

Thèse pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Matériaux Céramiques et Traitement de Surface

Présentée et soutenue par

**Daniel Pépin FOWAN**

le 23 juillet 2024

## **Etude quantitative *in situ* de matériaux réfractaires par diffusion et diffraction des rayons X à haute température**

Thèse dirigée par René Guinebretière, Olivier Castelneau, Elsa Thune

JURY :

### **Président :**

- M. Alexandre Boule, Directeur de Recherche CNRS, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER)

### **Rapporteurs**

- M. Damien Faurie, Professeur des universités, Laboratoire des Sciences des Procédés et des Matériaux (LSPM), Université Sorbonne Paris Nord
- M. Jean-Luc Grosseau-Poussard, Professeur des universités, Laboratoire des Sciences de l'ingénieur pour l'environnement (LaSIE), Université de La Rochelle

### **Examineurs**

- M. Olivier Castelneau, Directeur de Recherche CNRS, Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux (PIMM), Arts et Métiers Science et Technologie, Paris
- M. René Guinebretière, Professeur des universités, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges
- M. Jean-Sébastien Micha, Ingénieur de Recherche CNRS, Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES), Université Grenoble Alpes
- M. Talyan Örs, Maître de Conférences, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), université de Haute-Alsace,
- Mme Elsa Thune, Maître de Conférences-HDR, Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER), Université de Limoges





Je dédie cette thèse à **ma famille**, mes amis et mes ennemis qui me fortifient.

*« Au cœur de la difficulté se trouve l'opportunité. »*

**A. Einstein**

## Remerciements

---

Mes chaleureux remerciements s'adresse :

- aux membres du jury : M. Damien Faurie, Professeur des universités à l'université Sorbonne Paris Nord et M. Jean-Luc Grosseau-Poussard, Professeur des universités à l'université de La Rochelle d'avoir accepté de faire partie de ce jury en qualité de rapporteurs, ainsi qu'à M. Alexandre Boule, directeur de recherche au CNRS et M. Jean-Sébastien Micha pour examiner ces travaux,
- au directeur de l'institut de recherche sur les céramiques (IRCER), M. Philippe Thomas, pour l'accueil au laboratoire et les discussions intéressantes que nous avons très souvent dans les couloirs du laboratoire. Je ne saurais oublier le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) pour le financement apporté durant 3 années pour ce projet via l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) et je remercie également l'université de Limoges,
- aux collaborateurs du projet HoTMiX à l'ESRF, en particulier Ravi Raj Purohit Purushottam Raj Purohit pour l'extraction des données brutes et le traitement de certaines données, Nils Blanc, Gilbert Chahine, Jean-Sébastien Micha et Stéphane Arnaud pour leur contribution technique. Ainsi que les participants du projet au laboratoire IRCER, M. Marc Huger, Professeur des universités à l'université de Limoges, Damien André, maître de conférences à l'université de Limoges pour leur contribution scientifique,
- mes encadrants : M. René Guinebrière, professeur des universités à l'université de Limoges, M. Olivier Castelnau, directeur de recherche au CNRS et Mme Elsa Thune, maîtresse de conférences à l'université de Limoges pour avoir mis sur pieds ce projet et leur rigueur scientifique. En particulier, M. René Guinebrière pour son écoute et son aide ponctuel hors cadre professionnel,
- à tout le personnel administratif du laboratoire IRCER pour leur aide dans l'établissement de certains dossiers administratifs, dans la gestion des déplacements pour les expériences à l'ESRF et les congrès. Je pense ici particulièrement à Mme Pamela Bathias, Hélène Memy et Nadine Tchefranoff. Je remercie aussi tout le staff technique du laboratoire pour leur aide et leurs conseils lors des expériences au laboratoire IRCER,
- à tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire IRCER en particulier les doctorants Mossaab Mouiya, Quentin Pledel pour les bons et les mauvais moments que nous avons passés ensemble. En particulier, je ne saurais oublier le post doc Dylan Chatelain pour son accueil amical à Limoges et au laboratoire IRCER. Un remerciement particulier à mes collègues de bureau Boris, Manon et Dylan pour leur présence autour de moi et les discussions que nous avons très souvent eues,
- à ma famille : en particulier ma grand-mère, ma maman et mon papa pour m'avoir mis au monde et continuer à soutenir ce projet depuis des années. Un chaleureux remerciement à mes grandes sœurs et grands frères Fowan (Jodelle, Larissa, Avelin, Eric Aimé, Périclès) pour leur soutien en toutes circonstances : cette thèse c'est la thèse « FOWAN ». Je remercie aussi la grande famille en particulier mon petit cousin Giresse Tsafack pour ces belles années universitaires passées ensemble et ma tante Colette Ndongson pour avoir cru en ce projet d'étude en France.



## Droits d'auteurs

---

Cette création est mise à disposition selon le Contrat :

« **Attribution-Pas d'Utilisation Commerciale-Pas de modification 3.0 France** »

disponible en ligne : <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/fr/>





## Table des matières

<b>Introduction.....</b>	<b>23</b>
<b>Chapitre I. Revue bibliographique.....</b>	<b>27</b>
I.1. Contraintes, déformations, microfissures et rupture dans les matériaux polycristallins	27
I.1.1. Cristal parfait, cristal imparfait, polycristal et matériaux polycristallins.....	27
I.1.2. Contraintes et déformations.....	30
I.1.2.1. Contrainte et déformation dans un monocristal isolé.....	30
I.1.2.2. Contrainte et déformation dans un polycristal.....	31
I.2. Structures, transition de phase solide de la zirconne pure et microstructure associée ..	33
I.2.1. Structure de la zirconne.....	33
I.2.2. Transition de phases dans la zirconne pure .....	37
I.2.2.1. Transition de phases cubique $\rightleftharpoons$ quadratique .....	38
I.2.2.2. Transition de phases quadratique $\rightleftharpoons$ monoclinique.....	40
I.2.2.2.1. Transformation martensitique .....	40
I.2.2.2.1.1. Présence d'une phase intermédiaire orthorhombique .....	43
I.2.3. Microstructure, microfissures et rupture dans la zirconne massive .....	44
I.3. Structures, transformation de phase et mise en ordre des défauts et microstructure dans le titanate d'aluminium.....	45
I.3.1. Structure du titanate d'aluminium .....	46
I.3.1.1. Structure du titanate d'aluminium $Al_2TiO_5-\beta$ .....	46
I.3.1.1.1. Paramètres de maille et anisotropie d'expansion thermique de la phase $Al_2TiO_5-\beta$ .....	51
I.3.1.2. Structure cristalline de la phase $Al_6Ti_2O_{13}$ .....	55
I.3.1.3. Structure $Al_{16}Ti_5O_{34}$ .....	56
I.3.2. Transformation de phase et mise en ordre des défauts dans le titanate d'aluminium.....	57
I.3.2.1. Diagramme de phases pseudo-binaire $Al_2O_3-\alpha-TiO_2$ .....	57
I.3.2.2. Relations cristallographiques entre la phase $Al_2TiO_5-\beta$ et la phase $Al_6Ti_2O_{13}$ ..	58
I.3.2.3. Décomposition et stabilisation de la phase $Al_2TiO_5-\beta$ .....	60
I.3.2.3.1. Stabilisation par substitution cationiques $Mg^{2+}$ , $Fe^{3+}$ .....	60
I.3.2.3.2. Stabilisation par ajout de seconde phase de silice ou de zirconne.....	62
I.3.3. Microstructure et microfissuration dans les matériaux polycristallins dense à base de titanate d'aluminium .....	64
Références bibliographiques .....	69
<b>Chapitre II. Diffraction des rayons X par un polycristal .....</b>	<b>79</b>
II.1. Introduction .....	79
II.2. Caractéristiques d'un faisceau de rayons X .....	79
II.2.1. Brillance .....	80
II.2.2. Cohérence.....	81
II.3. Les sources de rayons X.....	82
II.3.1. Sources de laboratoire .....	82
II.3.2. Rayonnement synchrotron.....	84

II.4. Principe de la diffraction des rayons X .....	86
II.5. Montage Bragg-Brentano au laboratoire IRCER .....	91
II.6. Diffraction des rayons X monochromatiques sur la ligne BM02 à l'ESRF .....	91
II.6.1. Description générale de la ligne.....	91
II.6.2. Le four QMAX.....	93
II.6.3. Réglage du montage .....	94
II.6.4. Mesures des diagrammes de diffraction .....	96
II.6.5. Stratégie employée pour la cartographie 3D d'un nœud du réseau réciproque....	96
II.6.6. Conditions expérimentales utilisées.....	97
II.7. Diffraction des rayons X à haute résolution sur la ligne ID22 de l'ESRF .....	98
II.8. Microdiffraction de Laue sur la ligne BM32 à l'ESRF .....	100
II.8.1. Introduction.....	100
II.8.2. Installation du four QMAX- $\mu$ Laue.....	101
II.8.3. Procédure expérimentale.....	102
II.8.3.1. Microdiffraction de Laue et calibration standard à température ambiante....	103
II.8.3.2. Calibration à haute température et mesure de la température réelle de l'échantillon .....	105
Références bibliographiques .....	113

### **Chapitre III. Anisotropie d'expansion thermique dans des matériaux polycristallins de titanate d'aluminium..... 117**

III.1. Introduction .....	117
III.2. Description des échantillons et résultats préliminaires à température ambiante .....	118
III.2.1. Traitement thermique de la poudre MkP.....	120
III.2.2. Traitement thermique et évolution de la structure du titanate d'aluminium.....	126
III.2.3. Contrainte locale induite par le dopage et phase d'intercroissance.....	129
III.3. Etude in situ en fonction de la température .....	132
III.3.1. Evolution de la phase $Al_2TiO_5-\beta$ <i>in situ</i> en température dans les échantillons de poudres .....	133
III.3.2. Dilatation thermique au sein d'échantillons pulvérulents .....	135
III.3.3. Variation des paramètres de maille dans des matériaux massifs denses .....	140
III.4. Distribution de déformations et microfissures.....	146
III.4.1. Etude à température ambiante .....	146
III.4.1.1. Hétérogénéité des déformations dans un massif et dans une poudre .....	146
III.4.1.2. Distribution des microdéformations dans un monocristal à la température ambiante, influence de la présence d'une fissure.....	154
III.4.2. Etude en fonction de la température de la distribution des microdéformations dans un monocristal d'un massif polycristallin dense.....	156
Références bibliographiques .....	167

### **Chapitre IV. Analyse *in situ* de l'expansion thermique, de la transition de phase et de la relaxation des microdéformations dans la zirconne pure en fonction de la température..... 171**

IV.1. Introduction.....	171
IV.2. Description des échantillons et stratégie de mesure .....	171

IV.3. Mesure de l'expansion thermique dans une poudre de zircone pure .....	173
IV.4. Transition de phase .....	174
IV.4.1. Cartographie 3D de l'espace réciproque en fonction de la température .....	175
IV.4.2. Observation des dédoublements des taches de microdiffraction Laue à la transition de phase .....	181
IV.4.3. Comparaison des déformations élastiques entre les deux mesures microdiffraction Laue et diffraction par un faisceau de rayons X monochromatique.....	185
Références bibliographiques .....	188
<b>Conclusion et perspectives .....</b>	<b>191</b>

## Table des illustrations

Figure 1 : maille orthorhombique et modes de réseau P, I, F et C. Les modes A, B pouvant être obtenus en mettant le nœud soit de face pour A ou de côté pour B. ....	27
Figure 2 : représentation schématique d'un cristal et d'un polycristal, en l'occurrence une poudre. ....	29
Figure 3 : image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon massif polycristallin de zircon dense. [4] .....	29
Figure 4 : structures de zircon monoclinique [11-13]. ....	34
Figure 5 : structure quadratique de la zircon pure [18]. ....	35
Figure 6 : structure cubique de la zircon pure [23]. ....	36
Figure 7 : diagramme d'état de la zircon non dopée [30] .....	37
Figure 8 : représentation simplifiée du mécanisme de diffusion possible des atomes d'oxygène dans la zircon quadratique : a) maille de zircon quadratique pseudo fluorine avec des sites vides octaédriques $Oc_1$ et $Oc_2$ ; b) Position de l'oxygène $Ox_1$ lors de mouvement diffusif dans la face $Zr_1$ - $Zr_2$ - $Zr_3$ des tétraèdres qui l'entourent ; c) position décentrée possible pour l'oxygène $Ox_1$ à l'intérieur du site octaédrique $Oc_1$ (projection sur plan carré limité par les atomes Zr) [24]. ....	39
Figure 9 : schémas des différentes étapes de la transformation martensitique quadratique $\rightarrow$ monoclinique [54]. ....	42
Figure 10 : a) référentiels cubique, quadratique et monoclinique dont les repères orthonormés sont définis respectivement par les vecteurs $e_{1c}$ , $e_{2c}$ , $e_{3c}$ , $e_{1q}$ , $e_{2q}$ , $e_{3q}$ , $e_{1m}$ , $e_{2m}$ , $e_{3m}$ . b) Différentes relations d'orientations possibles lors de la transformation de phase quadratique $\rightarrow$ monoclinique dans la zircon polycristalline [56] .....	43
Figure 11 : représentation des différentes relations d'orientation entre les repères quadratiques (rouge) et monocliniques (bleu) pour les 24 variants possibles déterminés en utilisant le modèle de Bain et la transformation des paramètres de maille entre structure [54, 55,57]. ....	44
Figure 12 : structure du titanate d'aluminium $\beta$ : a) structure le long des axes [110] et l'axe $c$ ; b) sites octaédriques désordonnés et connexion entre octaèdres le long de l'axe [110] et l'axe $c$ ; c) permutation des axes du groupe d'espace $Cmcm$ à $Bbmm$ ; d) proportion atomique d'occupation des sites M1 et M2 [80, 81, 83,84]. ....	47
Figure 13 : a) variation en fonction de la température du taux d'aluminium dans les deux sites atomiques M1 et M2 ; b) représentation des tétraèdres dans la structure de type pseudobrookite [83]. ....	49
Figure 14 : variation des coordonnées atomiques en fonction de la température [83] ....	50
Figure 15 : variation en fonction de la température des distances interatomiques et angles dans les deux sites M1 et M2. [83]. ....	51

Figure 16 : a) hystérésis de l'expansion thermique du titanate d'aluminium [88] ; b) Distorsion du paramètre de maille $a$ et déplacement cationique [78].	53
Figure 17 : a) expansion thermique de la poudre de titanate d'aluminium $\beta$ ; b) variation des paramètres de maille dans un cristal de titanate d'aluminium $\beta$ en fonction de la température [82, 83].	54
Figure 18 : tunnels structuraux dans la structure pseudobrookite : a) le long de $c$ ; b) le long de $a$ [83].	54
Figure 19 : a) permutation du groupe d'espace $Amm2$ à $Cm2m$ ; b) Ellipsoïde de déplacements atomiques de la structure $Al_6Ti_2O_{13}$ ; c) disposition des sites métalliques octaédriques et trigonaux ; d) arrangements atomiques dans la maille le long de l'axe $c$ [89] ; e) Comparaison des structures $Al_2TiO_5-\beta$ et $Al_6Ti_2O_{13}$ suivant [100] [90] ; d) Région d'interface entre blocs $Al_2TiO_5-\beta$ et $Al_6Ti_2O_{13}$ [92].	56
Figure 20 : modèles proposés pour la structure $Al_{16}Ti_5O_{34}$ et comparés à la structure $Al_6Ti_2O_{13}$ [90].	57
Figure 21 : diagramme de phases pseudo-binaire $Al_2O_3-\alpha - TiO_2$ ( $PO_2=0,21$ atm) [établi d'après 91,92,94].	57
Figure 22 : a) région interfaciale $Al_6Ti_2O_{13}/Al_2TiO_5/Al_2O_3$ pour une composition de 26 %mol $TiO_2$ ; image haute résolution MET pour 26 mol% $TiO_2$ ; b) $Al_2TiO_5-\beta$ ; c) $Al_6Ti_2O_{13}$ ; d) image MEB sur une section longitudinale sur les lamelles continues $Al_2TiO_5 \beta$ dans une matrice sombre $Al_6Ti_2O_{13}$ ayant pour composition 43,9 mol % $TiO_2$ ; e) région d'interface entre lamelles claires $Al_2TiO_5-\beta$ et matrice sombre $Al_6Ti_2O_{13}$ , observée le long de l'axe de zone [100] $Al_2TiO_5-\beta$ ; f) transformée de Fourier de la matrice sombre $Al_6Ti_2O_{13}$ [92].	59
Figure 23 : a) effet de la température et du temps sur la décomposition du titanate d'aluminium pur [102] ; b) distribution cationique entre les sites (4c) et (8f) à 48,85 °C du titanate d'aluminium dopé Mg [83].	61
Figure 24 : proportion de phase du titanate d'aluminium en fonction de dopant $Fe^{3+}$ à la température de frittage de 1350 °C [113].	61
Figure 25 : variation des paramètres de maille en fonction de la proportion $Fe_2O_3$ [106]	62
Figure 26 : variation des paramètres de maille dans le titanate d'aluminium en fonction du taux de fer ( $Fe_2O_3$ ) et de la température de traitement thermique [113].	63
Figure 27 : a) interface entre $ZrO_2 / Al_2TiO_5-\beta$ après transformation de phases quadratique -monoclinique pendant le refroidissement ; b) particule de zircone intragranulaire [117].	64
Figure 28 : microstructure d'un échantillon de titanate d'aluminium [124]	64
Figure 29 : a) corrélation entre variation du module d'Young et comportement dilatométrique du matériau de titanate d'aluminium ; b) courbe contrainte-déformation en traction sur un matériau de titanate d'aluminium [124].	65
Figure 30 : a) courbe de traction et module d'Young en fonction de la température ; b) zoom sur une partie de la courbe de traction [119].	67

