$$

² Norme prEN 623-2 (1991)

$$\varepsilon_0 = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \quad \text{Équation 12}$$

Précisons que la taille minimale des pores accessibles à l'eau par cette technique est de 25 nm. D'après la norme, pour des matériaux comportant plus de 1% de porosité ouverte, la précision obtenue sur les masses volumiques est de 0,3% pour des masses correspondantes supérieures à 3 g, déterminées au mg près.

IV Analyse chimique par ICP (plasma inductif haute fréquence)

Ces analyses ont été effectuées par Michel Armand du département Matériaux Métalliques et Procédés de l'ONERA.

Principe de la méthode :

L'échantillon à analyser est introduit sous forme liquide (la poudre est mise en solution par une attaque acide en milieu fermé) dans un plasma d'argon à très haute température. Les atomes excités dans le plasma émettent un rayonnement caractéristique permettant, après analyse spectrale, l'identification des espèces chimiques présentes et la détermination des concentrations en utilisant des témoins de composition connue. La précision de la mesure est de 2%.

Dispositif expérimental :

Le plasma d'argon est obtenu à l'aide d'une bobine connectée à un générateur haute fréquence. Le spectromètre utilisé est un spectromètre UV séquentiel avec excitation par plasma inductif haute fréquence, le domaine spectral utilisé ici est de 170 à 800 nm.

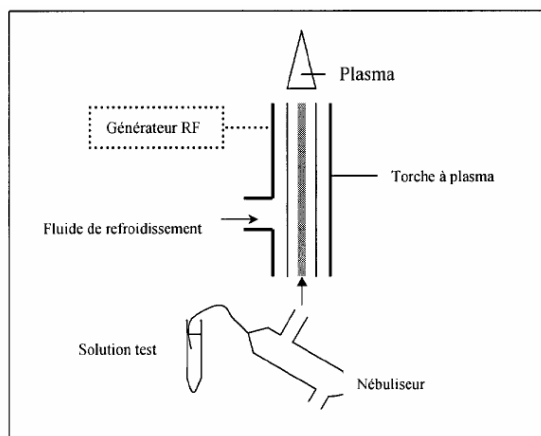


Figure 1 : Schéma de fonctionnement de la méthode d'analyse chimique par ICP

ANNEXE IV

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE

<i>I</i>	<i>Principe de la mesure par méthode flash laser</i>	<i>218</i>
<i>II</i>	<i>Mesure de la diffusivité thermique</i>	<i>220</i>
<i>III</i>	<i>Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité</i>	<i>229</i>

I Principe de la mesure par méthode flash laser

Didier Demange, du département Matériaux Systèmes et Composites de l'ONERA, a développé plusieurs appareillages destinés à mesurer la diffusivité thermique, la chaleur spécifique et l'émissivité, sur des matériaux de nature quelconque (isolants thermiques, conducteurs, métaux, minéraux, matériaux composites). Cette annexe a été écrite à partir de documents [1 à 4] cités dans le texte et de l'expérience de plusieurs utilisateurs du banc laser, dont la nôtre.

Dans tous les cas, le principe de la méthode est basé sur l'analyse de l'évolution de la température de la face arrière d'un mur infini dont la face avant est exposée à un dirac d'énergie. On peut utiliser des éprouvettes cylindriques de 10 ou 20 mm de diamètre et de 0,15 à 5 mm d'épaisseur (l'utilisation d'éprouvette de 20 mm de diamètre améliore la représentativité des prélèvements dans le matériau et permet d'obtenir des thermogrammes de meilleure qualité par l'amélioration du rapport signal/bruit des signaux de température). L'originalité de la méthode repose sur l'utilisation d'un laser CO₂ continu, à flux modulable et à forte puissance optique (3000W, flux énergétique beaucoup plus élevé qu'avec un resistor en graphite) pour fournir le dirac d'énergie. Le diamètre du faisceau laser correspond à celui de l'éprouvette et la durée des impulsions est courte devant la durée des phénomènes thermiques. La température moyenne de l'échantillon (de 20 à 2500°C) est obtenue par chauffage auxiliaire haute fréquence.

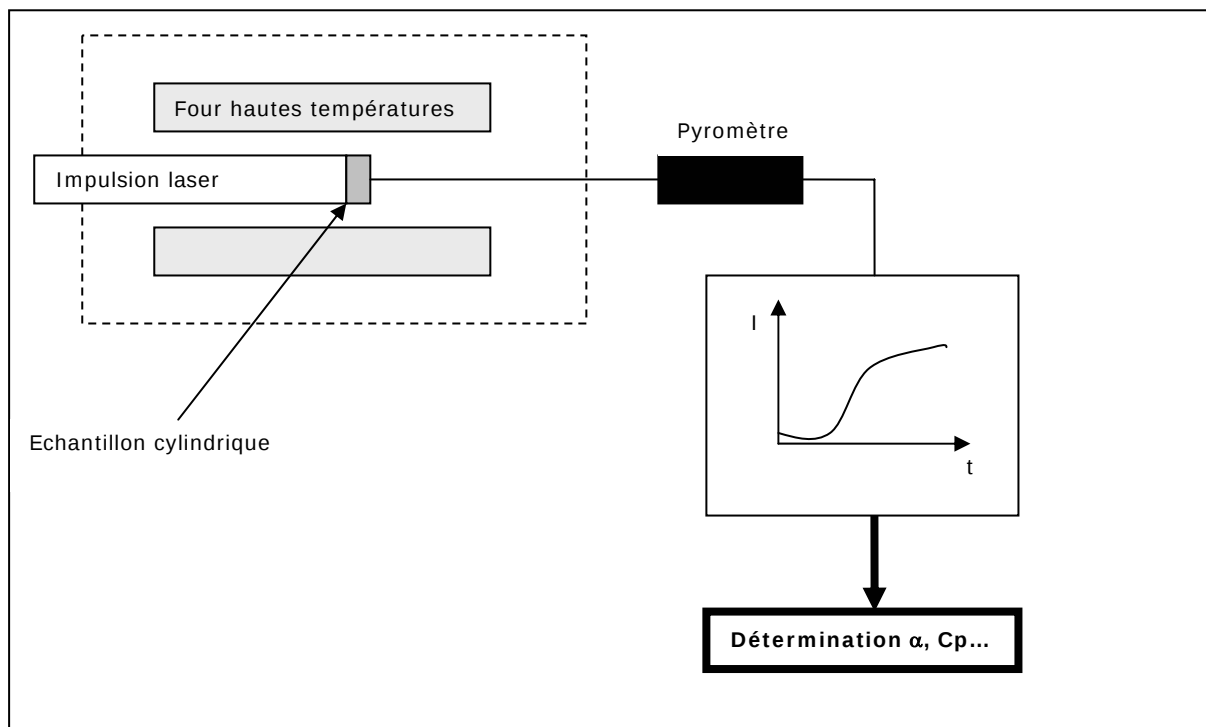


Figure 1 : Schéma de principe de la mesure

Le dispositif est constitué d'une enceinte cylindrique en acier inoxydable refroidie par circulation d'eau au travers de doubles parois. Cette enceinte est reliée à une pompe à vide primaire autorisant la réalisation de mesures sous vide ou sous atmosphère contrôlée de gaz neutre. Un resistor en graphite de 300 mm de long alimenté par un bloc de puissance à thyristor autorise des mesures jusqu'à des températures pouvant atteindre 2500°C.

La détection et l'enregistrement de l'impulsion laser sont réalisés pour chaque mesure. Un traitement informatique permet de connaître la durée exacte de l'impulsion laser et la position de son barycentre énergétique par rapport au temps.

La rotation du barillet porte-échantillon est assurée par un moteur pas à pas relié mécaniquement à une couronne dentée interne au four sur laquelle est fixé un porte-échantillon en graphite.

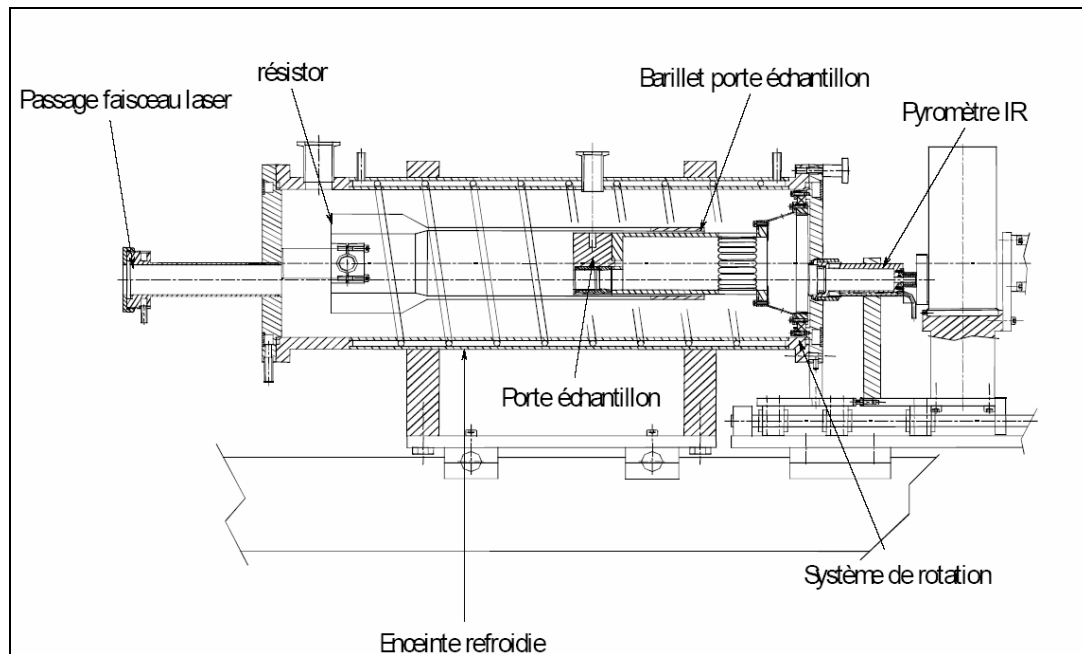


Figure 2 : Diffusimètre multi-échantillon - Vue de l'enceinte de l'essai

L'appareillage comprend :

- un support goniométrique de l'échantillon :

L'échantillon de mesure est un disque de 10 mm de diamètre dont l'épaisseur peut être de 0,5 à 3 mm. Cet échantillon est positionné dans un suscepteur de graphite isolé soumis au champ HF de chauffage. Ce suscepteur est centré sur un cône évidé de graphite et une bague d'alumine. Cet ensemble repose sur la table goniométrique possédant 5 degrés de liberté. Cette table permet des petits déplacements pour les réglages nécessaires aux alignements et au centrage de l'échantillon par rapport au faisceau laser incident.

- une enceinte à vide :

Etant donné les températures de travail, l'échantillon est placé dans une enceinte à vide à parois refroidies, équipée d'un groupe de pompage (primaire, secondaire et piège à azote liquide) permettant de travailler à 10^{-6} torr jusqu'à 2500K. Cette enceinte cylindrique de 300 mm de diamètre et de 300 mm de hauteur reçoit sur les plans supérieur et inférieur respectivement :

- ✓ le pyromètre de mesure de la température arrière de l'échantillon et le prisme total nécessaire à l'étalonnage et au contrôle de ce pyromètre ;
- ✓ l'ensemble optique intéressant le traitement avant de l'échantillon, il existe deux ensemble distincts adaptés : l'un à la mesure du coefficient d'absorption monochromatique, l'autre à la mesure de la diffusivité et de la chaleur spécifique.

La partie avant de l'enceinte est équipée d'une porte à hublot escamotable. Elle reçoit sur sa partie droite une seconde enceinte abritant le mécanisme de la table à 5 degrés de liberté. Enfin, cette enceinte admet sur sa partie gauche le passage coaxial de l'inducteur haute fréquence permettant de chauffer le suscepteur porte-échantillon.

- un générateur haute fréquence de 12KW pour élever la température moyenne de l'échantillon :

Le générateur HF Huttinger utilisé à cette fin a une puissance utile de 12 KW et fonctionne à 600KHz, afin de permettre un couplage efficace sur des suscepteurs de petites dimensions.

- un laser CO₂ continu de 3000 watts de la marque WB ($\lambda=10,6\mu\text{m}$) :

Ce dispositif génère des impulsions de quelques milli-secondes de durée d'une vingtaine de joules en moyenne. La cavité optique du laser a été réglée de façon à fournir un profil de faisceau le plus plat possible (fonctionnement en multi-mode). L'énergie délivrée est suffisante pour caractériser des matériaux très isolants, même à haute température, sans pour autant détériorer la structure en face avant des matériaux dégradables. De plus, la longueur d'onde du rayonnement laser émis, contrairement à un laser YAG ($\lambda=1,06\mu\text{m}$) généralement utilisé pour ce type de dispositif, permet de caractériser les matériaux à base de céramique qui sont généralement très absorbants à cette longueur d'onde.

Voici ses caractéristiques :

- ✓ puissance possible dans le faisceau 50W en permanence en multi-mode, longueur d'onde de fonctionnement compatible avec une optique de puissance peu onéreuse (exclusion de $10,6\mu\text{m}$)
- ✓ un diamètre de faisceau de l'ordre de 5 mm avec une divergence inférieure à 10^{-2} radians à la puissance maximale
- ✓ un réglage électronique de puissance afin d'adapter un pilotage en modulation basse fréquence
- ✓ il permet de moduler sinusoïdalement la puissance du faisceau à des fréquences inférieures ou égales à 20 Hz, avec des amplitudes de 30W et avec une composante continue de puissance réglable en fonction de l'amplitude. Cette fonction est principalement employée pour la mesure de la diffusivité. La fonction étalon nécessaire à la mesure de la chaleur spécifique est générée par effacement rapide d'un occulteur mécanique.

- des ensembles optique et pyrométrique :

Les différents pyromètres permettent de :

- ✓ mesurer la température de la face arrière de l'échantillon (α , Cp)
- ✓ mesurer la température de la face avant de l'échantillon (α , Cp)
- ✓ mesurer des flux réfléchis (spéculaire et diffus) sur la face avant (émissivité)
- ✓ introduire le faisceau laser dans l'enceinte à vide et perpendiculairement à la face avant suivant deux modes : faible flux monomode (émissivité), haut flux multimode (α , Cp)

- une acquisition et un traitement des données

II Mesure de la diffusivité thermique

La vitesse d'homogénéisation de la température au sein de l'éprouvette est directement liée à la diffusivité thermique du matériau et aux caractéristiques géométriques de l'éprouvette. Ainsi pour une épaisseur donnée et pour un échantillon parfaitement isolé, la mesure de la diffusivité consiste en la mesure d'un temps à un stade donné du processus d'homogénéisation de la température. Par exemple, le temps pour lequel la température arrière de l'échantillon a atteint la moitié de la température d'homogénéisation est utilisé pour le calcul de la diffusivité par la méthode de Parker.