Figure 31 : a) brillance moyenne et b) brillance crête des sources de rayons X [2].....	80
Figure 32 : a) schéma de principe [3], b) raies caractéristiques en fonction de la tension appliquée [1], c) photographie d'un tube à rayons X. ....	83
Figure 33 : a) principe d'un synchrotron, b) architecture d'un synchrotron [4], c) énergie rayonnée par une particule chargée en fonction de sa vitesse, $\alpha$ désigne l'ouverture verticale du rayonnement et $\beta$ le rapport de la vitesse de la particule par rapport à celle de la lumière. Lorsque la vitesse de la particule tend vers la vitesse de la lumière, le cône de lumière devient très dirigé et très fin, avec une ouverture angulaire $\alpha$ du faisceau de rayons X proche de $1/\gamma$ [4], d) Photographie du synchrotron ESRF à Grenoble [4].....	85
Figure 34 : ligne optique située avant le banc de l'expérience de la ligne BM02 à l'ESRF à Grenoble et schéma descriptif du principe de la ligne optique de cette même ligne [5] .....	86
Figure 35 : schéma de principe de la loi de Bragg : a) loi de Bragg, b) application d'une sollicitation en température ou en pression par exemple, c) illustration d'un déplacement du pic de Bragg avec un chargement extérieur.....	88
Figure 36 : schéma illustratif de la relation entre la loi de Bragg et le réseau réciproque. ....	88
Figure 37 : sphère d'Ewald et a) diffraction par un monocristal, b) diffraction par un polycristal et cône de diffraction.....	90
Figure 38 : diffractomètre du laboratoire IRCER (montage Bragg-Brentano). ....	92
Figure 39 : : a) diffractomètre 6 cercles de la ligne synchrotron BM02 à l'ESRF, b) porte échantillon de poudre, b) four QMAX avec échantillon massif de zircon [9]. ....	94
Figure 40 : distribution d'intensité du faisceau de rayons X lors de l'expérience de diffraction réalisée sur les matériaux de titanate d'aluminium. ....	95
Figure 41 : cartographie 3D de l'espace réciproque : a) tranches de l'espace réciproque ; b) rocking-cuve dans l'espace réciproque [10].....	97
Figure 42 : diffractomètre haute résolution ID22 à l'ESRF, four à induction et porte échantillon. Le tube en alumine porté par le porte échantillon est refroidi à l'air comprimé.....	99
Figure 43 : : le four QMAX- $\mu$ Laue. a) Dessin 3D du four. b) Photographie du four à 1500°K avec le dôme en PEEK [31] .....	102
Figure 44 : configuration du diffractomètre de microdiffraction Laue sur la ligne de lumière BM32 avec le four QMAX- $\mu$ Laue monté avec son dôme en béryllium. Sur cette image, le détecteur à rayons X sCMOS et le microscope optique ont été éloignés de l'échantillon [31].....	104
Figure 45 : a) schéma de la géométrie de détection de microdiffraction de Laue sur la ligne de lumière BM32. 5 paramètres décrivent la position relative et l'orientation par rapport à la direction du faisceau de rayons X entrant et le point sur la surface de l'échantillon S du réseau pixelisé (bleu). $x_{gam}$ et $x_{bet}$ sont deux angles d'inclinaison généralement proche de 0°. La distance $d$ sépare S du point N le plus proche sur le plan	

du détecteur (noir) dont les coordonnées en unité pixel sont  $x_{cen}$  et  $y_{cen}$ . Pour l'étalonnage et les mesures des échantillons, la surface de l'échantillon (incliné de  $\sim 40^\circ$  par rapport au plan horizontal) peut être positionnée avec précision par rapport à l'objectif du microscope à une distance de référence constante assurant la parfaite connaissance des angles de diffraction des taches de Laue provenant de S et frappant le détecteur. b) Sans le microscope et en raison de la dilatation thermique verticale de l'échantillon selon  $Z_S$  (flèches oranges), les taches de Laue proviennent de S' et de nouveaux paramètres d'étalonnage doivent être utilisés. Si  $x_{bet} = x_{gam} \approx 0$  et que la surface de l'échantillon ne tourne pas de manière significative, seule la valeur de  $y_{cen}$  est modifiée (flèche bleue voir le texte) [31]. ..... 105

Figure 46 : convergence du processus itératif proposé pour un diagramme de Laue synthétique d'un monocristal de saphir. a) Température obtenue à chaque itération à partir des paramètres de maille affinés  $c$  et de l'étalonnage. Deux suppositions initiales différentes (1673 K, 1273 K) sont présentées pour une température réelle de 1473 K. b) Correction des paramètres de maille relatifs en fonction du pas d'itération pour les deux températures initiales différentes [31]. ..... 108

Figure 47 : convergence du processus itératif pour un diagramme de diffraction expérimental mesuré sur saphir. a) Procédure de convergence de la température lorsque le paramètre de maille  $c$  est rendu libre, en commençant par une estimation initiale de 773 K. b) correction du paramètre de maille relatif à chaque étape du processus de convergence itératif [31]. ..... 109

Figure 48 : température affinée résultant du processus d'étalonnage itératif en fonction de la température de consigne pendant le chauffage (rouge) et le refroidissement (bleu), jusqu'à 1500 K [31]. ..... 110

Figure 49 : valeurs relatives (par rapport à la moyenne) des paramètres raffinés du détecteur en fonction de la température raffinée. a) distance échantillon-détecteur  $d$ , b) angle d'inclinaison du détecteur  $x_{bet}$ , c) angle d'inclinaison du détecteur  $x_{gam}$ , d) coordonnées  $x_{cen}$  du point N, e) coordonnée  $y_{cen}$  du point N. Comme sur la figure 18, les points rouges ont été enregistrés pendant le chauffage tandis que les points bleus ont été obtenus pendant le processus de refroidissement [31]. ..... 111

Figure 50 : image de microscopie électronique à balayage : a) sur une région d'environ 200  $\mu m$  sur un échantillon MkP mélangé à de la résine, b) zoom sur une partie de a), c) sur une région d'environ 200  $\mu m$  sur un échantillon MkP broyé, d) zoom sur une partie de c) ; e) Distribution de la taille des particules obtenue par granulométrie pour un échantillon de poudre brute MkP, f) distribution de la taille des particules obtenue par granulométrie pour un échantillon de poudre MkP broyé à l'eau (broyage humide). .... 121

Figure 51 : diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre Merck et zoom sur certaines parties d'intérêt de ces diagrammes. .... 123

Figure 52 : a) image MEB de la coalescence dans la poudre MkP de titanate d'aluminium, b) zoom sur une région de l'image a), c) distribution de la taille des particules de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$  obtenue par granulométrie. .... 125

Figure 53 : a) image MEB sur un agglomérat de poudre MkP\_1500 °C-10h traité thermiquement à 1500 °C pendant 10 h, b) zoom sur un cristal  $Al_2TiO_5-\beta$  dans cet

agglomérat a), c) distribution de la taille des particules de la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ obtenue par granulométrie .....	127
Figure 54 : images MEB de : a) échantillon de poudre CP_Si_1400 °C contenant les phases $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ et $\text{TiO}_2$ , b) échantillon de poudre SGP_Mg-Si-Zr contenant les phases $\text{TiO}_2$ (EDS3) et $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ (EDS4), c) échantillon de poudre MP_Fe-Si_F. Distribution de la taille des cristaux obtenue par granulométrie sur les échantillons de poudre de titanate d'aluminium : d) CP_Si_1400 °C, e) SGP_Mg-Si-Zr, f) MP_Fe-Si_F. ....	130
Figure 55 : images MEB des échantillons massifs : a) CM_Si_1400 °C constitué de plusieurs phases : titanate d'aluminium $\beta$ (gris clair), alumine $\alpha$ (gris sombre), rutile (blanc), phase vitreuse (gris foncé) et contenant plusieurs microfissures, b) MM_Fe-Si_NF constitué du titanate d'aluminium $\beta$ (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé) et contenant très peu de microfissures, c) MM_Fe-Si_F constitué du titanate d'aluminium $\beta$ (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé), d) MM_Fe-Si_NF constitué du titanate d'aluminium $\beta$ (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé) et contenant quelques microfissures. ....	131
Figure 56 : diagrammes de diffraction des rayons X : a) sur la poudre pure MkP_1500 °C-10h (bleu) et sur les poudres dopées CP_Si_1400 °C et MP_Fe-Si_F. b) sur les massifs CM_Si_1400 °C, MM_Fe-Si_NF, MM_Fe-Si_F, MM_Fe-Si_VF. ....	132
Figure 57 : a) diagrammes de diffraction des rayons X <i>in situ</i> à la montée et la descente en température sur un échantillon de poudre MkP_1500 °C-10h, b) zoom sur deux zones des diagrammes a) montrant la présence de la phase d'intercroissance (triangle bleu). ....	134
Figure 58 : quantification des phases dans les poudres de titanate d'aluminium : a) évolution des phases lors de la montée en température dans l'échantillon MkP_1500 °C-10h b) évolution des phases lors de la montée (C pour chauffage) et la descente (R pour refroidissement) en température dans l'échantillon CP_Si_1400 °C. ....	135
Figure 59 : diagrammes de diffraction par un faisceau des rayons X synchrotron monochromatique <i>in situ</i> à la montée et la descente en température sur un échantillon de poudre MP_Fe-Si_F. La mesure est faite de 200 °C jusqu'à 1300 °C (du premier diagramme du bas vers le haut), puis retour à 200 °C. ....	136
Figure 60 : variation des paramètres de maille de la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ en fonction de la température pour des échantillons pulvérulents (C→Chauffage, R→Refroidissement). ....	138
Figure 61 : a) variation du module d'Young en fonction de la température dans les massifs CM_Si_1400 °C (violet), MM_Fe-Si_NF (bleu), MM_Fe-Si_F (vert) et MM_Fe-Si_VF (orange) de phase principale $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Expansion thermique macroscopique : b) CM_Si_1400 °C [31], c) MM_Fe-Si_NF [14]. ....	141
Figure 62 : variation des paramètres de maille de la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ dans des échantillons massifs dopés et non dopés. C indique le chauffage et R le refroidissement. ....	143
Figure 63 : différence des paramètres de maille <i>b</i> entre le refroidissement et le chauffage dans les massifs MM_Fe-Si_NF et MM_Fe-Si_F. ....	145

Figure 64 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D des rapports $b/a$ (noté $b$ sur la figure) et $c/a$ (noté $c$ ) dans deux cristaux (A et B) dans le massif MM_Fe-Si_NF et dans deux cristaux (C et D) dans la poudre MP_Fe-Si_NF. Mesures à température ambiante.....	148
Figure 65 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D le long des axes $b$ et $c$ dans trois cristaux (A, B et C) dans le massif MM_Fe-Si_F à la température ambiante et dans deux cristaux (D) dans la poudre MP_Fe-Si_F à la température ambiante.....	149
Figure 66 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D du rapport $b/a$ et $c/a$ d'un cristal dans le massif MM_Fe-Si_VF (A) et dans la poudre MP_Fe-Si_VF (B).....	150
Figure 67 : distribution des microdéformations le long des axes $b$ et $c$ dans deux cristaux (notés A et B) du massif MM_Fe-Si_NF et deux cristaux (C et D) de la poudre MP_Fe-Si_NF. Mesures à température ambiante. Distributions centrées sur la moyenne. ....	151
Figure 68 : distribution des microdéformations dans trois cristaux différents du massif MM_Fe-Si_F (A, B et C) et deux cristaux dans la poudre MP_Fe-Si_F (D). Distributions centrées sur la moyenne .....	152
Figure 69 : distribution des microdéformations dans un cristal du massif MM_Fe-Si_VF (A) dans la région R1 indiquée sur l'image optique (figure 66) et un cristal dans la poudre MP_Fe-Si_VF (B). Distributions centrées sur la moyenne. ....	153
Figure 70 : image optique d'une région (R2) de l'échantillon contenant un cristal fissuré sondé par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D des cristaux dans le massif MM_Fe-Si_VF. Le paramètre de maille du cristal de référence pour la cartographie 2D des microdéformations est celui d'un cristal de la littérature [1] .....	154
Figure 71 : distribution des microdéformations dans un cristal fissuré (A) et un cristal non fissuré (B) dans un massif MM_Fe-Si_VF (A) dans la région R2. Distributions centrées sur la moyenne. ....	155
Figure 72 : diagramme de Laue. Les points blancs sont des spots de diffraction de Laue correspondant aux plans cristallins en condition de Bragg.....	156
Figure 73 : cartographies 2D de la distribution des microdéformations déviatoriques $\epsilon_{22}$ et $\epsilon_{33}$ d'un cristal de MM_Fe-Si_VF lors de la montée en température de 30 °C à 1250 °C. La référence étant prise dans un cristal monocristal libre de contrainte ; $a=3,605$ , $b=9,445$ , $c=9,653$ [1].....	158
Figure 74 : cartographies 2D de la distribution des microdéformations déviatoriques $\epsilon_{22}$ et $\epsilon_{33}$ d'un cristal de MM_Fe-Si_VF lors du refroidissement de 800 °C à 30 °C. La référence étant prise dans un cristal monocristal libre de contrainte ; $a=3,605$ , $b=9,445$ , $c=9,653$ [1]. ....	159
Figure 75 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM_Fe-Si_VF le long de l'axe $b$ lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne. ....	160

Figure 76 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM_Fe-Si_VF le long de l'axe c lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne. ....	160
Figure 77 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM_Fe-Si_VF le long de l'axe b lors du refroidissement de 1250 °C à la température ambiante. Distributions centrées sur la moyenne. ....	161
Figure 78 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM_Fe-Si_VF le long de l'axe c lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne. ....	162
Figure 79 : évolution de la largeur à mi-hauteur de la distribution des microdéformations le long des paramètres de maille b et c <i>in situ</i> en fonction de la température. La couleur rouge et le symbole C désignent le chauffage et la couleur bleue et le symbole R désignent le refroidissement. ....	163
Figure 80 : a) procédé d'électrofusion ; b) plan de découpe des plaques de zircone pure et composition chimique en moyenne en % massique du matériau de zircone [4-19].	172
Figure 81 : découpe des échantillons selon le repère d'écoulement (XYZ) .....	173
Figure 82 : température de l'échantillon de poudre de zircone pure estimée avec le pic 111 du capillaire en platine lors de la montée (points rouge) et la descente (points bleu) en température. ....	173
Figure 83 : a) variation des paramètres de maille de la poudre de zircone pure monoclinique (échantillon de l'IUCr [21]) ; b) variation des paramètres de maille des phases monocliniques et quadratique dans la poudre de zircone contenant quelques impuretés en fonction de la température [24]. ....	174
Figure 84 : a) alignement de l'échantillon selon les axes du diffractomètre et du faisceau de rayons X, b) Anneaux de Debye-Scherrer obtenus par diffraction de la zircone pure monoclinique, c) Tracé 2D de la distribution l'intensité diffractée dans l'espace réciproque. ....	176
Figure 85 : cartographie 3D au voisinage d'un nœud 111 de la phase quadratique et position théoriques des variants quadratiques [26]. ....	178
Figure 86 : observation <i>in situ</i> température de la transition de phases $q \rightarrow m$ dans la zircone pure. $q_x=[-0,2 ; 0,2]$ ; $q_y=[-0,2 ; 0,2]$ ; $q_z=[-0,2 ; 0,3]$ . Chaque nœud est entouré d'un fort signal de diffusion diffuse [26]. ....	179
Figure 87 : cartographie 3D de l'espace réciproque du nœud 111 <sub>q</sub> démontrant la présence simultanée des cristaux quadratiques et monocliniques générés par le processus de la transition de phases provenant d'un seul cristal cubique au cours du refroidissement de 1250 °C à l'ambiante. a) mesure à 500 °C. b) mesure à 25 °C et positions calculées (théoriques) des nœuds des 24 variants monocliniques (points blancs). C) représentation des cylindres d'intégration du signal diffracté et diffus. d) Distributions des intensités intégrées sur les cylindres le long des axes 1, 2 et 3 avec un diamètre de 0,01 Å <sup>-1</sup> . [26] .....	180
Figure 88 : positions des nœuds 111 ou 111 des différents variants quadratiques ou monocliniques dans un massif polycristallin dense de zircone pure [26] .....	180

Figure 89 : images de microscopie optique de la région de l'échantillon sondée par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique à la température ambiante. a) avant le cycle thermique, b) après le cycle thermique [30]. .....182

Figure 90 : diagrammes de microdiffraction Laue de la zirconite à différentes températures au cours du chauffage et du refroidissement [30]. .....183

Figure 91 : a) cartographie du rapport des paramètres de maille  $c/a$  de  $ZrO_2-q$  à 1257 °C et la densité de probabilité associée. b) Distribution 2D et densité de probabilité de la déformation déviatorique de la maille le long de l'axe  $c$  [30]. .....184

Figure 92 : comparaison entre mesures avec un faisceau de rayons X submicronique polychromatique (microdiffraction de Laue) et un faisceau de rayons X monochromatique en fonction de la température [26,30]. .....186