Méthode de Parker^{1,2}

Les hypothèses sont les suivantes:

1) l'impulsion de flux thermique est instantanée (Dirac d'énergie δ), uniformément répartie sur la face avant de l'échantillon, ce qui se traduit par :

$$(\partial T / \partial \theta)_{z=0} = 0 \text{ et } (\partial T / \partial r)_{z=0} = 0 \text{ pour } t = 0 \quad \text{Équation 1}$$

2) le matériau est homogène, isotrope, opaque (le dépôt d'énergie est surfacique) et, dans les conditions de l'expérience, ses propriétés thermophysiques sont indépendantes de T (autrement dit, l'élévation de température reste faible)

3) les pertes thermiques sur les différentes faces sont nulles :

$$\forall t, (\partial T / \partial r) = (\partial T / \partial z)_{z=0} = (\partial T / \partial z)_{z=e} = 0 \quad \text{Équation 2}$$

Les hypothèses 1 et 3 associées à l'isotropie du matériau impliquent un transfert de chaleur monodimensionnel, z étant la seule variable d'espace dont dépend T.

On appelle :

- Q la densité surfacique d'énergie déposée en face avant
- e l'épaisseur de l'échantillon et R son rayon.

L'équation de diffusion de la chaleur se réduit dans ce cas à :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad \text{Équation 3}$$

Les conditions aux limites sont (adiabaticité de l'échantillon après le dépôt d'énergie) :

$$(\partial T / \partial z)_{z=0} = (\partial T / \partial z)_{z=e} = 0 \quad \text{Équation 4}$$

La condition initiale est $T_{(z > 0, 0)} = T_0 = T_{\text{amb}}$.

Le champ de température au sein de l'échantillon est donné par la relation :

¹ M. Poulain, « Etude de la conductivité thermique des revêtements céramiques à base de zircone-relation avec la composition, la microstructure et la morphologie », thèse de l'université de Paris-Sud (sept. 1999)

² W.J. Parker et al., « Flash method of determining thermal diffusivity, heat capacity, and thermal conductivity », J. Appl. Phys., 32 (9) (1961)

$$T(z,t) = T_0 + \frac{Q}{\rho c_p e} \left[1 + 2 \sum_n \cos\left(\frac{n\pi z}{e}\right) \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a t}{e^2}\right) \right] \quad \text{Équation 5}$$

Appliquée en $z = e$, cette relation conduit à l'expression suivante pour le thermogramme théorique en face arrière :

$$T(e,t) = T_0 + \frac{Q}{\rho c_p e} \left[1 + 2 \sum_n (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 a t}{e^2}\right) \right] = f(t) \quad \text{Équation 6}$$

La température maximale atteinte par la face arrière de l'échantillon est $T_{\text{lim}} = T_0 + (Q / \rho c_p e)$.

Le thermogramme expérimental $[t, F(t)]$ correspond aux valeurs de $T(e,t)$, mais pour pouvoir déterminer la diffusivité thermique, il faudrait aussi connaître la valeur de Q . Pour éviter d'avoir à mesurer cette grandeur, Parker a défini les variables réduites suivantes :

$$T^* = \frac{T - T_0}{T_{\text{lim}} - T_0} \quad \text{Équation 7}$$

$$t^* = \frac{at}{e^2} \quad \text{Équation 8}$$

(T^* = température réduite, t^* = temps réduit = Fo , nombre de Fourier de l'échantillon qui peut être défini à partir de temps adimensionnés ou à partir de longueur adimensionnées :

- à e donnée, le temps caractéristique de diffusion est $\tau_d = e^2 / a$

Fo est obtenu en rapportant l'échelle de temps à ce temps caractéristique : $Fo = t^* = t / \tau_d$

- à t donné, la longueur caractéristique de diffusion est $l_d = (a.t)^{1/2}$

Fo est obtenu en rapportant l'échelle de longueur à cette longueur caractéristique : $Fo^{-1/2} = e / l_d$)

Ces variables réduites sont alors reliées par la relation :

$$T^*(e,t^*) = \left[1 + 2 \sum_n (-1)^n \exp\left(-n^2 \pi^2 a t^*\right) \right] = f^{**}(t^*) \quad \text{Équation 9}$$

Cette expression correspond au thermogramme réduit théorique, qui peut être calculé numériquement.

Le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) $[t, F^*(t)]$ pourrait être calculé en totalité à partir du thermogramme expérimental $[t, F(t)]$, en utilisant l'Équation 7. Mais la méthode proposée par Parker consiste à comparer le thermogramme réduit théorique et le thermogramme réduit expérimental en un point particulier seulement, celui pour lequel $T^* = 1/2$ (point de demi-montée, noté $t_{1/2}$ sur l'axe des temps).

Le thermogramme réduit théorique $[t^*, f^{**}(t^*)]$ indique qu'à $T^*(e,t^*) = f^{**}(t^*) = 1/2$ correspond $t^* = 0,139$. Le point équivalent sur le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) a pour abscisse $t_{1/2}$, valeur qui peut être lue directement sur le thermogramme expérimental $[t, F(t)]$ (c'est la valeur de t pour laquelle $T(e,t) = (T_0 + T_{\text{lim}})/2$). Les temps réels et réduits étant liés par l'équation 8, la diffusivité est calculée en utilisant la relation :

$$a_{1/2} = \frac{0,139.e^2}{t_{1/2}} \quad \text{Équation 10}$$

Notons qu'en principe, pour chaque valeur du temps, on peut ainsi calculer une valeur de diffusivité (celle-ci doit rester constante si les hypothèses de départ sont effectivement vérifiées).

Cette méthode simple et rapide permet l'exploitation de thermogrammes obtenus par enregistrement graphique. Elle présente cependant l'inconvénient de ne pas tenir compte des pertes thermiques ; il a été constaté en effet, que des erreurs pouvant atteindre 40% peuvent apparaître lors de mesures sur des matériaux isolants. Pour un matériau homogène et en l'absence d'anomalies expérimentales, on doit obtenir une valeur constante de la diffusivité en fonction du temps (diffusivité instantanée = constante). Par contre, l'existence d'une variation est un indicateur soit d'hétérogénéités de conduction dans le matériau (matériau composite, inclusions, fissures...), soit d'anomalies expérimentales (mauvaise prise en compte des pertes thermiques, défaut d'alignement du laser sur l'échantillon, décalage de l'horloge par rapport au déclenchement du laser...).

Afin de palier ces inconvénients, d'autres méthodes de dépouillement ont été développées (méthode de Degiovanni³ et méthode de Demange⁴). Elles permettent d'une part de tenir compte des pertes thermiques même pour un niveau très important de celles-ci, et d'autre part d'exploiter la totalité du thermogramme et non un point particulier de celui-ci (diffusivité instantanée). Ces méthodes définissent des coefficients d'échange avec l'enceinte pour les faces avant, arrière et latérale de l'échantillon. A cause des fuites thermiques se produisant sur la face latérale, le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme monodimensionnel : $T(z, r)$.

Ces auteurs conservent les hypothèses 1 et 2 de Parker, mais prennent en compte les pertes thermiques. Dans le cas le plus général, toutes les faces de l'échantillon sont concernées par ce phénomène, et les termes de pertes sont tous différents.

On pose :

H_0 = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face avant

H_e = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face arrière

H_R = coefficient d'échange moyen radiato-convectif relatif à la face latérale.

A cause des fuites thermiques se produisant sur la face latérale ($(\partial T / \partial r)_{r=R} \neq 0$), le transfert de chaleur ne peut plus être considéré comme monodimensionnel (T dépend de z et de r).

L'équation de diffusion de la chaleur s'écrit dans ce cas :

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} \quad \text{Équation 11}$$

Les conditions aux limites sont :

³ A. Degiovanni, M. Laurent, « Une nouvelle technique d'identification de la diffusivité thermique pour la méthode flash », Revue Phys. Appl., 21 (1986)

⁴ D. Demange, « Mesures de la diffusivité thermique de barrières thermiques ZrO₂-Y₂O₃ », Rapport technique ONERA, RT 2/7722 PYM (1996)

$$\lambda (\partial T / \partial z)_{z=0} = H_0 (T - T_0) - Q\delta \quad (Q\delta = \text{flux reçu par la face avant})$$

$$\lambda (\partial T / \partial z)_{z=e} = H_e (T - T_0)$$

$$\lambda (\partial T / \partial r)_{r=R} = H_R (T - T_0)$$

La condition initiale est $T(z > 0, 0) = T_0 = T_{\text{amb}}$.

En utilisant les variables réduites suivantes :

$$L_0 = H_0 e / \lambda$$

$$L_e = H_e e / \lambda$$

$$L_R = H_R R / \lambda$$

($L = Bi$: nombre de Biot. Le nombre de Biot Bi est, à un coefficient près, le rapport du temps caractéristique de conduction au temps caractéristique de transfert conducto-convectif).

On obtient pour la face arrière l'expression du thermogramme réduit théorique :

$$T^*(r, e, t^*) = \sum_n \sum_p A_{np} F_p(r) G_n(e) \exp(-v_{np} t^*) = g^{**}(t^*) \quad \text{Équation 12}$$

Les termes A_{np} , F_p et G_n sont définis à partir des termes de pertes réduits L_0 , L_e et L_R , et des solutions des équations IV.27 et IV.28 notées U_n et w_p :

$$A_{np} = \frac{U_n^2 \frac{4 L_R}{(L_R^2 + w_p^2) J_0 w_p}}{U_n^2 + L_0^2 + \frac{1}{U_n} \sin U_n \cos U_n (U_n^2 - L_0^2) + 2 L_0 \sin^2 U_n} \quad \text{Équation 13}$$

$$G_n(z) = \cos\left(\frac{U_n z}{e}\right) + \frac{L_e}{U_n} \sin\left(\frac{U_n z}{e}\right) \quad d'où : G_n(e) = \cos U_n + \frac{L_e}{U_n} \sin U_n \quad \text{Équation 14}$$

$$F_p(r) = J_0\left(\frac{w_p r}{R}\right) \quad \text{Équation 15}$$

Le terme v_{np} est défini à partir des seules solutions U_n et w_p :

$$v_{np} = U_n^2 + \frac{e^2}{R^2} w_p^2 \quad \text{Équation 16}$$

L'équation dont les solutions sont notées U_n est :

$$U (L_0 + L_e) = (U^2 - L_0 L_e) \operatorname{tg} U \quad \text{Équation 17}$$

L'équation dont les solutions sont notées w_p est :

$$L_R J_0(w) = w J_1(w) \quad \text{Équation 18}$$

(J_0 et J_1 sont les fonctions de Bessel de première espèce d'ordre 0 et d'ordre 1).

Le thermogramme réduit théorique [t^* , $g^{**}(t^*)$] pourrait être calculé si l'on connaissait les termes de pertes, mais le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) [t , $G^*(t)$] ne peut jamais être établi, car T_{lim} (température maximale enregistrée dans le cas sans pertes) est inaccessible expérimentalement. On ne peut donc pas comparer dans le cas avec pertes les thermogrammes réduits expérimental et théorique.

Pour pouvoir confronter expérience et théorie, il faut faire appel à une nouvelle variable adimensionnée :

$$T^\Delta = \frac{T - T_0}{T_{MAX} - T_0} \quad \text{Équation 19}$$

(Température normalisée par rapport au cas avec pertes).

T^Δ peut être reliée à T^* :

$$T^\Delta = \frac{T - T_0}{T_{MAX} - T_0} = \frac{T - T_0}{T_{lim} - T_0} \frac{T_{lim} - T_0}{T_{MAX} - T_0} \quad \text{Équation 20}$$

d'où :

$$T^\Delta = T^* / T^*_{MAX} \quad \text{Équation 21}$$

La température normalisée théorique peut donc s'écrire :

$$T^\Delta = \frac{g^{**}(t^*)}{g^{**}(t^*)_{MAX}} = g^\Delta(t^*) \quad \text{Équation 22}$$

L'équation 24 indique que le thermogramme normalisé théorique [t^* , $g^\Delta(t^*)$] ne peut être lui aussi calculé que si l'on connaît les termes de pertes. Par contre, le thermogramme normalisé expérimental [t , $G^\Delta(t)$] peut être entièrement construit à partir du thermogramme expérimental (sur lequel figure T_{MAX}), en utilisant l'équation 21. Les thermogrammes normalisés (théorique et expérimental) ne peuvent donc généralement pas être directement comparés, à moins de connaître les termes de pertes.

Exploitation de Demange (calcul itératif)⁴

1) Hypothèses

Demange considère que les coefficients d'échange sont identiques sur les deux faces planes ($H_0 = H_e = H_z$, d'où $L_0 = L_e = L_z = H_z e / \lambda$) ; il ne présuppose rien de particulier sur le coefficient d'échange relatif à la face latérale (H_R étant a priori non nul, L_R reste défini par $L_R = H_R R / \lambda$).

L'expression du thermogramme réduit théorique est toujours :

$$T^*(r, e, t^*) = \sum_n \sum_p A_{np} F_p(r) G_n(e) \exp(-v_{np} t^*) = h^{**}(t^*) \quad \text{Équation 23}$$

L'équation 19 étant modifiée en :

$$2 U L_z = (U^2 - L_z^2) \operatorname{tg} U \quad \text{Équation 24}$$

(Les solutions sont notées U_n).

Le terme A_{np} devient :

$$A_{np} = \frac{U_n^2 \left(\frac{4 L_R}{L_R^2 + w_p^2} \right) J_0 w_p}{U_n^2 + L_z^2 + 2 L_z} \quad \text{Équation 25}$$

2) Principe de la méthode d'exploitation

Contrairement à Degiovanni³ qui passe par le biais des moments temporels partiels d'ordre 0 et d'ordre -1 pour comparer les thermogrammes normalisés théorique et expérimental, et en déduire une valeur de α unique, Demange compare directement les deux thermogrammes réduits théorique et expérimental, ce qui lui permet de calculer une valeur de α en chaque point de mesure.

Le processus qui permet de faire correspondre un temps réduit à chaque temps réel comporte plusieurs étapes. Après calcul du thermogramme normalisé expérimental (selon la méthode décrite précédemment), la détermination des termes de pertes est un préalable indispensable pour pouvoir calculer numériquement le thermogramme réduit théorique. Dans un second temps, le thermogramme réduit expérimental est établi, à partir du thermogramme normalisé expérimental, et de la valeur de $T_{\max}^*$ relevée sur le thermogramme réduit théorique.

3) Calcul numérique du thermogramme réduit théorique

Les données nécessaires pour calculer numériquement $T^*(e, t^*) = h^{**}(t^*)$ sont, d'après l'équation 25: L_z , L_R , r , e et R . Les caractéristiques de l'échantillon (e et R) sont directement mesurables ; par contre, les facteurs de pertes réduits ne sont calculables que si l'on connaît λ , donc la valeur de la diffusivité thermique, grandeur que l'on cherche à identifier. Ce problème implique par conséquent un processus itératif.