## Table des tableaux

Tableau 1 : les 7 systèmes cristallins [1,2].....	28
Tableau 2 : pourcentage d'occupation des sites atomiques M1 et M2 dans le titanate d'aluminium en fonction de la température. ....	48
Tableau 3 : distances interatomiques et angles (°) autour des sites cationiques [80].....	49
Tableau 4 : paramètres de maille du $Al_2TiO_5-\beta$ à différentes températures, indiqués dans la littérature.....	52
Tableau 5 : coefficients d'expansion thermique linéaire à différentes températures dans la littérature.....	53
Tableau 6 : distances interatomiques et angles dans la structure $Al_6Ti_2O_{13}$ [89]. ....	55
Tableau 7 : paramètres de maille des modèles 1 et 2 de la structure $Al_{16}Ti_5O_{34}$ [90].....	57
Tableau 8 : paramètres de maille dans le titanate d'aluminium en fonction du dopant : pur, 5% massique de MgO, et 5% massique de $Fe_2O_3$ , à température ambiante [112].	60
Tableau 9 : paramètres de maille et densité volumique du titanate d'aluminium en fonction de la proportion x en $SiO_2$ [116].....	62
Tableau 10 : coefficient de dilatation du titanate d'aluminium déterminés expérimentalement au refroidissement dans le domaine 1000 - 700 °C et 150 - 20 °C à partir de la courbe de dilatométrie de la figure 30, comparés aux valeurs de la littérature d'un monocristal par diffraction par des rayons X [125]. ....	65
Tableau 11 : composition élémentaire en pourcentage atomique mesurée par fluorescence X avec un spectromètre de fluorescence X à IRCER de marque PANalytical-Zetium dans les poudres de titanate d'aluminium étudiées.....	120
Tableau 12 : tableau récapitulatif des échantillons de titanate d'aluminium étudiés et labellisation des échantillons. Les symboles NF, F, VF donnés aux échantillons Marusu proviennent des propriétés de flexibilité qu'ont ces matériaux à l'échelle macroscopique [14]. ....	120
Tableau 13 : quantification des phases $Al_6Ti_2O_{13}$ , $Al_2TiO_5-\beta$ , $Al_2O_3-\alpha$ et $TiO_2$ -rutile après différents traitements thermiques.....	122
Tableau 14 : quantification élémentaire obtenue par EDS sur les zones marquées sur les images MEB des échantillons MkP_1500°C-1h, MkP_1500°C-10h, CP_Si_1400 °C, SGP_Mg-Si-Zr et MP_Fe-Si_F (figure 52, figure 53 et figure 54).....	124
Tableau 15 : lois d'expansion thermique de la phase $Al_2TiO_5-\beta$ dans les échantillons pulvérulents de titanate d'aluminium et coefficients d'expansion thermique de nos échantillons et ceux trouvés dans la littérature. Les indices C et R représentent respectivement le chauffage et le refroidissement. ....	139
Tableau 16 : traitement thermique de frittage, tailles des cristaux et degré de fissuration dans les échantillons polycristallins massifs CM_Si_1400 °C, MM_Fe-Si_NF, MM_Fe-Si_F et MM_Fe-Si_VF .....	140

Tableau 17 : lois d'expansion thermique et coefficient d'expansion thermique de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$  au sein des échantillons massifs polycristallins : CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F.....145

Tableau 18 : largeur à mi-hauteur des distributions des microdéformations *b* et *c* à la température ambiante dans les échantillons massifs et poudres : MM\_Fe-Si\_NF, MP\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F, MP\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_VF et MP\_Fe-Si\_VF. La nomenclature des échantillons est donnée au tableau 2.....147

Tableau 19 : largeur à mi-hauteur des distributions des microdéformations le long des paramètres de maille *b* et *c* à la température ambiante d'un cristal fissuré (A) et d'un cristal non fissuré (B) dans une région 2 de l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF. La nomenclature des échantillons est donnée au tableau 2.....156

Tableau 20 : paramètres de maille *a* du massif MM\_Fe-Si\_F utilisé comme référence pour le calcul des distributions des déformations *in situ* en fonction de la température dans un cristal dans un massif MM\_Fe-Si\_VF. Le symbole C représente le chauffage et R le refroidissement. Certaines températures mesurées sur l'échantillon MM\_Fe-Si\_F étant différentes de la température de MM\_Fe-Si\_VF, nous avons pris les températures de mesure les plus proches possible et cela est mis en parenthèse dans le tableau. ...157

Tableau 21 : évolution linéaire des paramètres de maille des phases monoclinique et quadratique de la zirconne pure massif en fonction de la température [3]. .....177



## Introduction

---

Le développement à l'échelle industrielle de nouveaux matériaux oxydes, qui peuvent être utilisés à des températures supérieures à 1000 °C requiert la compréhension fondamentale des propriétés mécaniques de ces matériaux réfractaires dans des conditions extrêmes. D'une manière générale, pendant l'élaboration ou en condition d'usage, ces matériaux oxydes sont sujet à des processus de transition de phases solide associés au comportement élastique fortement anisotrope et à la dilatation thermique induisent une réponse mécanique complexe qui reste à étudier et à maîtriser. Cette réponse mécanique présente une forte non linéarité dont la compréhension est nécessaire à la conception efficace des matériaux réfractaires.

La relaxation des contraintes thermiques à travers les transitions de phase solides entraîne la formation de microstructures qui peuvent impliquer des échelles de taille couvrant jusqu'à trois ordres de grandeurs, de la taille du cristal à la taille des agglomérats qui constituent le matériau. En effet, la taille des domaines qui diffractent de façon cohérente peut être de quelques dizaines de nanomètres alors que la taille des agglomérats atteint couramment quelques dizaines de microns. Une caractéristique frappante de ces matériaux céramiques réside dans l'énorme différence entre les contraintes locales (échelle du nanomètre) qui sont dans la gamme du GPa alors que la résistance à la traction du matériau (échelle centimétrique) est généralement de seulement quelques dizaines de MPa. La plage de température dans laquelle se produisent les phénomènes pertinents (accumulation de contraintes, microfissuration et transitions de phase solide) s'étend de la température ambiante à 2000 °C.

La réponse mécanique d'un matériau polycristallin massif vis-à-vis d'une grande variation de température implique principalement deux mécanismes qui agissent à des échelles différentes : d'une part la formation d'un champ de contrainte hétérogène locale du fait des propriétés intrinsèques d'élasticité et de dilatation thermique des cristaux constituant le matériau et d'autre part les effets coopératifs des interactions intergranulaires (dits 'effets microstructuraux'). L'ingénierie des caractéristiques mécaniques à cette échelle mésoscopique nécessite un réglage relatif subtil des propriétés intrinsèques des antagonistes et de l'agencement à l'échelle méso ou nano des niveaux de déformation importants et opposés. De plus, il est bien connu que les propriétés physiques intrinsèques sont modifiées lorsque les dimensions du cristal deviennent nanométriques. Quelle que soit l'origine physique des contraintes internes, leurs mécanismes de relaxation sont liés aux comportements élastique et plastique du matériau. Dans les matériaux cristallins, la plasticité provient généralement du mouvement des dislocations. Cependant, dans les matériaux oxydes, le comportement plastique est principalement lié aux effets microstructuraux correspondant souvent à la formation d'un réseau de fissures multi-échelle, aux joints de grains, ou à la formation de microstructures texturées constituées d'un très grand nombre de domaines cristallins présentant des relations d'orientation cristallographiques. A haute température un tel comportement est particulièrement amplifié et on observe des comportements élastiques et super-élastiques liés aux effets spécifiques associés aux processus de transition de phases. Il a également été récemment démontré expérimentalement que les monocristaux d'oxyde peuvent être déformés plastiquement lorsque leur taille est très petite, de l'ordre de 10 nanomètres. En combinant une plasticité qui se développe à l'échelle de la microstructure et des comportements élastiques non-conventionnels (hystérésis du module d'Young et du coefficient de dilatation) influencés par des effets de taille, certains matériaux oxydes intrinsèquement fragiles peuvent ainsi montrer une certaine compliance. Bien qu'il soit observé

à l'échelle macroscopique, les origines de ce comportement se situent à l'échelle nanométrique et sa compréhension à cette échelle est l'objet central du projet HoTMiX (Comportement micromécanique à très haute température d'oxydes nanostructurés. Etude expérimentale et conception de matériaux virtuels multiéchelle).

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le cadre du projet de recherche ANR-DFG HoTMiX (regroupant 6 laboratoires académiques) franco-allemand, financé pendant quatre années par l'agence nationale de recherche en France (ANR) et l'agence nationale de recherche allemande, la Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG). Ce projet regroupe deux post-docs et quatre doctorants de domaines très variés allant de l'expérience à la modélisation. Les décompositions et les transitions de phases solides apparaissant lors du chauffage ou du refroidissement des matériaux oxydes sont très souvent loin d'être des processus d'équilibre et les phases obtenues sont métastables. Les observations structurales et microstructurales post-mortem standards effectués à température ambiante ne reflètent pas l'état réel des matériaux à haute température. Le défi du projet était donc d'observer *in situ* les évolutions structurales et microstructurales (taille des cristaux, forme des cristaux, déformations et évolution des réseaux de microfissures) en fonction de la température. La relation entre microstructure et les propriétés mécaniques a été explorée en combinant des mesures expérimentales quantitatives *in situ* des évolutions réelles des microstructures soumises à des variations de température.

Notre approche a été basée sur deux types d'échantillons différents afin de mettre l'accent sur la dilatation thermique fortement anisotrope et les transitions de phases solides se produisant en fonction de la température. Dans cette logique, un des échantillons, le titanate d'aluminium, est utilisé pour comprendre les mécanismes liés à une dilatation fortement anisotrope. Un autre matériau, la zircone pure, nous a permis d'aborder la question de l'effet d'une transition de phases. Toutefois, il s'est avéré que le titanate d'aluminium subit dans un état non contraint une transition de phases solide et une variation de composition rendant l'étude plus complexe.

Grâce à différentes approches expérimentales de diffraction des rayons X développées à l'ESRF, nous avons pu étudier des échantillons de poudre et des échantillons massifs polycristallins de titanate d'aluminium et de zircone pure *in situ* en fonction de la température selon plusieurs échelles.

Ce manuscrit de thèse s'articule en quatre chapitres.

Le **chapitre I** est consacré à une revue de la littérature et est constitué de trois parties. La première partie est un rappel sur la déformation et l'endommagement des matériaux polycristallins fragiles ; la deuxième partie expose la structure et les transitions de phases solides dans la zircone pure ; et la troisième partie est une revue bibliographique approfondie des travaux sur la structure et les propriétés du titanate d'aluminium.

Le **chapitre II** a pour objectif de présenter les différentes méthodes de diffraction des rayons X utilisées sur échantillons polycristallins. Nous rappelons dans un premier temps les généralités sur les méthodes de production des rayons X en laboratoire et en rayonnement synchrotron ainsi que le principe de la diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins. Nous présentons ensuite les différentes expériences de diffraction réalisées en laboratoire à l'IRCER et au synchrotron sur les lignes de lumière de l'ESRF BM02, ID22 et BM32 *in situ* en température. Ces trois lignes de lumière nous ont permis de réaliser des mesures à haute

température, respectivement, en faisceau monochromatique 'standard', en faisceau monochromatique à très haute résolution dans l'espace réciproque, et en faisceau polychromatique avec une résolution spatiale submicrométrique dans l'espace direct.

Le **chapitre III** expose les différents résultats obtenus sur les matériaux de titanate d'aluminium tant poudres que massifs, non dopées et dopées, et notamment l'évolution des phases  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  en fonction de la température, l'anisotropie de dilatation thermique, l'impact d'un réseau de fissures. Nous présentons également l'hétérogénéité des microdéformations dans les poudres et les massifs en fonction de la température.

Enfin, le **chapitre IV** présente les résultats sur l'observation de la transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique dans la zircon pure, dans un échantillon polycristallin dense et une poudre de zircon pure, et la mesure de la dilatation thermique de la phase monoclinique. Nous avons réalisé des cartographies 3D d'un nœud du réseau réciproque lors de la transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique afin de mieux comprendre cette transition et les contraintes internes qu'elle engendre. Nous avons également pu mettre au point les toutes premières mesures de microdiffraction Laue en température, permettant une étude comparative entre les cartographies 3D de l'espace réciproque et clichés de Laue, en fonction de la température.



## Chapitre I. Revue bibliographique

Dans cette partie, il est question de décrire les éléments fondamentaux pour la compréhension des notions de contrainte et de déformation à l'échelle du cristal et du polycristal, puis de décrire les principaux résultats connus de la littérature sur la zircone pure et le titanate d'aluminium en lien avec les résultats obtenus au cours de ces travaux de thèse.

### I.1. Contraintes, déformations, microfissures et rupture dans les matériaux polycristallins

#### I.1.1. Cristal parfait, cristal imparfait, polycristal et matériaux polycristallins

- Un cristal parfait

Un cristal est un ensemble formé par un motif (un atome ou groupe d'atomes) positionné à chaque nœud de la maille cristalline (un repère de l'espace vectoriel concerné) et distribué périodiquement dans les trois directions de l'espace. Chaque atome ou groupe d'atomes vérifie des lois de symétrie dite ponctuelle qui laissent le motif invariant. Ces opérations de symétrie sont constituées de rotations, d'inversions et d'inversions rotatoires. Ajoutées aux translations, on définit l'ensemble des opérations de symétrie propre au cristal ; cet ensemble forme un groupe d'espace et est désigné par un symbole défini par Hermann et Mauguin,  $Mxyz$  [1], où  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les opérations de symétrie et  $M$  le mode de réseau (P, A, B, C, I, F ou R). Certains modes de réseau pour une maille orthorhombique sont donnés à la figure 1. A chaque mode correspond un certain nombre de nœuds et en fonction de la position du nœud dans la maille, le nœud peut être partagé par une seule maille, deux mailles ou huit mailles dans les structures présentées ici. Il compte respectivement pour 1 si le nœud est au centre de la maille,  $\frac{1}{2}$  si le nœud est sur une face de la maille et  $\frac{1}{8}$  si le nœud est au sommet de la maille.

La maille cristalline est un parallélépipède caractérisé par 6 paramètres appelés paramètres de maille ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) et dont les différentes possibilités d'occupation de l'espace en accord avec la symétrie cristalline donnent 7 systèmes cristallins [2] (tableau 1).

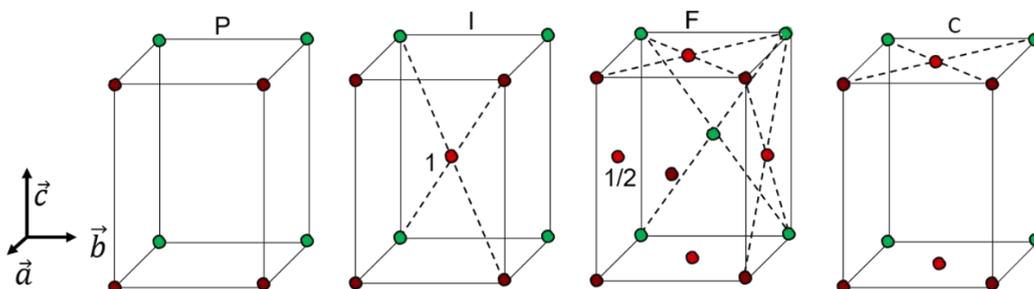


Figure 1 : maille orthorhombique et modes de réseau P, I, F et C. Les modes A, B pouvant être obtenus en mettant le nœud soit de face pour A ou de côté pour B<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> P désigne le mode primitif (nœuds placés au sommet de la maille élémentaire), I désigne le mode centré (un nœud au centre de la maille et un nœud au sommet), F désigne le mode face centrées (le nœud est au centre des faces), les modes A, B et C respectivement désignent la position du nœud sur la face centrée (b, c), (a, c) et (a, b).

Tableau 1 : les 7 systèmes cristallins [1,2].

Système	Paramètres	Mode	Groupe ponctuel
<b>Triclinique</b>	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	P	$1, \bar{1}$
<b>Monoclinique</b>	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	P, A, C	$2/m$
<b>Orthorhombique</b>	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, A, B, C, I, F	$mmm$
<b>Trigonal</b>	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	P, R	$\bar{3}m$
<b>Quadratique</b>	$a = b, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F	$4/mmm$
<b>Hexagonal</b>	$a = b, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	P=H	$6/m.m.m$
<b>Cubique</b>	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F	$m\bar{3}m$

- Un cristal imparfait [3]

Un cristal peut contenir des imperfections telles que des lacunes, des atomes interstitiels, des dislocations, des fautes d'empilement : on parlera dans ce cas de cristal imparfait. Ces imperfections peuvent être regroupées en quatre catégories différentes :

a. Les défauts ponctuels : les lacunes et les atomes interstitiels

Les lacunes dans un cristal sont dues à l'absence d'un atome dans un site où il était censé être présent. Tandis que les atomes interstitiels sont des atomes qui sont placés hors des sites atomiques définis par le groupe d'espace. Ces défauts entraînent la présence d'un signal de diffusion diffuse observé lors des expériences de diffraction des rayons X.

b. Les défauts linéaires : les dislocations

Une dislocation est un déplacement d'atomes entraînant une discontinuité dans l'organisation de la structure cristalline. Elle est définie par sa ligne et son vecteur de Burger donnant la direction de déplacement du défaut linéaire. La présence de dislocations modifie la largeur de la distribution d'intensité diffractée dans la direction parallèle au vecteur du réseau réciproque.

c. Les défauts plans : les fautes d'empilements

Les fautes d'empilements sont des défauts associés à une modification locale de la périodicité d'un empilement de plans cristallographiques pour une famille de plans donnée. Leur présence modifie l'intensité intégrée, la distribution d'intensité et la position des pics de diffraction.

d. Les défauts volumiques : la taille, les microdéformations, les fluctuations de composition

La taille des cristaux, les microdéformations, les fluctuations de composition influencent la position, la forme et la largeur des raies de diffraction des rayons X.

- Un polycristal

Un polycristal est un ensemble de cristaux. On peut distinguer deux catégories de polycristaux :

### a. Une poudre

Une poudre est un ensemble de cristaux non liés mécaniquement (figure 2).

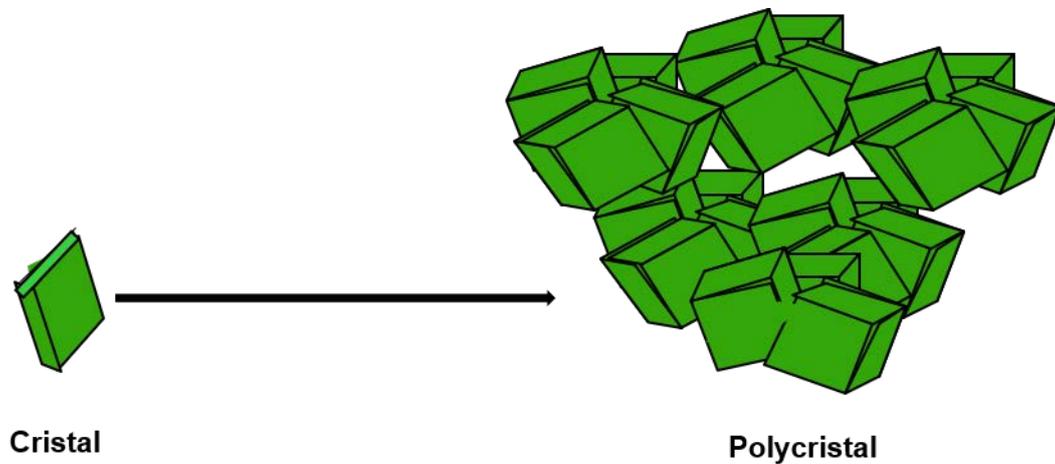


Figure 2 : représentation schématique d'un cristal et d'un polycristal, en l'occurrence une poudre.

### b. Un polycristal dense

Contrairement à une poudre un polycristal dense (massif ou couche mince) est un ensemble de cristaux liés mécaniquement entre eux (figure 3) par des joints de grains, chacun de ces cristaux contenant en général des défauts cristallins tels que des lacunes et des atomes interstitiels (défauts ponctuels), des dislocations (défauts linéaires), des fautes d'empilements ou des parois de macles (défauts plans) ainsi que des fissures. La figure 3 montre à titre d'exemple une image d'un échantillon massif de zircon polycristalline obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB) sur un échantillon massif de zircon polycristalline.

Un monocristal isolé et une poudre sont supposés libres de contrainte s'ils ne sont pas soumis à un chargement mécanique extérieur. A contrario, un polycristal massif est généralement contraint même en l'absence de chargement extérieur, en raison de l'anisotropie des propriétés mécaniques et physiques des cristaux constitutifs. En fonction de la température, de la pression ou de tout autre contrainte extérieure, ces cristaux se déforment en réponse à la

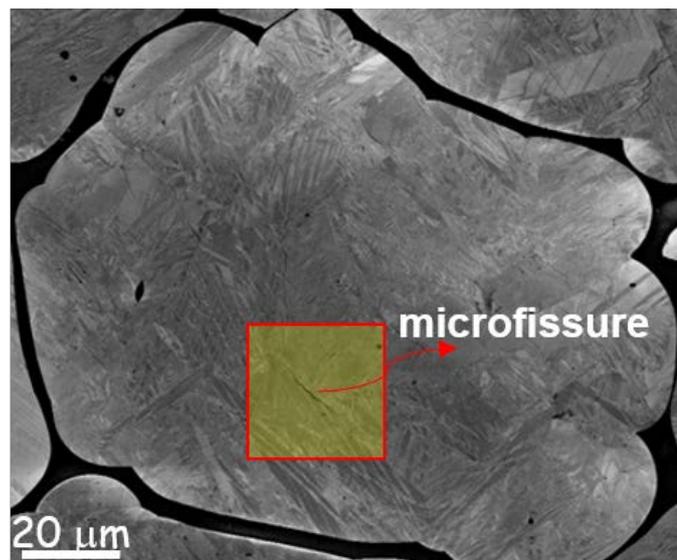


Figure 3 : image de microscopie électronique à balayage (MEB) d'un échantillon massif polycristallin de zircon dense. [4]

contrainte imposée. Nous allons dans cette première partie introduire les éléments physiques et mathématiques nous permettant d'avoir une bonne compréhension des notions de contraintes et déformations dans des polycristaux.

## I.1.2. Contraintes et déformations

Une contrainte, d'une manière générale, est homogène à une pression (force par unité de surface, cette force pouvant être ou ne pas être normale à la surface) imposée à un système. Le tenseur des contraintes indique les composantes des forces élémentaires, par unité de surface sur les trois faces d'un volume de dimension infinitésimale. Une déformation quant à elle est la réaction qu'adopte un système après qu'une contrainte lui soit appliquée. On a donc une relation de cause à effet [5]. La déformation peut être élastique (*i.e.* réversible) ou plastique (irréversible même lorsque le chargement est supprimé) au-delà de l'élasticité. Le fluage traduit la viscosité du matériau, *i.e.* une vitesse de déformation non nulle lorsque la contrainte appliquée est constante. Il est fréquent d'observer ces différents modes de déformations dans la plupart des métaux. Cependant, compte tenu de leur fragilité, peu de plasticité est observée dans les matériaux céramiques, il y a par contre des déformations irréversibles liées à l'endommagement. Nous commencerons ce paragraphe par une description générale des contraintes et déformations élastiques dans un monocristal isolé puis dans un polycristal.

### I.1.2.1. Contrainte et déformation dans un monocristal isolé

Considérons un monocristal soumis à une contrainte  $\sigma_{kl}$  (exprimée en MPa). Il subit donc une déformation  $\varepsilon_{kl}$ . La loi de Hooke et son inverse, entre contrainte et déformation, en notation d'Einstein, s'écrit en toute généralité :

$$\sigma_{kl} = C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (1)$$

$$\varepsilon_{kl} = S_{kl ij} \sigma_{ij} \quad (2)$$

où  $C_{ijkl}$  et  $S_{ijkl}$  ( $i, j, k, l = 1, 2, 3$ ) désignent respectivement les tenseurs de rigidité et de souplesse élastique. Ils sont de rang 4 et inverses l'un de l'autre. Ces tenseurs ont au total 81 composantes. Les tenseurs de rang 2,  $\sigma_{kl}$  et  $\varepsilon_{kl}$ , ont 9 composantes mais compte tenu de leur symétrie, seules 6 composantes sont indépendantes :

$$\sigma_{kl} = \sigma_{lk} \text{ et } \varepsilon_{kl} = \varepsilon_{lk} \quad (3)$$

Ceci entraîne que les tenseurs de rang 4 se réduisent à 36 composantes pouvant être représentées par une matrice 6x6. Cependant en tenant compte des relations énergétiques [2] qui impliquent une symétrie (dite majeure) des tenseurs de rigidité et de souplesse, on arrive à un tenseur de rang 4 comportant seulement 21 composantes indépendantes. La prise en compte de la symétrie cristalline permet de réduire le nombre de composantes indépendantes [2].

En considérant les notations d'indices de Voigt suivantes, le tenseur de rigidité  $C_{ijkl}$  s'écrit :

$$C_{mn} = C_{ijkl} \text{ si } i = j \text{ et } k = l \Rightarrow m \text{ et } n = 1, 2 \text{ ou } 3$$

$$C_{mn} = C_{ijkl} \text{ si } i = j \text{ et } k \neq l \Rightarrow m = 1, 2 \text{ ou } 3 \text{ et } n = 4, 5 \text{ ou } 6 \quad (4)$$

$$C_{mn} = C_{ijkl} \text{ si } i \neq j \text{ et } k = l \Rightarrow m = 4,5 \text{ ou } 6 \text{ et } n = 1,2 \text{ ou } 3$$

$$C_{mn} = C_{ijkl} \text{ si } i \neq j \text{ et } k \neq l \Rightarrow m \text{ et } n = 4,5 \text{ ou } 6$$

le tenseur d'élasticité ou de souplesse  $S_{kl ij}$  s'écrit quant à lui :

$$S_{nm} = S_{kl ij} \text{ si } k = l \text{ et } i = j \Rightarrow n \text{ et } m = 1,2 \text{ ou } 3$$

$$S_{nm} = 2S_{kl ij} \text{ si } k = l \text{ et } i \neq j \Rightarrow n = 1,2 \text{ ou } 3 \text{ et } m = 4,5 \text{ ou } 6 \quad (5)$$

$$S_{nm} = 2S_{kl ij} \text{ si } k \neq l \text{ et } i = j \Rightarrow n = 4,5 \text{ ou } 6 \text{ et } m = 1,2 \text{ ou } 3$$

$$S_{nm} = 4S_{kl ij} \text{ si } k \neq l \text{ et } i \neq j \Rightarrow n \text{ et } m = 4,5 \text{ ou } 6$$

Nous pouvons ainsi redéfinir les tenseurs de rigidité et de souplesse comme suit :

$$\sigma_m = C_{mn} \varepsilon_n \quad (6)$$

$$\varepsilon_n = S_{nm} \sigma_m \quad (7)$$

En tenant compte du groupe ponctuel associé à chacun des réseaux cristallins, les tenseurs de rigidité et de souplesse se réduisent à 21 composantes indépendantes pour un réseau triclinique, 13 composantes indépendantes pour un réseau monoclinique, 9 composantes indépendantes pour un réseau orthorhombique, 6 composantes indépendantes pour un réseau quadratique et trigonal et 5 ou 3 composantes indépendantes pour un réseau respectivement hexagonal ou cubique.

En faisant varier la température d'un cristal d'une amplitude  $\Delta T$ , ce dernier se dilate. Ceci est représenté par un tenseur de rang 2 symétrique  $\alpha_{ij}$  appelé tenseur de dilatation thermique.

Par définition on a :

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (8)$$

Le tenseur de dilatation thermique doit naturellement respecter la symétrie du cristal. Dans le cas d'un cristal orthorhombique, la symétrie cristalline nous donne  $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0$  et le tenseur de dilatation thermique est diagonal *i.e.*  $\alpha_1 = \alpha_{11}$ ,  $\alpha_2 = \alpha_{22}$  et  $\alpha_3 = \alpha_{33}$  où les axes principaux sont les axes liés au repère cristallographique  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ . Tout changement brusque d'opération de symétrie du groupe ponctuel lors d'une variation de température est nécessairement dû à une transition de phase *i.e.* un changement de phase associée à une variation relative des positions atomiques.

### I.1.2.2. Contrainte et déformation dans un polycristal

Jusqu'ici nous avons considéré un monocristal isolé et nous avons déterminé les différentes contraintes et déformations qu'il peut subir, à savoir les contraintes mécanique et thermique entraînant un changement de forme de la maille cristalline au cours de la transformation. Il s'agit maintenant de savoir ce qu'il en est avec un matériau polycristallin, qui contient un ensemble de cristaux en interaction mécanique.

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que le comportement élastique d'un cristal était caractérisé par le tenseur de souplesse  $S_{nm}$  (ou de rigidité  $C_{mn}$ ). Les composantes de ce tenseur ne sont mesurées expérimentalement de manière précise que sur un monocristal libre

de contrainte, *i.e* dans un état non perturbé par les voisins [6]. En général les propriétés élastiques effectives d'un polycristal massif diffèrent des propriétés des cristaux le constituant, en raison de l'anisotropie élastique de ces cristaux et de l'interaction mécanique entre eux. Ceux-ci dépendent de la microstructure du matériau (forme des grains, relation d'orientation entre grains voisins, *etc.*) et ont un impact sur le comportement effectif. Cela montre que ce dernier ne peut pas être calculé par une simple moyenne des propriétés des cristaux constitutifs (loi des mélanges). Les modèles mécaniques associés sont cependant complexes (ex. modèle auto-cohérent), et ainsi la communauté scientifique se base souvent sur des approches simplifiées : une qui considère que la déformation est uniforme sur tous les cristaux dans l'échantillon polycristallin (Voigt 1928) [7] et l'autre considérant plutôt que la contrainte est uniforme sur tous les cristaux (Reuss 1929) [8].

La rigidité et la souplesse des grains peuvent être définies dans un repère lié au polycristal (noté ci-après avec un prime) par les relations générales :

$$C'_{mnop} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}C_{ijkl} \quad (9)$$

$$S'_{mnop} = a_{mi}a_{nj}a_{ok}a_{pl}S_{ijkl}$$

où **a** désigne la matrice de passage du repère associé au cristal à celui du polycristal. Les modules d'élasticité des bornes de Reuss et de Voigt s'expriment par la moyenne des tenseurs de souplesse et des tenseurs de rigidité, respectivement :

$$C^V_{mnop} = \langle C'_{mnop} \rangle \quad \text{et} \quad S^R_{mnop} = \langle S'_{mnop} \rangle$$

où  $\langle . \rangle$  désigne la moyenne volumique.

Lorsque le comportement effectif du polycristal est isotrope, on définit le module d'élasticité isostatique effectif  $K$  et le module de cisaillement effectif  $G$  comme suit [6] :

$$K_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{2}{9}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (10)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) + \frac{1}{5}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) - \frac{1}{15}(C_{12} + C_{13} + C_{23}) \quad (11)$$

et

$$\frac{1}{K_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (12)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33}) + \frac{1}{5}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) - \frac{4}{15}(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (13)$$

où les  $C_{ij}$  et  $S_{ij}$  sont les constantes élastiques du cristal, exprimées selon la convention de Voigt dans un repère associé au cristal. Hill [9] en 1952 a démontré que les moyennes de Voigt et Reuss sont des bornes entre lesquelles se situent les propriétés du polycristal réel. Il propose une nouvelle estimation à savoir la moyenne des valeurs obtenues par Voigt et Reuss :

$$K_H = \frac{1}{2}(K_V + K_R) \quad (14)$$

$$G_H = \frac{1}{2}(G_V + G_R) \quad (15)$$

Une fois de plus, cette estimation n'est qu'approchée puisqu'elle ne prend pas en compte la microstructure du matériau (comme par exemple la présence d'un réseau de fissures ou la forme des grains).

Connaissant les valeurs  $K_V$ ,  $G_V$ ,  $K_R$ ,  $G_R$  on peut définir le module d'Young et le coefficient de Poisson suivant différents modèles par les relations suivantes :

$$E_X = \frac{9K_X G_X}{3K_X + G_X} \text{ et } \nu_X = \frac{3K_X - 2G_X}{2(3K_X + G_X)} \quad (16)$$

où X=V, R et H représentent les bornes de Voigt et Reuss ou le modèle de Hill.

Les hypothèses de Voigt (respectivement de Reuss) stipulent l'uniformité des déformations (respectivement des contraintes) dans tous les cristaux. Ceci revient à considérer un polycristal comme étant une répétition exacte d'un cristal (à l'orientation près). Cependant, en général, dans un matériau polycristallin, les contraintes varient d'un cristal à un autre et aussi au sein même de chaque cristal, en fonction du voisinage du cristal considéré.

A partir des relations du module isostatique  $K$  et du module de cisaillement défini par Voigt et Reuss, Ranganathan *et al.* [10] ont défini l'indice universel d'anisotropie  $A_U$  d'un cristal pour toutes les symétries cristallines par la relation :

$$A_U = \frac{5G_V}{G_R} + \frac{K_V}{K_R} - 6 \quad (17)$$

Dans le cas d'un cristal isotrope,  $A_U = 0$ .

## I.2. Structures, transition de phase solide de la zirconne pure et microstructure associée

Les paragraphes qui suivent ont pour vocation à présenter les différentes structures que peut prendre la zirconne pure sous certaines conditions spécifiques et les différentes transformations qui permettent de passer d'une structure à une autre. Une brève synthèse sera consacrée à la fin des paragraphes au cas de la zirconne dopée.

### I.2.1. Structure de la zirconne

La zirconne est un composé capable d'adopter plusieurs structures dans certaines conditions bien définies. La zirconne pure adopte 6 variétés cristallines en fonction de la température et pression. Nous grouperons ces structures en deux : un groupe constitué des différentes variétés de zirconne stables à pression ambiante et un autre groupe constitué de phases stables en fonction de la pression.

#### 1. Variétés de zirconne stables à pression atmosphérique

La zirconne pure de composition  $ZrO_2$  adopte trois structures cristallographiques en fonction de la température à pression atmosphérique.

##### a. Zirconne monoclinique (figure 4)

De son nom naturel baddeleyite, ce minerai découvert pour la première fois en 1892 au Brésil est stable de la température ambiante jusqu'à 1170 °C sous forme de structure monoclinique avec pour groupe d'espace  $P2_1/c$  (n° 14). Plusieurs études ont été menées pour la détermination de cette structure. Entre autres Náráy-Szabó [10] en 1936 a commis une erreur

sur la description de cette structure en proposant qu'elle soit décrite avec les 4 atomes de zirconium occupant les sites 2a (0,0,0 et 0, ½, ½) et 2d (½, 0, ½ et ½, ½, 0) et les atomes d'oxygène en coordinance 8 sous deux ensembles en position 2e. Ce qui donne deux groupes de liaison Zr(I)-O et Zr(II)-O de distances différentes et chacun en coordinance 8 avec les atomes d'oxygène. Cette configuration a été rejetée plus tard en 1959 par McCullough *et al.* car elle ne représentait non seulement pas les données mais également le groupe d'espace  $P2_1/c$  [12]. McCullough a redéterminé cette structure en utilisant un petit fragment de cristal non maclé d'un minerai provenant d'un musée anglais. En effet, la plupart des cristaux de la baddeleyite sont maclés à peu près suivant les plans (100), presque perpendiculaires au plan formé par les atomes O(I) [12]. Il ressort de son étude par diffraction des rayons X que la baddeleyite cristallise dans un réseau monoclinique avec pour groupe d'espace  $P2_1/c$  et que chaque maille contient 4 unités asymétriques  $ZrO_2$  et chaque atome occupe une position générale. On a donc 4 opérations de symétrie ponctuelle. La coordinance du zirconium est égale à 7 et on distingue deux ensembles de distances Zr-O(I) et Zr-O(II) variant de 2,05 Å à 2,28 Å. Certaines distances sont plus grandes que d'autres dues au déséquilibre d'interactions électrostatiques qui tend à la stabilité de la structure dans cette configuration. Les 3 atomes O(I) liés à Zr forment un réseau triangulaire légèrement déformé, arrangé de manière irrégulière avec une seule liaison O(I)-O(I) liés par l'arrête à l'autre polyèdre  $ZrO_7$ , les autres étant liés par les sommets. Les 4 atomes O(II) forment une configuration carrée planaire distordue qui correspond à la moitié d'un cube formant un octuplet normal autour de Zr (figure 4). Ces derniers sont tous liés par leurs arrêtes aux autres polyèdres. Cette structure est obtenue par distorsion de la structure de la fluorine ( $CaF_2$ ). Un peu plus tard en 1965, Smith *et al.* [13] ont confirmé cette structure déterminée par McCullough par diffraction des rayons X sur un monocristal de zircone synthétisé par voie chimique. D'autres auteurs ont également étudié cette structure soit par diffraction des rayons X [14, 15] soit par diffraction des neutrons [16], les conclusions étant les mêmes.