Deux cas sont envisageables : $H_R > H_z$ ou $H_R = H_z = H$. Le premier cas correspond à une prise en compte des pertes par conduction, dues au système de fixation de l'échantillon, qui viennent s'ajouter aux pertes d'origine convective et radiative. En pratique, l'échantillon étant maintenu simplement par trois vis pointeau, on néglige ces pertes conductives par rapport aux autres types de pertes et on considère que $H_R = H_z = H$.

Le dépouillement de la partie finale du thermogramme donne alors accès directement à H . On admet que pour des temps suffisamment longs, l'échantillon subit un simple refroidissement et ne présente pas de gradients thermiques internes. Le bilan thermique pour un intervalle de temps dt s'écrit alors :

$$V \rho c_p \frac{dT}{dt} = -H A (T - T_0) \quad \text{Équation 26}$$

V = volume de l'échantillon et A = surface totale de l'échantillon (caractéristiques connues).

Cette relation permet d'identifier le coefficient d'échange H , en considérant deux températures T_1 et T_2 (correspondant aux temps t_1 et t_2) :

$$H = \frac{V \rho c_p \text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 27}$$

Les termes de pertes réduits sont ensuite calculés :

$$L_z = H \frac{e}{\lambda} = H \frac{e}{a \rho c_p} = \frac{V e}{a} \frac{\text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 28}$$

$$L_R = H \frac{R}{\lambda} = H \frac{R}{a \rho c_p} = \frac{V R}{a} \frac{\text{Log} \frac{T_1 - T_0}{T_2 - T_0}}{A(t_2 - t_1)} \quad \text{Équation 29}$$

Dans ce mode de calcul des pertes, doivent être connues les données géométriques de l'échantillon (e et R , qui permettent de calculer V et A) ainsi que la diffusivité thermique (α , toujours estimée dans un premier temps par la méthode de Parker).

4) Calcul du thermogramme réduit expérimental

T^* peut s'écrire, d'après l'équation 23, sous la forme :

$$T^* = T^*_{\text{MAX}} T^\Delta \quad \text{Équation 30}$$

Le terme T^Δ peut être calculé pour chaque temps à partir du thermogramme expérimental $T(e,t)$, en utilisant l'équation 21. Par ailleurs, T^*_{MAX} correspond au maximum du thermogramme réduit théorique $[t^*, h^{**}(t^*)]$. On établit ainsi le thermogramme expérimental réduit (en température uniquement) $[t, H^*(t)]$.

La dernière opération à effectuer est le passage de la variable t à la variable réduite t^* . Pour chaque point du thermogramme expérimental réduit, la valeur de t^* est déduite par interpolation linéaire du thermogramme théorique calculé : $t^* = (h^{**})^{-1}[H^*(t)]$.

La correspondance ainsi établie entre temps réel et temps réduit présente l'intérêt d'autoriser un calcul de α en tous les points de mesure situés dans la partie ascendante du thermogramme, en utilisant la relation :

$$a = e^2 \cdot \frac{t^*}{t} \quad \text{Équation 31}$$

5) Résumé du schéma de calcul

Les différentes étapes donnant accès à la diffusivité thermique du matériau sont les suivantes :

a - détermination de L_z et L_R , puis calcul de $T^*(t^*)$

b - pour chaque valeur de t : $T(t) \rightarrow T^\Delta(t) \rightarrow T^*(t)$ connaissant T^*_{MAX}

c - $T^*(t^*) = T^*(t) \rightarrow$ correspondance $t \leftrightarrow t^*$

!Erreur de syntaxe, Ůd - pour chaque couple (t, t^*) , calcul de α

e - calcul de α moyen (si sa variation dans le temps - en principe nulle - est suffisamment faible).

6) Correction de la durée d'impulsion

La température de l'échantillon dépend non seulement des propriétés thermiques du matériau, mais aussi de la forme et de la durée de l'impulsion, qui n'est jamais infinitésimale comme supposée dans le calcul. Pour corriger les modifications du thermogramme induites par cet effet, d'autant plus important que l'échantillon est mince, Demange utilise une méthode préconisée par Azumi et Takahashi [13], très efficace et applicable à tous les points du thermogramme, bien que ces auteurs ne l'aient proposée initialement que pour le point de demi-montée.

Au lieu de prendre comme origine du temps le début de l'impulsion, il suffit de prendre son barycentre énergétique défini par :

$$t_g = \frac{\int_0^{t_p} t \varphi(t) dt}{\int_0^{t_p} \varphi(t) dt} \quad \text{Équation 32}$$

où $\varphi(t)$ représente le profil de l'impulsion laser, et t_p sa durée.

Dans ce cas, aucune correction supplémentaire sur la diffusivité n'est nécessaire, tant que la durée des phénomènes thermiques reste suffisamment grande par rapport à la durée d'impulsion (en pratique il faut avoir un temps de demi-montée supérieur à cinq fois la durée d'impulsion).

Comparaison des différentes méthodes d'exploitation

La méthode de Parker présente l'avantage d'être très simple à mettre en œuvre, puisque seul le thermogramme expérimental est exploité (le thermogramme réduit théorique étant "universel", c'est-à-dire indépendant de l'échantillon). Les critiques qui peuvent être faites à l'encontre de cette méthode sont qu'elle repose sur des hypothèses peu réalistes (en particulier l'adiabaticité supposée de l'échantillon après le dépôt d'énergie en face avant), et que le calcul de diffusivité proprement dit fait référence à un unique point du thermogramme.

La méthode de Demange repose sur des hypothèses nettement plus crédibles, puisqu'elle tient compte des principales perturbations qui affectent les thermogrammes expérimentaux, à savoir les fuites thermiques ayant lieu par les différentes faces de l'échantillon.

En outre, elle exploite tout l'intervalle de temps correspondant à l'échauffement progressif de la face arrière. Cette partie ascendante du thermogramme est en effet caractéristique du transfert thermique qui a lieu au sein de l'échantillon, et par conséquent tous ses points sont susceptibles de donner une information sur α . Le fait que dans cette méthode de dépouillement, tous ces points de mesure concourent au calcul de diffusivité rend le résultat plus valide.

La méthode de Demange nécessite nettement plus de calculs, car, pour aboutir finalement à une valeur moyennée de la diffusivité thermique, elle implique un calcul numérique point par point afin

d'établir le thermogramme réduit théorique dans son intégralité, ce qui ne peut se faire qu'après détermination des termes de pertes, par un calcul itératif. Nous avons constaté que cette méthode donne des résultats semblables à ceux obtenus en utilisant la méthode de Degiovanni.

III Logiciel de dépouillement des thermogrammes de diffusivité

a) Organisation du programme

Le programme est constitué de modules de code et de feuilles assurant l'interface avec l'utilisation. Une application est une association de modules ou de feuilles assurant une fonction donnée. Chaque application présente des modules et des feuilles communs à toutes les applications. Les applications possibles sont les suivantes :

- Acquisition et contrôle d'une installation spécifique et dépouillement des mesures. Il y a alors autant d'applications que de moyens de mesures.
- Dépouillement des mesures hors laboratoire sur un PC bureautique, cette application permet d'exploiter des mesures réalisées sur toutes les installations compatibles.

b) Démarrage du programme, feuille « diffusimètre haute température »

Au démarrage du programme une feuille s'ouvre, elle fournit un certain nombre de renseignement sur la configuration présente à la dernière fermeture du programme. Elle comporte par ailleurs des menus déroulant permettant d'accéder aux différentes fonctions du programme :