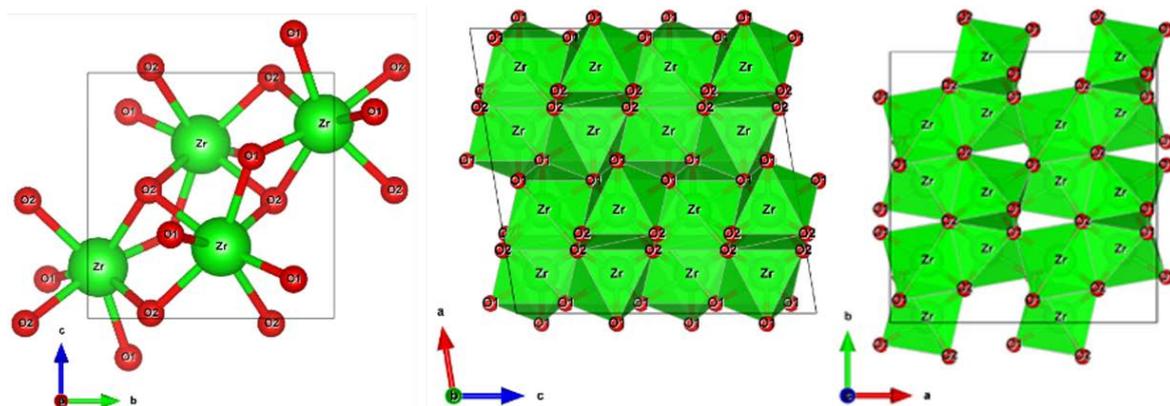


Figure 4 : structures de zircone monoclinique [11-13].

#### b. Zircone quadratique (figure 5)

Entre 1170 °C jusqu'à 2350 °C, la zircone pure libre de contrainte cristallise dans un réseau quadratique selon le groupe d'espace  $P4_2/nmc$  (n° 137). Cette structure a été observée pour la première fois par Ruff et Ebert [16] en 1929 et confirmée plus tard par Teufer en étudiant les polymorphes de zircone pure et stabilisées [17,18]. De leurs études, il en ressort que la

structure de la zircone pure quadratique est une légère distorsion de la structure cubique faces centrées  $\text{CaF}_2$ . D'ailleurs cette structure est indexée la plupart du temps dans la littérature, dans un réseau quadratique face centrée ce qui facilite la comparaison avec la structure cubique fluorine  $\text{CaF}_2$ . Cette structure de zircone quadratique est constituée de deux unités asymétrique  $\text{ZrO}_2$  (figure 5) avec des atomes de zirconium placés sur des positions spéciales ( $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ ) et des atomes d'oxygène avec une coordonnée z quelconque. La coordinance du zirconium est égale à 8 et forme ainsi deux tétraèdres réguliers dont l'un est un peu contracté le long des directions  $[100]$  et  $[010]$  avec une distance zirconium-oxygène égale à 2,065 Å et l'autre un peu plus grande avec une distance zirconium-oxygène égale à 2,455 Å [18]. La distance entre les atomes d'oxygène (2,655 Å) est plus grande que celle avec les atomes de zirconium (2,635 Å). Il s'agit donc d'une structure distordue par rapport à la structure cubique fluorine. Il est important de noter que le facteur d'agitation thermique isotrope moyen des atomes d'oxygène ( $B_O = 3,11 \text{ \AA}^2$ ) est sensiblement le double de celui du zirconium ( $B_{Zr} = 1,66$ ) à la température de 1250 °C [18].

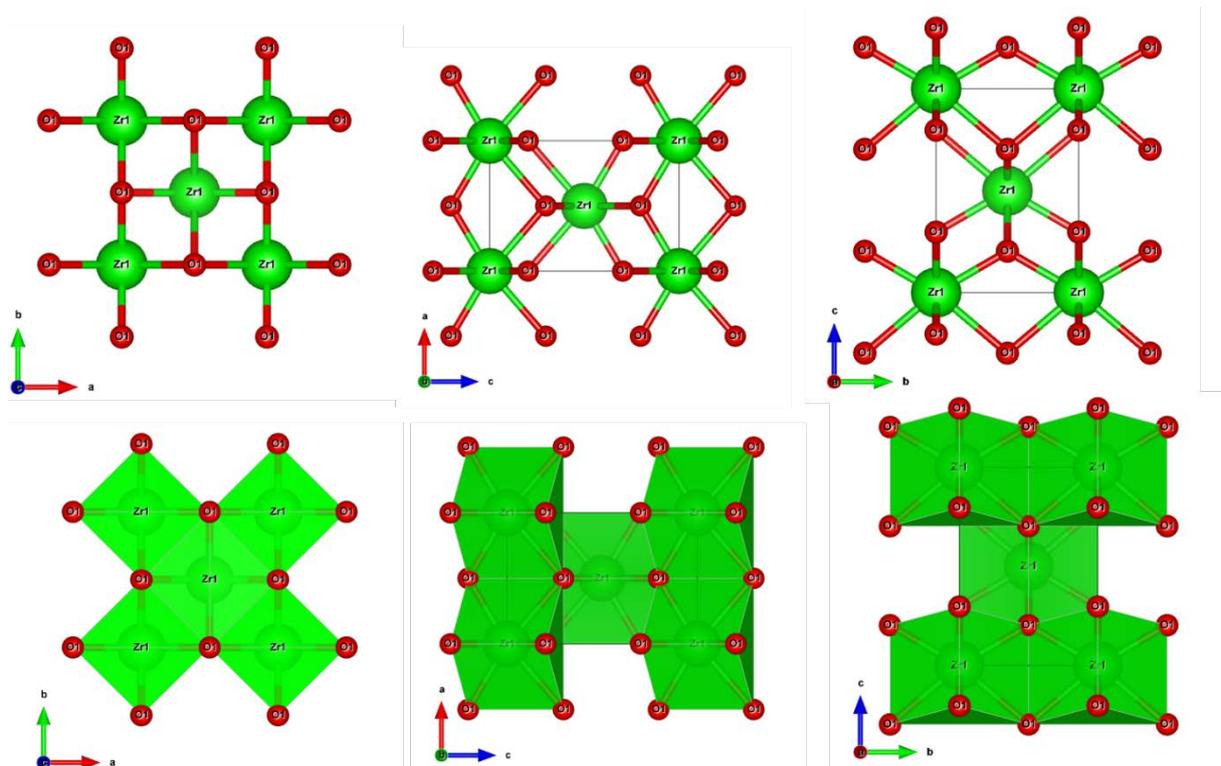


Figure 5 : structure quadratique de la zircone pure [18].

Bien que cette structure soit obtenue à haute température et à pression ambiante, il est important de signaler que selon la taille des cristaux, ou le taux d'impuretés, il est possible d'obtenir cette phase à température ambiante [19-22].

### c. Zircone cubique (figure 6)

Cette structure dont l'existence a fait l'objet de beaucoup de débats [23,24] est obtenue au-delà de 2350 °C jusqu'à la température de fusion de 2700 °C. Elle admet le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  (n° 225) [25, 26], soit 48 opérations de symétrie ponctuelles. Cette structure de

paramètre de maille  $a = 5,272\text{\AA}$  (à  $2400\text{ }^\circ\text{C}$ ) [22] est comparable à la structure fluorine  $\text{CaF}_2$ . Le cation  $\text{Zr}^{4+}$  est en coordinance 8 avec les atomes d'oxygène tous placés à égale distance et en position spéciale et coordinance 4. On a donc au total 4 unités asymétriques dans la structure (figure 6).

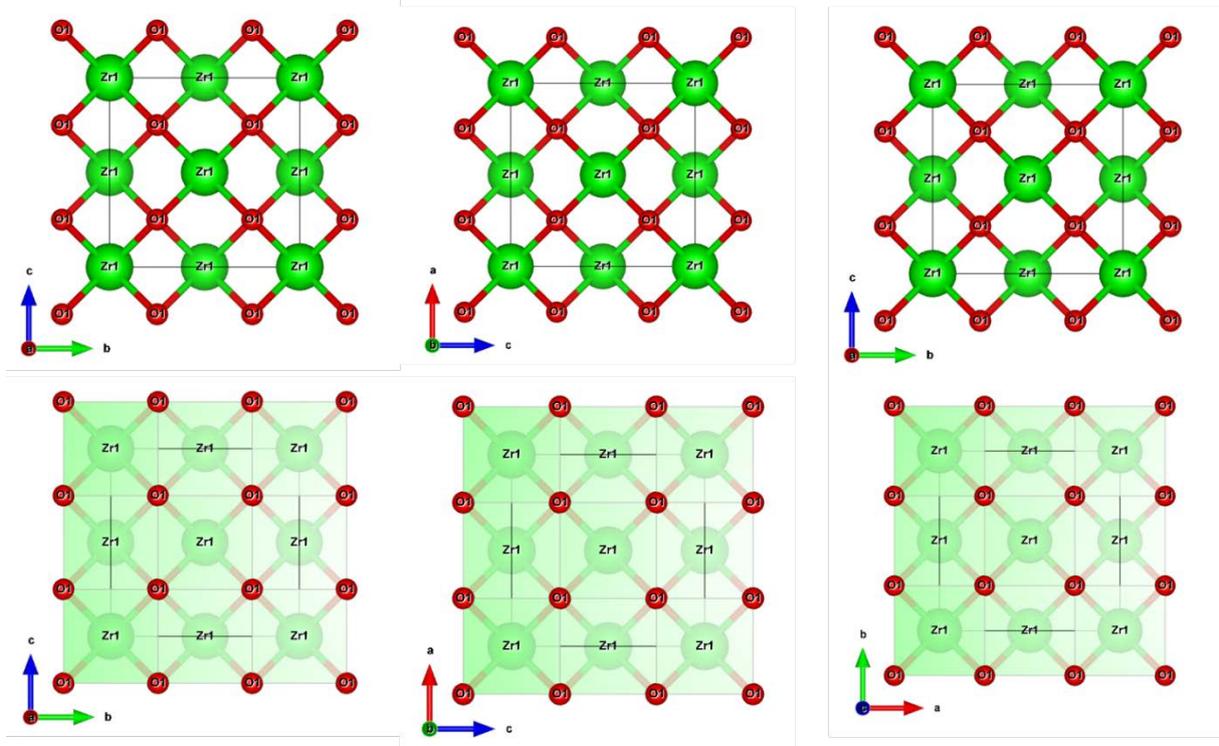


Figure 6 : structure cubique de la zircone pure [23].

La zircone cubique peut dans certaines conditions se trouver dans un état métastable à des faibles températures ou coexister avec soit la phase quadratique soit la phase monoclinique [19-21].

## 2. Variétés cristallines de zircone stable à haute pression

A haute pression, la zircone adopte deux autres structures qui sont orthorhombiques et que nous décrivons ci-dessous.

### a. Zircone orthorhombique I

De la température ambiante à quelques centaines de degrés et sous pression comprise entre 3,5 GPa et 15 GPa la zircone adopte une structure orthorhombique de groupe d'espace  $Pbca$  (n°61). Cette structure a été déterminée par Ohtaka *et al.* [30,31] et s'obtient à partir de la structure quadratique par distorsion d'un ensemble d'atomes d'oxygène dans le plan quadratique (100). La coordinance des atomes zirconium est de 7 comme celle dans la structure monoclinique. Cette structure a fait l'objet de plusieurs controverses. En effet, plusieurs auteurs lui ont attribué des groupes d'espace différents comme Kudoh *et al.* [32] qui l'ont plutôt déterminée dans le groupe d'espace  $Pbcm$  (n° 57) et dont le paramètre de maille  $a$  est la moitié de celui déterminé par Ohtaka. Cette différence peut être expliquée aisément par

la trempe préalable de l'échantillon par mesure de diffraction des neutrons qu'a effectuée Ohtaka contrairement à la mesure *in situ* par diffraction des rayons X qu'a effectuée Kudoh.

#### b. Zircone orthorhombique II

En augmentant d'avantage la pression et à basse température (entre 0 et 1050 °C) on obtient une nouvelle structure.

A très haute pression, c'est-à-dire à une pression supérieure à 15 GPa, la zircone pure se présente sous forme de structure orthorhombique dite de type II, différente de la précédente. Elle adopte le groupe d'espace  $Pnam$  (n° 62). Cette structure est isomorphe de la cotunnite ( $PbCl_2$ ) et le zirconium a cette fois-ci une coordinance égale à 9 [33, 34].

Il est important de noter que ces structures ont également été trouvées dans des échantillons de zircone dopée par la magnésie (Mg-PSZ) [34] et qu'à haute pression et haute température, la zircone pure peut aussi adopter une structure hexagonale [35] ou à très haute pression, jusqu'à 60 GPa, on a une zircone post-cotunnite dont le groupe d'espace n'a pas été déterminé de manière certaine mais pourrait être l'un des groupes  $P4/m$ ,  $P4_2/n$ ,  $P4/mmm$  ou  $P4/mbn$  [36].

Toutes les structures de la zircone non dopée sont présentées dans le diagramme d'état de la figure 7.

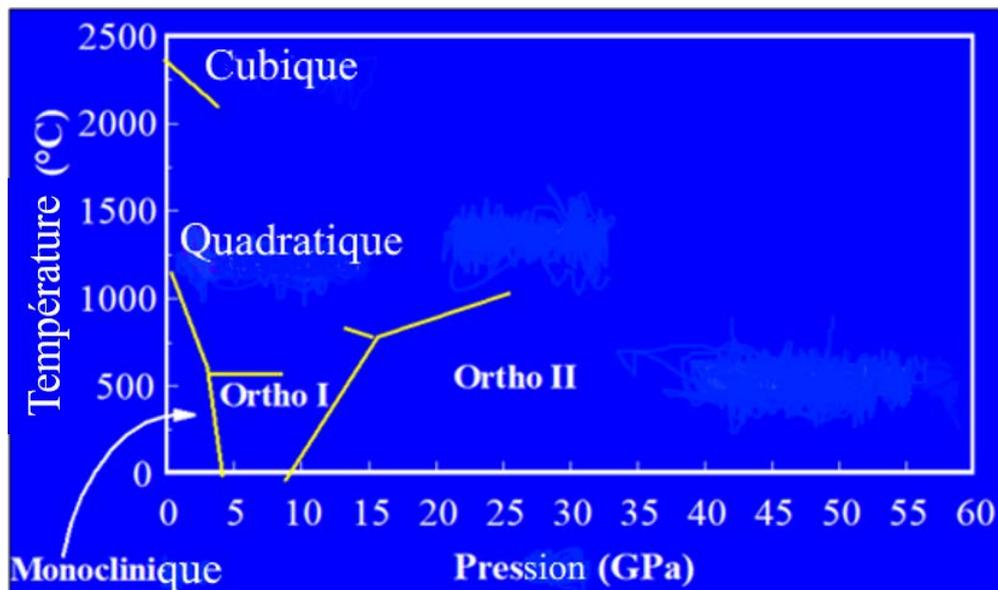


Figure 7 : diagramme d'état de la zircone non dopée [30]

#### I.2.2. Transition de phases dans la zircone pure

D'une manière générale, une transition de phases solide peut être définie comme un changement de structure sous l'effet de paramètres extérieurs qui peuvent être entre autres la température, la pression, le champ électromagnétique, *etc.* On observe ainsi dans la nouvelle structure soit une variation des positions atomiques moyennes par rapport à la structure de départ, soit une variation du volume ou densité, soit un changement de valence cationique ou ionique et ce donnant lieu à une nouvelle symétrie cristalline différente de celle

de départ. La théorie de Landau [37] introduit un paramètre dit 'paramètre d'ordre' permettant de décrire le passage d'une structure de haute symétrie à une structure de basse symétrie. S'il existe une relation groupe/sous-groupe entre les groupes d'espace de chacune des phases, on parle de transition de second ordre, sinon on parle de transition de premier ordre. Il est important de noter que les transitions dont il est question ici se produisent à composition chimique constante.

Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur les transitions de phases, dans la zirconite, engendrées uniquement par des variations de température. Ces transitions étant réversibles, nous aborderons les deux sens possibles à savoir pendant la montée et la descente en température.