DIFFUSIVITE HAUTE TEMPERATURE	
Définition essai	Menu acquisition Dépouillement des essais Commandes diverses Divers
Infos	
Dispositif: programme de dépouillemnt uniquement Date: Lundi 27 Mars 2006	
Paramètres d'acquisition	
Méthode: Fréquence de départ (Hz): 0 Contrôle essai: Correction des dérives: non durée laser CO ₂ (s): 0.01 Durée de la post-acquisition (s): 5 Décalage mesures après impulsion (s): auto Ecart température toléré (°C): 10 Détecteur utilisé:	
Paramètres de dépouillement	
Précision correction pertes (%): 1 Type de correction : 0000000001 Début calcul diffusivité: 0.5 Fin calcul diffusivité: 1.5 Option décalage acquisition: barycentre Décalage manuel (micro-secondes): 4000 Enregistrement des thermogrammes: systematiquement	
Opération	
Type d'action	
Caractéristiques de l'échantillon: Diamètre échantillon(m): 0 Epaisseur échantillon(m): 0 Masse volumique échantillon (Kg/M3): 0 Type échantillon:	
Etat système	
Position vérin: Vanne pompage: Vanne entrée gaz: Vanne sortie gaz: Vérrouillage four: Four - consigne: A/M pompe: Contrôle pression:	Contrôle: Temp. mesurée:
Niveau signaux	
Sortie ampli1: Gain ampli1:	Sortie ampli2: Gain ampli2:
Déroulement d'une série d'essais	
Nombre d'essais:	N° essai:
Liste des fichiers en cours	
Général: U:\Diffusivité\Programme\Nuit\ech3-2.gen Paramètres: U:\Diffusivité\Programme\Diffutil\Paramètres par défaut.par Matériau: U:\Diffusivité\Programme\Diffutil\default.cpd Bi-couche: Campagne d'essais: Résultats:	

Menus déroulants :

→ « Définition essai » :

Le premier menu déroulant permet de définir certaines conditions d'essais et renseigner le programme sur l'échantillon à caractériser. Il se compose de 5 entrées permettant d'accéder à de nouvelles feuilles. Chacune de ces feuilles permet de créer un nouveau fichier dont les extensions sont données ci-dessous :

- Onglet « **Introduction de données** » : il permet d'accéder à la feuille « Introduction de données ». Cette feuille permet de créer ou de modifier un fichier de définition d'une série de mesures dont l'extension est « .gen ».
- Onglet « **Modification fichier paramètres** » : il permet d'accéder à la feuille « Modification fichier paramètres » permettant de créer ou de modifier un fichier paramètre dont l'extension est « .par ».
- Onglet « **Création fichier matériau** » : il permet d'accéder à la feuille « Création fichier matériau » permettant de créer ou de modifier un fichier matériau dont l'extension est « .cpd ».
- Onglet « **Création fichier détecteur** » : il permet d'accéder à la feuille « Création fichier détecteur » permettant de créer ou de modifier un fichier détecteur dont l'extension est « .cat » (fichier thermocouple) ou « .cap » (fichier pyromètre).

→ « Acquisition » :

Le menu acquisition permet d'accéder aux fonctions expérimentales du programme :

- Onglet « **Essai de test** » : cette fonction permet de tester une mesure sur un nouveau matériau ainsi que les données afférentes introduites dans la feuille « introduction de données ». A la vue du thermogramme, l'utilisateur peut valider les données introduites et lancer une série d'essais.
- Onglet « **Exécution d'une série d'essais** » : cette fonction permet de réaliser une série d'essais conformément au programme d'essai renseigné dans le cadre « Programme de l'essai » et de la feuille « Introduction de données ».
- Onglet « **Etalonnage fluxmètre** » : cette fonction permet de réaliser l'étalonnage du calorimètre laser. Cette fonction fournit un coefficient à introduire dans la liste des paramètres système.
- Onglet « **Etalonnage pyromètre** » : cette fonction permet de réaliser l'étalonnage du pyromètre de mesure. Cette fonction crée un fichier détecteur qui doit être introduit dans le cadre « Programme d'essai » colonne « Type capteur ».

→ « Dépouillement des essais » :

- Onglet « **Dépouillement d'une série d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une série d'essais définie dans le cadre « Programme de l'essai » de la feuille « Introduction de données ». A la fin du dépouillement une feuille Excel est créée et consigne l'ensemble des résultats numériques obtenus et des graphiques associés.
- Onglet « **Dépouillement d'une liste de série d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une liste de série d'essais définie dans le menu « Dépouillement » intitulé « Définition d'une liste par série d'essai ». A la fin du dépouillement une feuille Excel est créée et consigne l'ensemble des résultats numériques de toutes les séries d'essais. Elle crée un tableau de résultats unique regroupant l'ensemble des mesures obtenues et les graphiques associés. Une liste par série d'essai regroupe généralement tous les essais réalisés sur un même échantillon ou un même matériau.

- Onglet « **Dépouillement d'une campagne d'essais** » : cette fonction permet le dépouillement d'une campagne d'essais définie dans le menu « Dépouillement » intitulé « Définition d'une liste par matériau ou éch. ». Cette liste peut être constituée de séries d'essais ou de listes de séries d'essais. A la fin du dépouillement, plusieurs feuilles Excel sont créées et consignent l'ensemble des résultats numériques de toutes les séries d'essais.
- Onglet « **Dépouillement d'un essai de test** » : cette fonction permet le dépouillement d'un essai de test réalisé par la fonction « Essai de test » du menu « Acquisition ». Elle permet aussi le dépouillement du premier essai réalisé par la fonction « Exécution d'une série d'essai » du menu « Acquisition ».
- Onglet « **Affichage résultats** » : cette fonction permet d'afficher sur l'écran les résultats des mesures.

→ « Commandes diverses » :

La plupart des fonctions de ce menu sont des commandes permettant d'agir sur les différents éléments de l'installation :

- Onglet « **Tableau de commandes** » : cette fonction permet d'ouvrir une feuille contenant un tableau de commande des différents éléments de l'installation.
- Onglet « **Commande laser** » : cette fonction permet d'ouvrir une feuille contenant un tableau permettant de faire des tests sur le laser en fonctionnement sur l'installation.
- Onglet « **Initialisation ou changement paramètres systèmes** » : cette fonction permet de réinitialiser les données du programme ou de changer le fichier « Paramètres système ». Un unique ordinateur peut par exemple fonctionner pour des configurations expérimentales très différentes (laser différent, four différent, électronique différente...). Le changement de fichier système permet de passer d'une configuration expérimentale à une autre.
- Onglet « **Modification des paramètres systèmes** » : cette fonction permet de modifier le fichier « Paramètres système » en cours ou de créer un nouveau fichier « Paramètres système ».

→ « Divers » :

- Onglet « **Quitter** » : cette fonction permet de quitter le programme, elle doit impérativement être utilisée pour sortir de l'application, un clic sur la croix en haut à droite ferme uniquement la fenêtre en cours.

c) Feuille « Introduction de données » :

Cette feuille sert à renseigner le programme sur des données propres à un échantillon. Il va fixer le programme d'essais à réaliser sur cet échantillon, le type de capteur de mesure, le sens des mesures (méthode 3D sur composite), le type d'échantillon et la méthode utilisée. Ces données sont sauvegardées dans un fichier dont l'extension est « .gen ».

→ Cadre « Caractéristiques échantillons » :

Ce cadre permet de rentrer les caractéristiques géométriques de l'échantillon :

- **Masse volumique** de l'échantillon en Kg/m³
- **Epaisseur** de l'échantillon en mètre
- **Diamètre** de l'échantillon en mètre
- **Type** de l'échantillon : simple (pour des mesures de diffusivité sur un échantillon massif), bi-couche (pour réaliser des mesures de diffusivité sur une des couches d'un matériau inconnu, connaissant les propriétés de l'autre couche), Rc2c (pour réaliser des mesures de résistance de contact entre 2 matériaux), Rc3c (pour réaliser des mesures de résistance de contact entre

3 matériaux), mesures de C_p (en cas de mesures de chaleur spécifique et de diffusivité thermique). La sélection de l'intitulé lors du dépouillement fixe le type de caractérisation et valide le dépouillement correspondant. Les échantillons multicouches (3 derniers intitulés) nécessitent la création d'un nouveau fichier de définition de l'échantillon.