Comme nous l'avons vu précédemment, la zirconite est un composé capable d'adopter à pression ambiante successivement trois structures en fonction de la température. Ces structures peuvent apparaître de manière différente ou à des températures différentes selon la pureté, les défauts ainsi que la taille des cristaux [38,39]. La taille des cristaux est liée à la méthode de synthèse [24-26, 40, 41]. Dans la littérature la transition de phases la plus étudiée est la transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique qui s'accompagne d'une forte expansion thermique d'environ 4% et d'un cisaillement d'environ 0,16% au cours du refroidissement [42] ; l'expansion thermique pendant le refroidissement est d'autre part supérieure à celle pendant le chauffage [43-47]. En effet, pendant le refroidissement proche de la température de la transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique, les contraintes dans la zirconite sont élevées ce qui entraîne des microfissures et parfois la rupture des matériaux de zirconite pure à la température ambiante, ceci limitant les applications de la zirconite pure en tant que matériau réfractaire. Il est possible de contrôler plus ou moins cette transition en ajoutant des dopants qui viennent en substitution cationique du zirconium et permettent de stabiliser les phases haute température. Dans les paragraphes suivants, nous ne parlerons que des transitions de phases dans la zirconite non dopée.

Nous commencerons par une étude sur la transition cubique  $\rightleftharpoons$  quadratique qui a lieu à haute température puis nous décrirons ensuite la transition quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique à plus basse température. Cet ordre correspondant à la séquence de transitions subies par le matériau de zirconite que nous avons étudié et qui a été élaboré par fusion puis coulage [48].

### 1.2.2.1. Transition de phases cubique $\rightleftharpoons$ quadratique

La structure cubique de la zirconite pure est stable dans l'intervalle de température allant de 2700 °C à 2350 °C où elle se transforme en une structure quadratique. De ce fait, les conditions expérimentales dans lesquelles cette transition se produit rendent son observation difficile. Cette transition est, la plupart du temps, observée expérimentalement dans des structures de zirconite dopée ce qui réduit la température de transition en fonction du taux de dopant [38,42]. Bien que Kisi et Howard [30] suggèrent que cette transition soit du premier ordre, l'existence d'une relation entre les groupes d'espace  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/nmc$  ainsi que les caractéristiques structurales qu'elle présente (absence de variation de volume, déplacement continu des atomes d'oxygène) indiquent que cette transition est du second ordre comme l'ont aussi montré les travaux théoriques décrits dans la référence 46. Elle s'accompagne d'un déplacement alternatif (monté et descente) des atomes d'oxygène le long de l'axe cristallographique  $\vec{c}$  de la structure cubique initiale, les positions des atomes de zirconium

variant très peu [24]. Lors de la transition quadratique → cubique, ce déplacement des atomes d'oxygène conduit à une diminution progressive du paramètre de maille  $c$  et une augmentation du paramètre de maille  $a$  jusqu'à ce qu'ils deviennent égaux dans la phase cubique sans changement dans la configuration atomique. Les atomes d'oxygène, qui se déplacent, passent de la coordonnée en position spéciale  $z = \frac{1}{4}$  dans la structure cubique à la coordonnée  $z$  en position générale et cette transition de phases correspond à une transition de second ordre dont un paramètre d'ordre est  $\Delta z$ .

La forte mobilité ionique des atomes d'oxygène à haute température qui conduit à la transition quadratique → cubique peut être expliquée par la géométrie des deux structures. D'une manière générale, la structure fluorine présente une mobilité assez élevée à haute température provenant des positions octaédriques inoccupées au centre  $O_{c1}$  ou au sommet  $O_{c2}$  d'une face comme le montre la maille de zircon quadratique en pseudo fluorine (figure 8 [24]). Ainsi, l'oxygène  $O_{c1}$  peut facilement diffuser vers le site vacant  $O_{c1}$  et son acheminement se faisant en traversant la face  $Zr1-Zr2-Zr3$  de l'oxygène  $O1$  entourant les tétraèdres. Ce franchissement est toujours relativement aisé (figure 8b) mais l'occupation du site octaédrique donne une distance O-O relativement faible, même à haute température. Cependant en considérant l'existence d'une lacune d'oxygène en  $2'$ , alors  $O_{x1}$  pourrait occuper une position décentrée dans le site octaédrique comme illustré à la figure 8c. Dans cette dernière position, la distance  $O_{x1}-O_{x2}$  serait de 0,266 nm à 2045 °C.

Chaim [49] a considéré que la transformation cubique → quadratique est responsable de structures fines composées de trois variants cristallographiques quadratiques selon que l'axe  $\vec{c}_q$  de la structure quadratique est parallèle axes  $\vec{a}_c$ ,  $\vec{b}_c$  ou  $\vec{c}_c$ . Cette transformation ne se produit pas à une température précise mais plutôt dans une gamme de température dépendant des contraintes dans les cristaux [43, 46, 51].

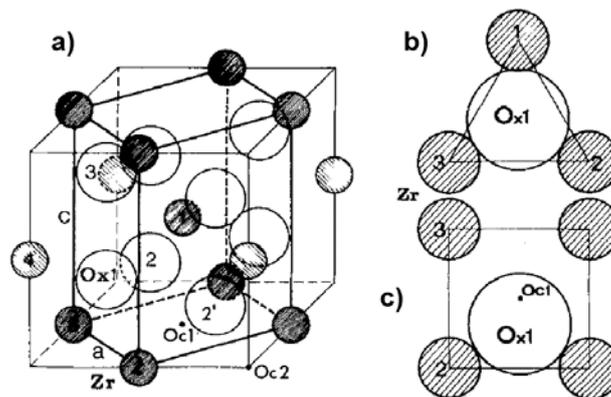


Figure 8 : représentation simplifiée du mécanisme de diffusion possible des atomes d'oxygène dans la zircon quadratique : a) maille de zircon quadratique pseudo fluorine avec des sites vides octaédriques  $O_{c1}$  et  $O_{c2}$  ; b) Position de l'oxygène  $O_{x1}$  lors de mouvement diffusif dans la face  $Zr_1-Zr_2-Zr_3$  des tétraèdres qui l'entourent ; c) position décentrée possible pour l'oxygène  $O_{x1}$  à l'intérieur du site octaédrique  $O_{c1}$  (projection sur plan carré limité par les atomes Zr) [24]

### I.2.2.2. Transition de phases quadratique $\rightleftharpoons$ monoclinique

La transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique bien qu'ayant fait l'objet de nombreuses études, continue d'attirer l'attention et nous recenserons par la suite quelques éléments importants de la littérature.

#### I.2.2.2.1. Transformation martensitique

La transformation de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique ( $q \rightleftharpoons m$ ) est dite martensitique, déclarée ainsi pour la première fois par Wolten et puis par d'autres auteurs [44, 50, 51]. Cette transformation est une transformation sans diffusion qui s'effectue par un mouvement coopératif (déplacement des atomes d'une distance inférieure à la distance interatomique) d'un grand nombre d'atomes par un mécanisme de cisaillement dont la vitesse est proche de celle des ondes sonores dans les cristaux [46]. La structure fille monoclinique obtenue est une distorsion de la structure mère quadratique sans changement de composition. Les deux structures monoclinique et quadratique sont en général connectées par un plan cohérent non déformé, commun, dit plan d'habitat permettant d'établir des relations cristallographiques entre les deux structures [51]. Cette transformation induit dans la zircone monoclinique une forte expansion volumique, un changement de forme et de grandes déformations. Ceci entraîne la formation de fissures et conduit parfois à la rupture du matériau. Il en résulte des structures maclées dans la phase monoclinique à température ambiante. Smith *et al.* [13] ont décrit les déplacements atomiques associés à cette transition. Tous les atomes subissent un déplacement durant la transformation. Deux des atomes  $O^m(II)$  deviennent  $O^t(II)$  tandis que deux autres  $O^m(II)$  deviennent  $O^t(I)$ . Ainsi le mouvement collectif de certains ions oxygène sur des distances inférieures aux distances interatomiques, tout en conservant la même disposition générale des autres ions oxygène et zirconium, conduit à un changement de la coordinance du zirconium de 7 à 8 et des ions O(I) de 3 à 4 et à un arrangement atomique beaucoup plus symétrique lors de la transition  $m \rightarrow q$ .

La transition de phases  $q \rightleftharpoons m$  de la zircone étant une transformation martensitique, la description des orientations relatives entre les cristaux quadratiques et les cristaux monocliniques peut être réalisée à partir des bases de la transformation austénite  $\rightarrow$  martensite dans les aciers proposée par Bain en 1924 [52]. En effet, le modèle de Bain [52] repose sur le fait que la déformation macroscopique globale doit être une déformation qui laisse un plan commun invariant (plan d'habitat) entre les cristaux mères et leurs enfants. Cela induit une forme lamellaire dans les structures enfants [53]. Cette déformation notée conventionnellement par IPS (Invariant Plan Strain) est caractérisée par une expansion (contraction) normale au plan invariant et d'un cisaillement dans une direction le long du plan invariant. Ce cisaillement ne peut être obtenu par la seule déformation de passage de la structure quadratique à la structure monoclinique (déformation de Bain ou B) mais également par une autre déformation de réseau dite cisaillement de réseau invariant ou LIS (Lattice Invariant Shear, noté L ci-dessous) et n'altère pas la structure cristallographique de la structure enfant mais change la forme du volume transformé pour satisfaire aux conditions d'une IPS [53].

Parmi les LIS, nous avons les glissements de plans et les déformations associées au maillage. Toutes ces déformations sont complétées par une rotation R pour que le plan invariant ne soit pas distordu. En combinant toutes ces déformations, on définit la déformation totale S par :

Les différentes étapes de la transformation martensitique  $q \rightarrow m$  sont illustrées schématiquement sur la figure 9. On peut voir comment agit chaque déformation sur le réseau mère afin d'obtenir le réseau enfant.

En appliquant ce modèle à la zircone pure on obtient l'orientation relative des différents variants.

On définit trois correspondances A, B et C suivant que l'axe quadratique  $\vec{c}_q$  se transforme respectivement parallèlement aux axes monocliniques  $\vec{a}_m$ ,  $\vec{b}_m$  ou  $\vec{c}_m$  [54]. Il est important de noter qu'en raison d'une déformation de Bain réduite (cf. paramètre de maille chapitre 4), la correspondance C est plus favorable que les correspondances B et A. En effet, la présence de l'angle  $\beta$  entre les axes  $\vec{a}_m$  et  $\vec{c}_m$  de la phase monoclinique et les déformations induites rend la correspondance A moins probable (observée dans la zircone dopée [54]). Toutefois, le faible cisaillement invariant de la maille (LIS) de la correspondance B compense son importante déformation de Bain et la rend plus probable que A.

Les correspondances A, B et C donnent lieu chacune à 8 variants cristallographiques monocliniques et obtenues par permutations circulaires des lettres A, B et C. Cela a été décrit initialement par Hayakawa [55] et revu par certains auteurs [53,54, 56]. Si l'axe  $\vec{c}_q$  devient l'axe  $\vec{c}_m$ , i.e. la correspondante C, il est possible d'avoir les variants ABC correspondants aux changements d'axes  $\vec{a}_q \rightarrow \vec{a}_m$ ,  $\vec{b}_q \rightarrow \vec{b}_m$  et  $\vec{c}_q \rightarrow \vec{c}_m$ , et les variants -BAC correspondants aux changements d'axes  $\vec{a}_q \rightarrow -\vec{b}_m$ ,  $\vec{b}_q \rightarrow \vec{a}_m$  et  $\vec{c}_q \rightarrow \vec{c}_m$ ; les variants ABC et -BAC étant différents par une rotation de  $90^\circ$  autour de l'axe  $\vec{c}_q$ , le signe « - » marquant le sens d'orientation indirect du repère (figure 10). Etant donné la maille monoclinique dont l'angle  $\beta$  est différent de  $90^\circ$  (plus précisément  $\beta = 99^\circ$ ) cela impose que seuls deux axes monocliniques peuvent être simultanément parallèles aux axes de la maille quadratique de départ (figure 10). De plus, les variants sont équivalents par une rotation de  $180^\circ$ . Ainsi, on peut définir deux relations d'orientations des variants OR1 et OR2 selon que le second axe quadratique soit parallèle à  $\vec{a}_m$  ou à  $\vec{c}_m$ . En prenant une orientation telle que  $\vec{b}_m$  soit parallèle à l'un des axes quadratiques (figure 11) que ce soit  $\vec{a}_q$  (correspondance BCA),  $\vec{b}_q$  (correspondance ABC) ou  $\vec{c}_q$  (correspondance CAB), seul l'un ou l'autre des axes monocliniques  $\vec{a}_m$  ou  $\vec{c}_m$  pourra être parallèle à un des axes quadratiques. Notons que la représentation schématique ne fait systématiquement apparaître qu'un seul des deux variants cristallographiquement équivalents. Par exemple, les variants BCA et -B-CA qui obéissent à la relation d'orientation A-OR1 sont maclés selon  $(100)_m$  (figure 11).

La figure 11 donne une synthèse des 24 variants monocliniques possibles présents dans la zircone pure obtenus par le modèle de Bain à partir des correspondances A, B et C et les relations d'orientation entre les repères quadratique (rouge) et monoclinique (bleu).

Les premières études expérimentales sur les relations d'orientation dans la zircone pure ont été menées par Bailey [58]. Il a observé par microscopie électronique en transmission (MET) qu'un cristal de zircone monoclinique pouvait être complètement transformé en un cristal monocristallin de zircone quadratique. En outre, il a constaté que les cristaux quadratiques forment des cristaux monocliniques maclés lors du refroidissement, ce qui est dû à l'existence de variants associés à la transition de phases.

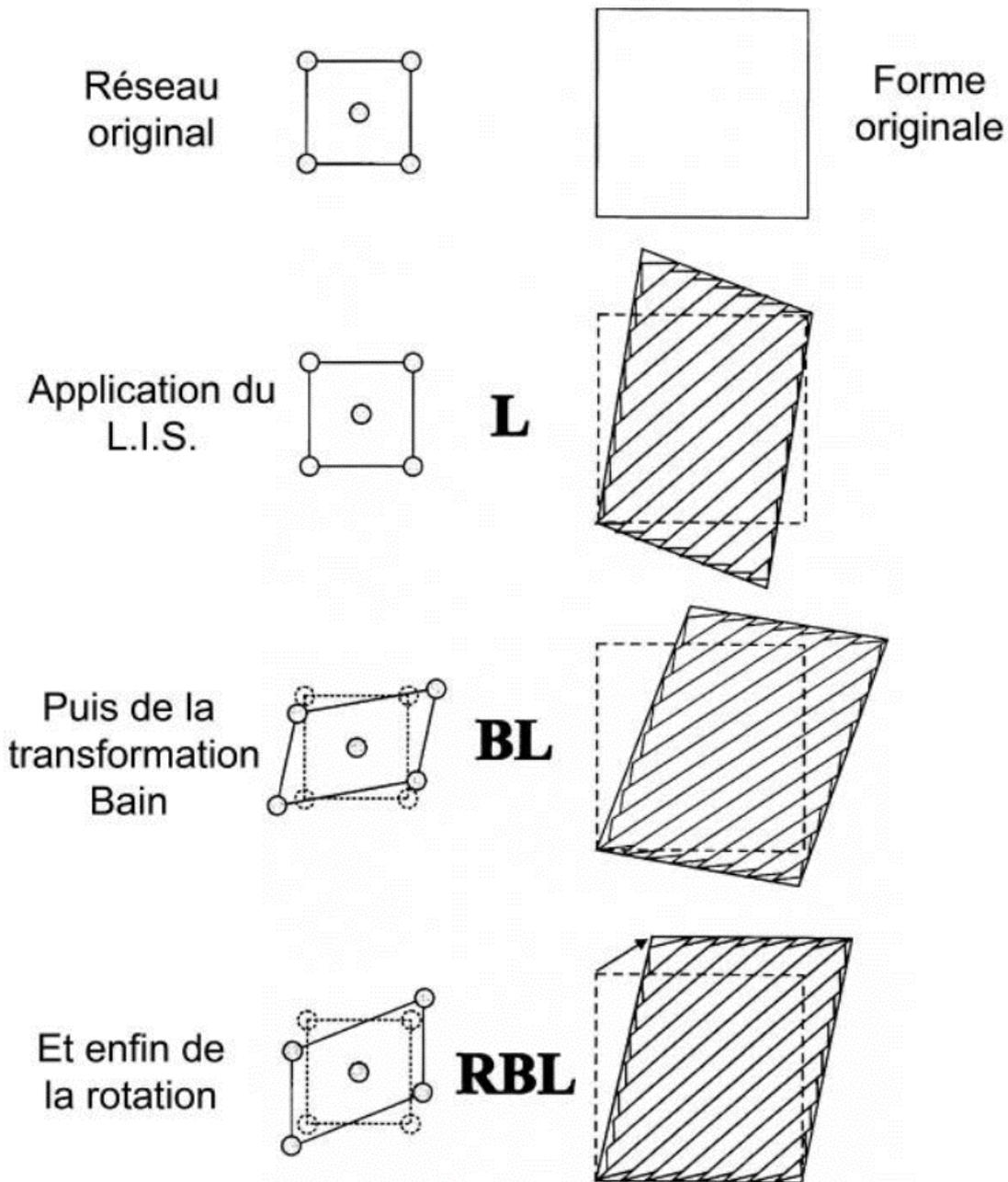


Figure 9 : schémas des différentes étapes de la transformation martensitique quadratique → monoclinique [54].

Bansal et Heuer [59] ont déterminé deux plans d'habitats à l'aide de la microscopie électronique à haute température sur des cristaux de volume  $2 \times 1,5 \times 0,5 \text{ mm}^3$  : un plan de type  $(671)_m$  ou  $(761)_m$  d'orientation B-OR<sub>2</sub> à 1000 °C et un autre plan de type  $(100)_m$  en dessous de 1000 °C d'orientation C-OR<sub>2</sub>. Bansal observe que le nombre de cristaux formés augmente avec le cycle thermique au cours du refroidissement. Le type de plan d'habitat  $(010)$  correspond à une déformation invariante du plan  $(1\bar{1}0)$  le long du vecteur  $[001]$  et le plan d'habitat  $(100)$  correspond à une déformation du plan  $(1\bar{1}0)$  le long du vecteur  $[110]$ .

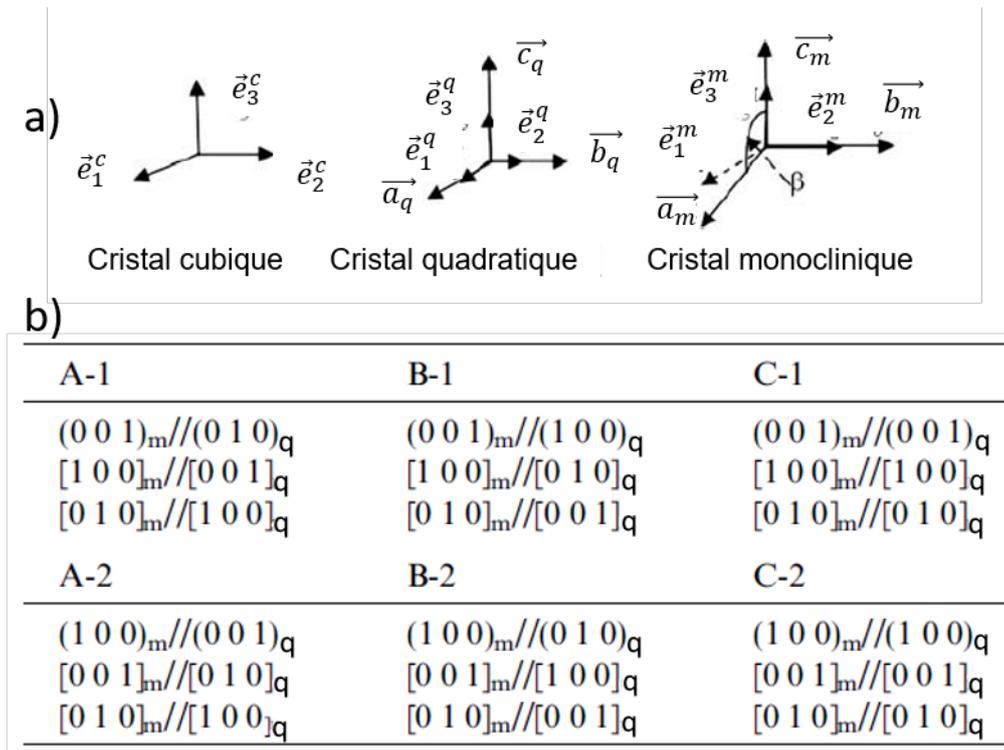


Figure 10 : a) référentiels cubique, quadratique et monoclinique dont les repères orthonormés sont définis respectivement par les vecteurs  $\vec{e}_1^c, \vec{e}_2^c, \vec{e}_3^c, \vec{e}_1^q, \vec{e}_2^q, \vec{e}_3^q, \vec{e}_1^m, \vec{e}_2^m, \vec{e}_3^m$ . b) Différentes relations d'orientations possibles lors de la transformation de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique dans la zircone polycristalline [56]

### 1.2.2.2.1. Présence d'une phase intermédiaire orthorhombique

Le groupe d'espace monoclinique  $P2_1/c$  n'étant pas un sous-groupe du groupe quadratique  $P4_2/nmc$ , certains auteurs [61-63] ont suggéré l'existence d'une phase intermédiaire orthorhombique au cours de la transition entre les zircons quadratique et monoclinique, donc selon le trajet quadratique  $\rightleftharpoons$  orthorhombique puis orthorhombique  $\rightleftharpoons$  quadratique. En effet, cette phase a été observée par microscopie en transmission dans les matériaux de zircone dopée par de la magnésie [61, 62] ou de la chaux [63] ainsi que dans le cas de matériaux composites spinelle ( $MgAl_2O_4$ )–zircone [64]. Howard *et al.* [65] par leurs travaux *in situ* en température par diffraction de neutrons sur des échantillons polycristallins de zircone stabilisée à la magnésie et placés dans un cryostat ont suivi la transition de phase *quadratique*  $\rightleftharpoons$  *orthorhombique* lors du refroidissement et du chauffage. Le refroidissement induit au cours de la transition à partir de 180 K l'apparition d'une importante proportion de zircone orthorhombique qui reste stable durant l'échauffement jusqu'à 500 K [65]. Ainsi cette transition présente une forte hystérésis induisant une expansion volumique de 1,25% et est considérée comme martensitique [66]. La présence de cette phase est expliquée par la relaxation des contraintes internes induites dans le matériau par la préparation des échantillons de microscopie électronique ou par la présence d'interfaces cohérentes et des contraintes qu'elles induisent dans l'échantillon. Cependant, le débat sur l'existence de cette phase comme phase intermédiaire au cours de la transformation quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique reste toujours d'actualité dans la zircone pure, aucune mesure expérimentale n'ayant permis de la mettre en évidence [67].

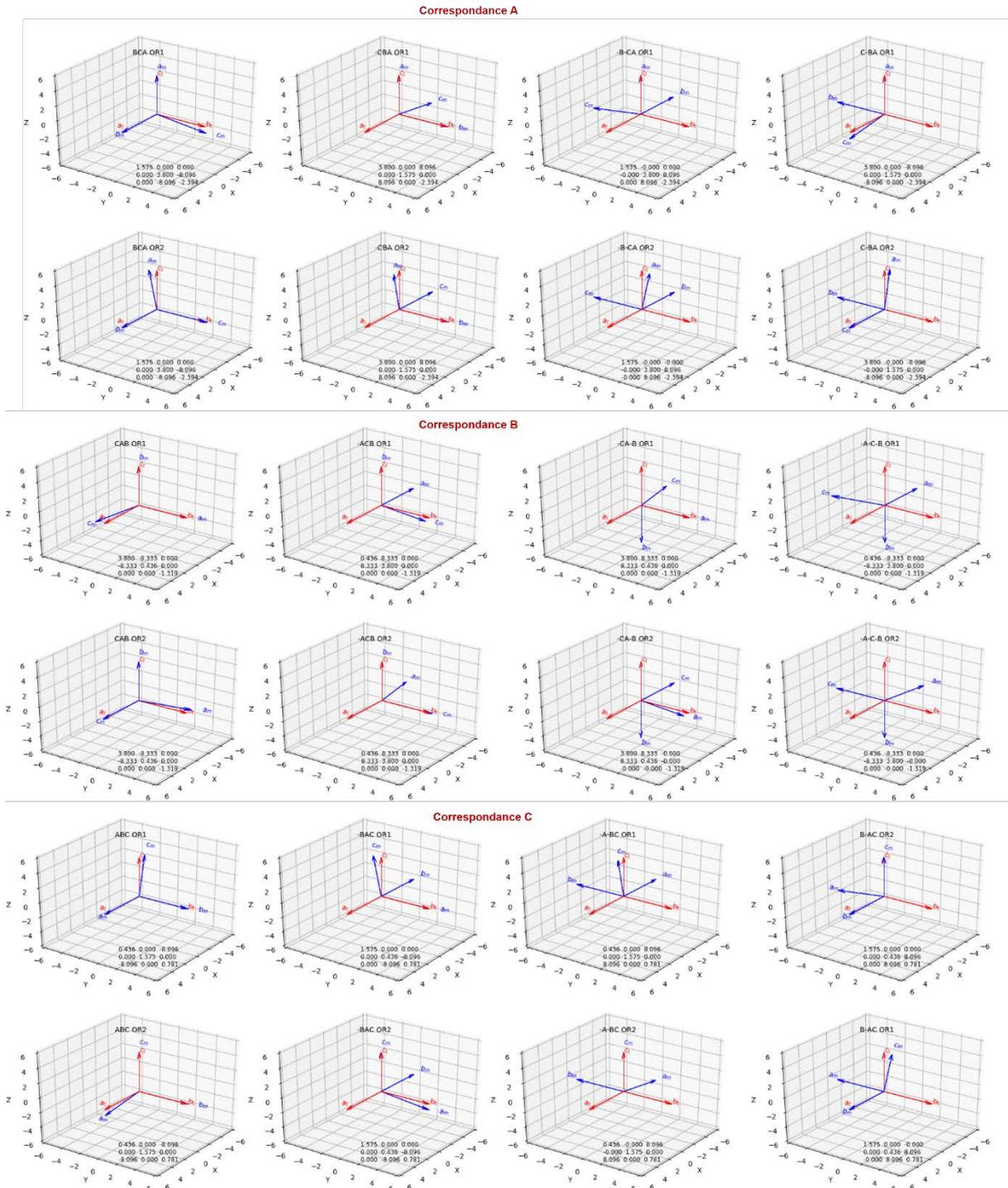


Figure 11 : représentation des différentes relations d'orientation entre les repères quadratiques (rouge) et monocliniques (bleu) pour les 24 variants possibles déterminés en utilisant le modèle de Bain et la transformation des paramètres de maille entre structure [54, 55,57].

### I.2.3. Microstructure, microfissures et rupture dans la zirconce massive

Les matériaux céramiques sont très souvent obtenus par des techniques impliquant des températures très élevées. Ces matériaux développent pendant le refroidissement un champ de contraintes extrême conduisant à la création de fissures voire la rupture à température

ambiante, les directions cristallographiques privilégiées par ces fissures étant celles de forte expansion [100] et [001] dans la zirconite monoclinique [68]. Les matériaux à base de zirconite pure développent un ensemble de microfissures ou se rompent au cours du refroidissement à cause de la transition de phases quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique qui s'accompagne d'une forte variation de volume, ce qui rend généralement impossible l'obtention de zirconite pure massive frittée dense monoclinique. Très vite la recherche s'est orientée sur les matériaux de zirconite dopée (stabilisée dans une des formes à haute température) et ce, grâce aux travaux de Garvie *et al.* [69-72] concernant l'accroissement des propriétés mécaniques (résistance à la rupture et la ténacité) des matériaux de zirconite. Il est possible d'élaborer par le procédé d'électrofusion [48] un matériau de zirconite pure massif dense à forte teneur en zirconite monoclinique. Nos travaux sont basés sur ces matériaux et seront décrits dans le chapitre 4.

La formation des microfissures au cours du refroidissement dans les matériaux de zirconite est due à la différence de volume molaire entre les phases quadratique et monoclinique. Forgaing *et al.* et Lataste *et al.* [73, 74] ont étudié l'endommagement au cours d'un cycle thermique en mesurant le module d'élasticité par échographie ultrasonore ou par résonance. Il en ressort que l'évolution du module d'Young n'est pas réversible entre le chauffage et le refroidissement. Ces différences au cours du cycle thermique traduisent la présence d'un endommagement. Lataste observe que le fait de soumettre les matériaux de zirconite massifs denses contenant une très faible proportion de phase vitreuse à un cycle thermique en dessous de la transformation crée des microfissures peu nombreuses dans la zirconite et la phase vitreuse contrairement à un traitement thermique mené au-dessus de la température de transformation. On observe un phénomène supplémentaire de décohésions zirconite-phase vitreuse et de fissuration intra-branche dendritique [73, 74]. L'apparition des microfissures se traduit par la brusque chute du module d'Young. Lataste a montré par émission acoustique que les microfissures continuent à se développer à température ambiante plusieurs heures après la fin du cycle thermique. Patapy [75] explique cela par un phénomène de relaxation des contraintes par microfissuration. Dans le matériau de zirconite dense au cours du refroidissement (entre 800 °C et la température ambiante) après la transformation il y a création de microfissures dans l'interface zirconite-verre due à la présence de fortes contraintes de traction entre ces deux phases (200 MPa pour la phase vitreuse et 700 MPa pour la zirconite) [75]. Il y a également création de microfissures intra-dendrites associées à la transformation martensitique et probablement liées à l'organisation cristallographique des variants de la zirconite [76].

### **I.3. Structures, transformation de phase et mise en ordre des défauts et microstructure dans le titanate d'aluminium**

La phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium est métastable à température ambiante et se transforme par variation de composition en fonction de la température en d'autres structures cristallographiques. Une revue générale et relativement exhaustive de la littérature sur ce matériau est donnée dans cette section. Dans un premier temps, nous allons commencer par recenser toutes les structures du titanate d'aluminium et puis dans un second temps, discuter de la transformation de phases permettant de passer de la structure du composé  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  à la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et vice versa ainsi que les mécanismes de stabilisation de cette dernière. Enfin, une partie sera consacrée à la microfissuration dans les matériaux à base de titanate d'aluminium.

### I.3.1. Structure du titanate d'aluminium

#### I.3.1.1. Structure du titanate d'aluminium $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$

Le titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  cristallise dans un système orthorhombique et fait partie de la famille des pseudobrookites ayant pour groupe d'espace  $Cmcm$  [77-80]. Il est important de noter que dans la littérature certains auteurs utilisent plutôt le groupe d'espace  $Bbmm$  [80] qui n'est autre qu'un dérivé de  $Cmcm$  par permutation des axes ( $\vec{a} \rightarrow \vec{b}$  ;  $\vec{b} \rightarrow \vec{c}$  ;  $\vec{c} \rightarrow \vec{a}$ ) (figure 12c). En ce qui nous concerne, nous utiliserons la notation du groupe d'espace  $Cmcm$ . Les pseudobrookites sont des structures de la forme  $\text{M}_2\text{TiO}_5$  où M est un cation métallique trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ) ou divalent ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ).

La structure  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  est isomorphe à la structure  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  [77,78,80,81] avec un léger déplacement d'atomes dans la maille (plus précisément les atomes d'oxygène en position 8f). Cette structure a été étudiée plusieurs fois par plusieurs auteurs [78,80-85]. La première étude sur la structure du titanate d'aluminium a été proposée par Austin *et al.* [80] en 1953 sur un monocristal et ces auteurs ont conclu que les sites cationiques octaédriques sont déformés (figure 12a) et ont une tendance à vouloir prendre une coordination tétraédrique. Après calcul, ils ont considéré que l'unité formulaire était constituée de 4 molécules. Cependant, aucune explication n'a été donnée par ces auteurs sur la distorsion observée. Plus tard en 1971, Morosin *et al.* [81] ont étudiés de nouveau cette structure à température ambiante et à 600 °C sur un monocristal en prenant comme groupe d'espace  $Bbmm$  avec les paramètres de maille mentionnés dans le tableau 3. Ils ont confirmé les résultats des précédents auteurs à savoir que les sites cationiques sont distordus, la distorsion s'observant par la variation des distances, des angles et des positions des atomes par rapport à un octaèdre régulier. Ils expliquent par la suite la distorsion comme étant le résultat de la différence entre la force de répulsion positive entre cations et le champ de polarisation résultant des atomes d'oxygène qui tend à stabiliser la structure.

Morosin *et al.* [81] ont également montré que la structure était désordonnée et que chaque site cationique octaédrique était lié à ses voisins le long des axes  $\vec{c}$  et  $\vec{b}$  par les arrêtes et le long de l'axe  $\vec{a}$  par le sommet (figure 12b). Cette disposition leur permet d'ailleurs de lier la forte expansion selon la direction  $\vec{c}$  à la forte force de répulsion cationique et la faible force de liaison octaédrique dans cette direction. Cette forte expansion conduit à la rupture du cristal pendant le refroidissement de la haute température à la température ambiante. Ces forces de liaisons octaédriques différentes selon les axes permettent de comprendre l'anisotropie structurale et le lien avec les propriétés qui en découlent à l'instar de l'anisotropie d'expansion thermique dont nous parlerons un peu plus loin. Le désordre sur les sites cationiques a été confirmé plus tard par Epicier *et al.* à l'aide d'observation MET en haute résolution en 1991 [86]. Morosin *et al.* [81] mentionnent également le fait qu'une différence de rayon cationique de 12 % entre l'aluminium et le titane n'est pas suffisante pour induire une mise en ordre cationique. Cependant, ils postulent l'apparition d'un certain ordre à haute température. Leur étude ne leur a pas permis de différencier les taux d'occupation des sites cationiques 4c et 8f. Ils ont trouvé pour les deux sites la même proportion 33,3% pour Ti et 66,7% pour Al. En 2005, Norberg *et al.* [84] ont redéterminé la structure du titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  par diffraction des rayons X sur un monocristal. Leurs données leur ont permis non seulement de montrer que les sites cationiques sont distordus, comme Morosin *et al.* [81] l'avaient déterminé, mais

aussi de conclure que le titane préfère le site octaédrique 4c et l'ion aluminium le site octaédrique 8f. Ainsi ils ont défini la formule chimique du titanate d'aluminium à la température ambiante  $^{[4c]}[Al_{0,626(7)}Ti_{0,374(7)}]^{[8f]}[Al_{0,687(3)}Ti_{0,313(3)}]_2O_5$ . Cependant lors de l'affinement de la structure, Norberg *et al.* [84] se sont rendus compte qu'affiner les positions atomiques de l'Al et du Ti dans un site sans contraindre qu'ils soient situés à la même position (x, y, z) était possible mais n'améliorait pas l'affinement de la structure globale et les distances interatomiques Al-Ti dans chaque site convergeaient respectivement vers 0,06(5) Å (4c) et 0,07(4) Å (8f). Aucune conclusion n'a été apportée par les auteurs sur ce dernier point. Cela peut nous amener à penser qu'à température ambiante les positions des cations sont corrélées.