→ Cadre « **Caractéristiques générales** » :

Ce cadre permet de rentrer certaines données d'acquisition :

- la **fréquence** initiale d'acquisition en Hertz pour réaliser une première acquisition. Cette valeur peut être estimée par la relation $500 \cdot e^2 /$, si on a aucune idée de la diffusivité, il faut faire des essais de test en démarrant par une fréquence basse.
- **contrôle essai** : permet de vérifier et valider chaque essai en temps réel.
- **tension laser** : permet de modifier la commande de puissance des lasers.

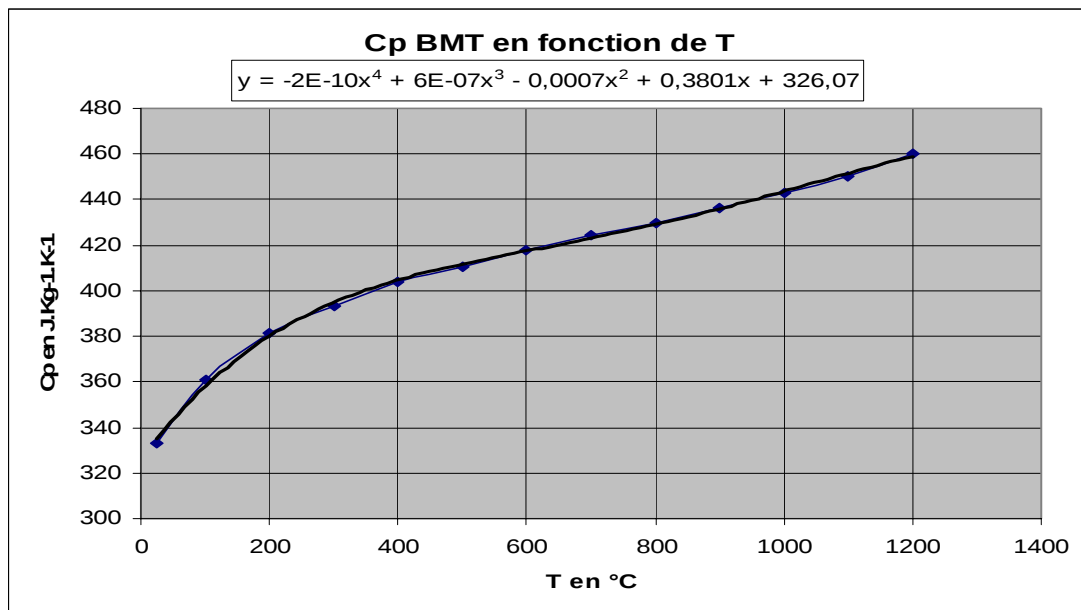
d) Calculs de la conductivité par le logiciel de Demange – Approximation du $C_p(T)$:

→ On entre la masse volumique de l'échantillon à température ambiante, le logiciel calcul ensuite $\rho(T)$

→ On entre le coefficient de dilatation de l'échantillon

→ On entre des $C_p(T)$ en approxinant la courbe $C_p(T)$ (obtenus soit expérimentalement, soit dans la littérature) par un polynôme de degré 4

Par exemple, pour le BMT :



ANNEXE V

DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA DILATATION THERMIQUE

<i>I</i>	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	<i>234</i>
<i>II</i>	<i>Dépouillement des résultats</i>	<i>235</i>

I Principe de fonctionnement

Le dilatomètre est un dilatomètre D124 de chez Adamel Lhomargy. Les dilatomètres à microprocesseur de la série DI20 permettent de tracer :

- soit la courbe directe de dilatation d'un échantillon de longueur initiale L_0 : $dL_{éch.}/L_0 = f(T)$
- soit la courbe dilatation-temps au cours d'un essai réalisé à température constante : $dL_{éch.}/L_0 = f(t)$
- soit la courbe de dilatation différentielle d'un échantillon opposé à un étalon fictif dont le coefficient de dilatation α constant peut être entré au clavier : $(dL_{éch.}-dL_{ét.})/L_0 = f(T)$ avec $dL_{ét.} = L_0\alpha(T)$
- soit dans les mêmes conditions, la courbe variations dimensionnelles-temps au cours d'un essai réalisé à température constante : $(dL_{éch.}-dL_{ét.})/L_0 = f(t)$.

L'appareil se compose d'un bâti avec une tête de mesure sur lequel repose l'enceinte thermique, d'un clavier équipé d'un afficheur numérique d'un PC (ou d'une table traçante), d'un support échantillon et son poussoir. Il comporte un four à résistor en carbure de silicium. Les mesures peuvent être faites entre la température ambiante et 1600°C. La mesure de la dilatation se fait à l'aide d'un capteur de déplacement inductif (LVDT).

L'échantillon est posé sur un support en alumine dans le four. Le porte échantillon est connecté de façon rigide au corps du capteur LVDT. Le poussoir en alumine est posé sur le porte échantillon et est en contact avec la sonde LVDT. Le régulateur programmeur reçoit les informations de température du thermocouple, et envoie des informations au relais. Ainsi, le four suit le programme demandé. Le poussoir bouge avec l'échantillon, selon s'il se dilate ou se contracte, ce qui déplace le centre du LVDT. Cela émet un signal à la sortie, sous forme de différence de potentiel, directement proportionnel au déplacement. Le thermocouple est en contact avec la surface de l'échantillon et produit une différence de potentiel proportionnelle à la température de l'échantillon.

Tous les dilatomètres sont fournis avec le logiciel Orton pour Windows, pour l'analyse et l'archivage des données.

- Dispositif de mesure :
(support-poussoir-capteur-thermocouple)

L'une des extrémités du support échantillon est scellé dans une douille d'Invar. L'autre extrémité comporte une plate-forme qui sert à positionner l'échantillon à étudier. Cet échantillon repose dans le vide.

Un poussoir transmet la variation dimensionnelle de l'échantillon au noyau du capteur de déplacement.

Le corps du capteur est disposé entre deux plaques de serrage reliées par l'intermédiaire de trois tiges guide à la platine. Cette platine peut elle-même coulisser sur deux colonnes vissées dans le bloc support.

Le noyau du capteur et le poussoir sont solidaires et mobiles sans frottement par l'intermédiaire de deux lames ressort.

La vis micrométrique déplace l'ensemble corps du capteur noyau-poussoir, tant que l'extrémité du poussoir n'est pas en contact avec l'échantillon ; une fois ce contact assuré, la vis permet de déformer les lames de façon contrôlée et ainsi de fixer la valeur de l'effort transmis par le poussoir. La vis micrométrique déplace le corps du capteur par rapport à son noyau qui reste alors fixe.

Un thermocouple permet de mesurer la température de l'échantillon, ce thermocouple passe sous le support auquel il est fixé par quelques fils de platine.

- Mesure de variations dimensionnelles de l'éprouvette :

La mesure de dilatation ou de retrait de l'éprouvette s'effectue par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement inductif (LVDT). Une chaîne de mesure à courant porteur permet de traduire la variation dimensionnelle, transmise au noyau par le poussoir, en un signal électrique proportionnel au déplacement correspondant. Cette tension est traitée par le microprocesseur qui commande l'enregistreur.

Le capteur de déplacement est constitué d'un bobinage primaire, alimenté par la tension de sortie d'un oscillateur, et de deux bobinages secondaires en opposition dont la tension de sortie est déterminée par la position du noyau. L'amplitude de cette tension alternative induite est exactement proportionnelle à l'écart entre le centre du noyau et le point du milieu des bobinages.

Le signal alternatif de sortie du capteur est amplifié, puis démodulé pour le transformer en tension continue.

- Mesure de la température :

Le repérage de la température s'effectue à partir d'un thermocouple. La force électromotrice du thermocouple est envoyée à un amplificateur comportant une compensation automatique de soudure froide.

La tension amplifiée est ensuite traitée par le microprocesseur qui effectue la linéarisation et transmet le signal sous forme numérique à l'enregistreur.

- Enceinte thermique :

Le dilatomètre est équipé d'une enceinte thermique dont la loi de chauffe et de refroidissement introduite au départ est contrôlée par le microprocesseur.

- Enregistrement de la courbe :

L'enregistrement de la courbe s'effectue via un PC (ou via une table traçante) qui reçoit les informations du microprocesseur sous forme numérique.

- Essai différentiel :

Il est possible, par l'intermédiaire du microprocesseur, d'opposer au signal représentant le déplacement de l'échantillon, un signal proportionnel à $L_0(T_{éch} - T_0)$, avec T_0 = température de départ de l'essai.

Le coefficient de proportionnalité alpha est donné avant l'essai (il peut être entre 0 et $200.10^{-6} / ^\circ\text{C}$).

La courbe différentielle résultante est donc identique à celle obtenue en dilatométrie lorsque l'on oppose à la dilatation de l'échantillon, celle de l'étalon de même longueur et de coefficient de dilatation alpha connu.

A partir du signal traduisant la température et des données (α , L_0) introduites au clavier, on élabore la différence entre la variation dimensionnelle dL et $dL' = \alpha.(T-T_0).L_0$.

II Dépouillement des résultats

La résolution de l'appareillage est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. On s'affranchit des erreurs dues à la non linéarité du capteur et à la dilatation du support alumine en procédant à une correction par la mesure d'un matériau étalon.

La détermination des coefficients de dilatation ($\alpha_{\text{sécant}}$) nécessite donc une correction des fichiers de mesure. Le choix du matériau étalon est délicat car son coefficient de dilatation doit être proche de celui des échantillons mesurés pour se situer dans la même gamme de mesure, et de plus ses

caractéristiques doivent être sûres. Nous avons choisi comme matériau étalon du carbure de silicium ($\text{SiC}\alpha$ hexagonal (polytype (6H), fiches JCPDS 29-1131 et 49-1428) de deux longueurs différentes : 20 et 25 mm), car son coefficient de dilatation est proche de celui de nos échantillons et nous avons des données bibliographiques fiables. Nous avons pris comme données de référence, les coefficients de dilatation thermiques du polytype (6H) obtenus par Z. Li et R.C. Bradt. Ils ont été obtenus par les mesures des paramètres de maille par diffraction des rayons X. Les mesures ont été effectuées de 20 à 1000°C par intervalles de 100°C.

Les paramètres à considérer pour l'exploitation sont :

L_o = longueur effective de l'échantillon (mm) (entrée au dixième de mm près)

$(dL/L_o)_{\text{sup.}}$ = correction de longueur relative liée à la nature du support

$(dL/L_o)_{\text{mes.}}$ = longueur relative mesurée

$(dL/L_o)_{\text{éch.}}$ = longueur relative de l'échantillon

$\alpha_{\text{sup.}}[\text{entre } 20^\circ\text{C et } T^\circ\text{C}]$ = coefficient de dilatation moyen du support entre 20°C et T°C

$\alpha_{\text{éch.}}[\text{entre } 20^\circ\text{C et } T^\circ\text{C}]$ = coefficient de dilatation moyen de l'échantillon entre 20°C et T°C

$$(dL/L_o)_{\text{mes.}} = (dL/L_o)_{\text{éch.}} - (dL/L_o)_{\text{sup.}} = f(T)$$

Avant une campagne d'essais, il faut donc passer l'échantillon étalon dans les mêmes conditions et avec les mêmes paramètres que l'on utilisera pour nos échantillons. Dans notre cas, les conditions sont les suivantes : montée linéaire à 1400°C en 280 minutes, pas de temps de maintien à 1400°C, descente en autant de temps que la montée, échelle de 10*10 micromètres.

Etude de nouvelles céramiques pour barrière thermique

Ce travail se place dans le cadre de la recherche de céramiques susceptibles de fonctionner à plus hautes température que la zircone yttrée, le système le plus employé actuellement pour constituer la couche isolante des barrières thermiques de turbines, aéronautiques ou terrestres.

Une analyse des critères auxquels doit répondre une telle céramique a conduit à choisir la famille des perovskites, et, en conclusion de calculs de conductivité thermique par dynamique moléculaire, à sélectionner $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT), un composé dont le point de fusion est supérieur à 2900°C. Un mode d'élaboration par voie solide a été développé pour obtenir cet oxyde sous forme dense. En guise de référence, des matériaux denses de zircons yttrés complètement stabilisés ont également été élaborés. Ces deux oxydes ont ensuite été caractérisés expérimentalement : structure par diffraction de rayons X, conductivité thermique jusqu'à 1200°C à partir de la mesure de la diffusivité thermique par méthode flash laser, coefficient de dilatation entre 200 et 1200°C. Une étude de gravage thermique de joints de grains, avec suivi par microscopie à force atomique du profil de joints après traitements entre 1100°C et 1400°C, a permis dans certains cas de déterminer le coefficient de diffusion en surface.

Il ressort de cette étude que, si la perovskite BMT possède un ensemble de propriétés intéressantes pour constituer une barrière thermique : stabilité structurale, conductivité thermique à 1200°C du même ordre que celle de la zircone yttrée (autour de $2 \text{ W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$), coefficient de dilatation élevé ($11.10^{-5} / \text{K}$ entre 200 et 1200°C), des phénomènes de sublimation sont susceptibles de perturber la stabilité de couches à très hautes températures.

Mots-clés : barrière thermique, conductivité thermique, dilatation thermique, diffusion de surface, perovskite, dynamique moléculaire

New ceramic material for thermal barrier coatings

The topic of this work is the search for new ceramics able to operate at higher temperature than yttria partially stabilised zirconia, presently the most widely used ceramic as insulating thermal barrier coating in aeronautical and land-based gas turbines.

The analysis of several criteria to be met by such ceramic led to the selection of perovskites. Calculations of thermal conductivity based on a molecular dynamic approach, have been performed and a complex perovskite, $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ (BMT), has been selected.

A solid state approach has been developed to manufacture this oxide as well as yttria fully stabilised zirconia as a reference. Their microstructure has been studied by XRD, SEM, EDS and porosimetry, their thermal conductivity and thermal expansion coefficient have been determined up to 1200°C, both experimentally (laser flash and dilatometry) and numerically (molecular dynamics). Lastly, grain boundaries grooving experiments by AFM have been performed to provide information, in particular surface diffusion coefficients, to assess their respective sintering resistance.

It comes out from this study that perovskite BMT has a whole of interesting properties to constitute a thermal barrier coating: phase stability, thermal conductivity at 1200°C in the same order of yttria zirconia, high thermal expansion coefficient. But sublimation phenomena are likely to disturb the stability of coatings at very high temperatures.

Keywords: thermal barrier, thermal conductivity, thermal expansion, surface diffusivity, perovskite, molecular dynamic