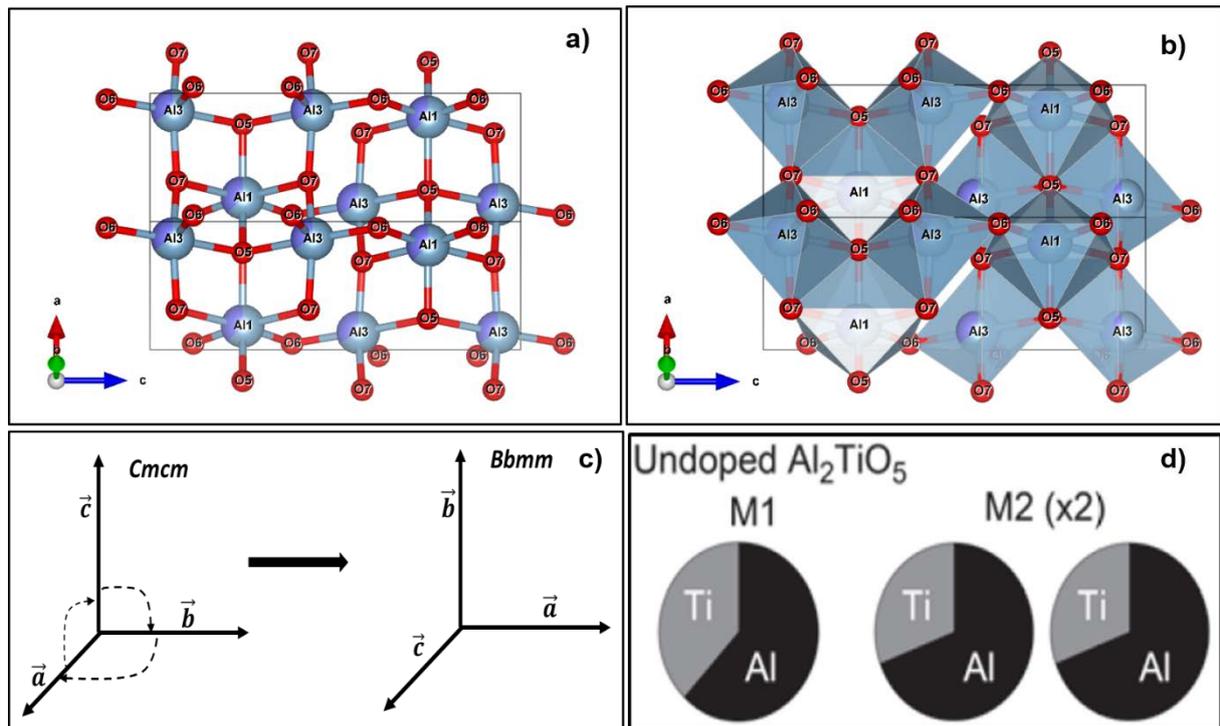


Figure 12 : structure du titanate d'aluminium  $\beta$  : a) structure le long des axes  $[\bar{1}10]$  et l'axe  $\vec{c}$  ; b) sites octaédriques désordonnés et connexion entre octaèdres le long de l'axe  $[\bar{1}10]$  et l'axe  $\vec{c}$  ; c) permutation des axes du groupe d'espace  $Cmcm$  à  $Bbmm$  ; d) proportion atomique d'occupation des sites M1 et M2 [80, 81, 83,84]

En 2009, Skala *et al.* [82] ont étudié à nouveau la structure du titanate d'aluminium  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  de la température ambiante jusqu'à 1200 °C en effectuant un affinement simultané par diffraction des rayons X et diffraction des neutrons sur des échantillons polycristallins de poudre. L'idée de l'affinement simultané, comme l'expliquent les auteurs, est d'optimiser la précision sur la détermination des coordonnées atomiques, de l'occupation des sites cationiques et les paramètres de maille. Après affinement combiné, ils ont confirmé la distorsion des deux sites octaédriques déjà mentionnés par les autres auteurs [80,81,84,86] et déterminé la proportion d'occupation des différents sites atomiques à savoir Ti (4c ; 41,2%) et Al (4c ; 58,8%) pour M1 et Ti (8f ;33,3%) et Al (8f ;66,7%) pour M2 (tableau 2). Ils ont attribué la large différence d'occupation des sites métalliques entre leur travail et celui de Morosin [81] à la méthode de préparation et la pureté de l'échantillon. L'étude de diffraction des neutrons à haute température leur a permis d'observer une décroissance des coordonnées atomiques dans le site M1(4c) de la température ambiante jusqu'à 400 °C alors que celles-ci restent

presque constantes entre 800 °C et 1200 °C. Par contre, pour le site atomique M2(8f), la coordonnée *y* reste constante alors que *z* décroît. Skala *et al.* [82] ont été étonnés du fait que les coordonnées des atomes d'oxygène étaient moins affectées dans cet intervalle de température que celles des ions métalliques Ti et Al. En effet, la coordonnée *y* des atomes d'oxygène O1 du site M1 et O2 du site M2 variaient légèrement entre 800 et 1200 °C et O3 reste constant. On peut supposer que O3 est l'oxygène qui lie les sommets de deux sites octaédriques et de ce fait la force électrostatique est totalement compensée bien que l'on introduise de l'énergie (température ≤ 1200 °C). L'analyse des distances interatomiques et des angles par diffraction de neutrons à haute température montre une distorsion accrue des deux sites atomiques plus particulièrement le site M1 (tableau 3). En ce qui concerne l'occupation des sites, le taux d'aluminium augmente dans les deux sites octaédriques. De leur étude, il ressort que les taux d'occupation des sites 4c et 8f par l'atome d'aluminium augmente respectivement de 65,2% et 69,4% à la température ambiante à 71,5% et 73,3% à 1200 °C. Ces auteurs remarquent de plus que cette variation est accrue entre 800 °C et 1200 °C, qui est l'intervalle de température dans lequel on observe la décomposition eutectoïde du titanate d'aluminium en alumine et dioxyde de titane. Ils ont expliqué cela par le fait qu'il y a substitution des atomes Ti par les atomes Al dans les deux sites M1 et M2 sans changement de structure. Selon ces auteurs, ces évolutions pré-eutectoïdes des taux d'occupation peuvent influencer la décomposition pendant le refroidissement. Skala *et al.* [82] expliquent cette augmentation des taux d'occupation des sites M1 et M2 de l'atome d'aluminium lorsque l'on augmente la température par le fait que le cristal se contracte très fortement puis il y a éjection de Ti de la structure qui va former de l'oxyde de titane TiO<sub>2</sub> et de l'alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> α.

Tableau 2 : pourcentage d'occupation des sites atomiques M1 et M2 dans le titanate d'aluminium en fonction de la température.

Taux d'occupation des sites atomiques (%)				Température (°C)	Référence
Al		Ti			
M1(4c)	M2(8f)	M1(4c)	M2(8f)		
0,75	0,733	0,285	0,267	1200	[82]
0,615(3)	0,693(2)	0,385(3)	0,307(2)	20	[78]
0,678	0,697	0,322	0,303	800	[82]
0,626(7)	0,687(3)	0,374(7)	0,313(3)	20	[84]
0,588(3)	0,712(4)	0,412(3)	0,288(3)	20	[82]

Dans le but d'établir une relation entre la structure et la dilatation thermique anisotrope du titanate d'aluminium, Doncieux *et al.* [83] ont étudié un monocristal afin de déterminer, par diffraction des rayons X, la structure du titanate d'aluminium-β pur ou dopé avec du magnésium, dans un intervalle de température allant de la température ambiante à 1000 °C. Leurs résultats sur les sites d'occupation par Al et Ti dans le titanate d'aluminium pur est en excellent accord (figure 12d) avec ceux de Norberg *et al.* [84].

Le titane occupe préférentiellement le site M1(4c) et l'aluminium le site M2(8f). Doncieux *et al.* [83] notent également une augmentation marginale du taux d'aluminium avec la température (figure 13a). Ces évolutions sont nettement plus faibles que celles proposées par Skala *et al.* [82]. Cela pourrait être dû à la pureté de l'échantillon et aux conditions expérimentales. Cependant, en ce qui concerne les coordonnées, la coordonnée *y* du site M1 et de l'oxygène O1 décroît brusquement (figure 14) pendant la montée en température. Ils relient ce comportement à la tendance du site M1 à devenir un site tétraédrique (figure 13b). Cela est

presque en accord avec l'étude de Skala *et al.* [82], puisque ces auteurs ont observé une décroissance assez faible. Doncieux *et al.* [83] ont décrit la structure comme étant constituée d'octaèdres déformés avec 4 liaisons courtes (1,8-1,9Å) et deux liaisons longues (~2,1Å) (figure 13b).

Tableau 3 : distances interatomiques et angles (°) autour des sites cationiques [80].

Température (°C)		25	400	600	800	1200
Distances (Å)	M1—O1 <sub>1</sub>	1,873(4)	1,926(3)	1,921(5)	1,939(3)	1,947(3)
	M1—O2 <sub>1</sub>	1,913(2)	1,792(2)	1,817(8)	1,762(2)	1,755(2)
	M1—O3 <sub>1</sub>	2,021(3)	2,142(2)	2,128(8)	2,185(3)	2,204(3)
	M2—O1 <sub>1</sub>	2,013(2)	2,054(3)	2,110(7)	2,105(3)	2,186(3)
	M2—O2 <sub>1</sub>	1,874(2)	1,897(3)	1,820(8)	1,881(2)	1,937(3)
	M2—O2 <sub>2</sub>	2,062(4)	1,952(2)	1,921(7)	1,932(2)	1,874(2)
	M2—O3 <sub>1</sub>	2,062(2)	2,052(3)	1,863(2)	2,071(3)	2,044(4)
	M2—O3 <sub>2</sub>	1,838(2)	1,836(3)	2,126(8)	1,845(3)	1,851(3)
Angles (°)	O2 <sub>2</sub> —M2—O2 <sub>1</sub>	80,56 (2)°	80,86 (2)°	-	82,18 (2)°	82,71 (2)°
	O2 <sub>1</sub> —M2—O1 <sub>1</sub>	98,22 (2)°	97,71 (2)°	-	98,12 (3)°	96,45 (3)°
	O1 <sub>1</sub> —M2—O3 <sub>1</sub>	97,71 (3)°	97,40 (3)°	-	96,34 (3)°	96,17 (2)°
	O3 <sub>1</sub> —M2—O2 <sub>2</sub>	80,61 (3)°	81,31 (3)°	-	81,14 (3)°	82,73 (2)°
	O3 <sub>2</sub> —M2—O3 <sub>3</sub>	117,47 (2)°	117,50 (3)°	-	116,88 (2)°	116,48 (2)°
	O2 <sub>1</sub> —M1—O2 <sub>2</sub>	86,19 (3)°	91,81 (2)°	-	94,02 (3)°	95,50 (4)°
	O2 <sub>2</sub> —M1—O3 <sub>2</sub>	81,77 (4)°	81,46 (4)°	-	80,56 (3)°	79,90 (4)°
	O3 <sub>2</sub> —M1—O3 <sub>1</sub>	104,85 (4)°	100,82 (4)°	-	99,94 (2)°	99,30 (4)°
	O3 <sub>1</sub> —M1—O2 <sub>1</sub>	82,21 (3)°	82,86 (3)°	-	82,37 (3)°	81,97 (3)°
	O1 <sub>1</sub> —M1—O1 <sub>2</sub>	115,68 (4)°	113,02 (3)°	-	112,26 (4)°	111,79 (4)°

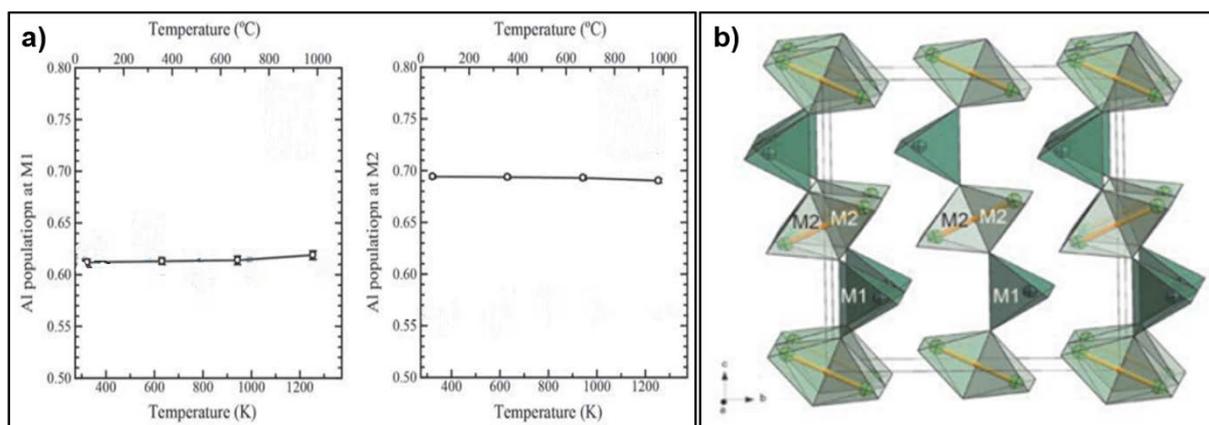


Figure 13 : a) variation en fonction de la température du taux d'aluminium dans les deux sites atomiques M1 et M2 ; b) représentation des tétraèdres dans la structure de type pseudobrookite [83].

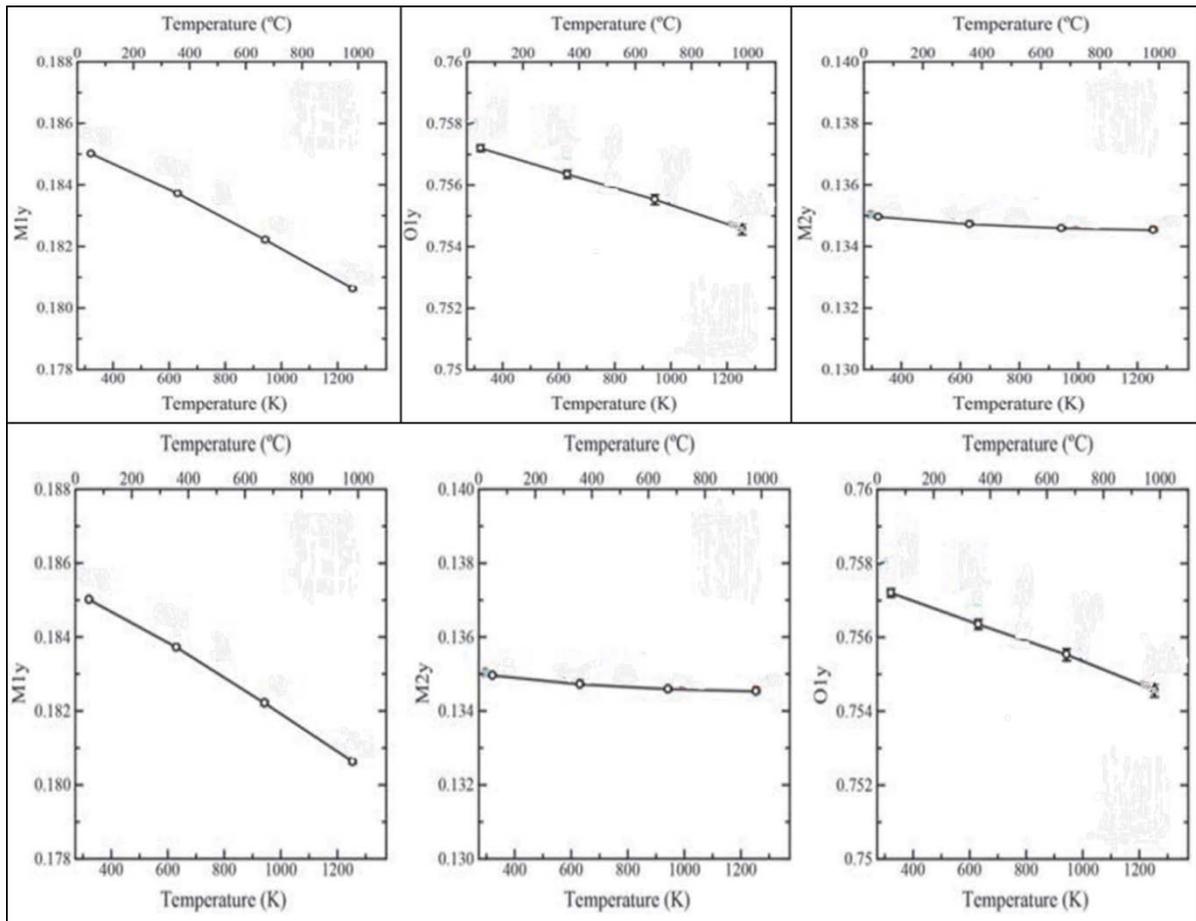


Figure 14 : variation des coordonnées atomiques en fonction de la température [83]

Les distances M-O et les angles les plus grands dans les deux sites varient le plus avec la température tandis que les distances M-O les plus courtes du même site ont tendance à rester presque constantes (figure 15). Néanmoins, une courte distance M2-O varie autant que les grandes distances avec la température. L'augmentation des distances M1-O avec la température (figure 15) s'explique par la diminution progressive du nombre de coordination de l'oxygène autour du site M qui passe de 6 à 4. Cela ne s'observe pas dans le cas du site M2 car malgré le fait qu'une des distances courtes varie avec la température, la distance M2-M2 est très courte ( $\sim 2,8\text{\AA}$ ) et forme plutôt des tétraèdres à arêtes partagées (figure 13b). Les octaèdres autour du site M1 sont plus déformés que ceux du site M2 (figure 12b et figure 13b) qui cependant occupent le plus grand volume [83].

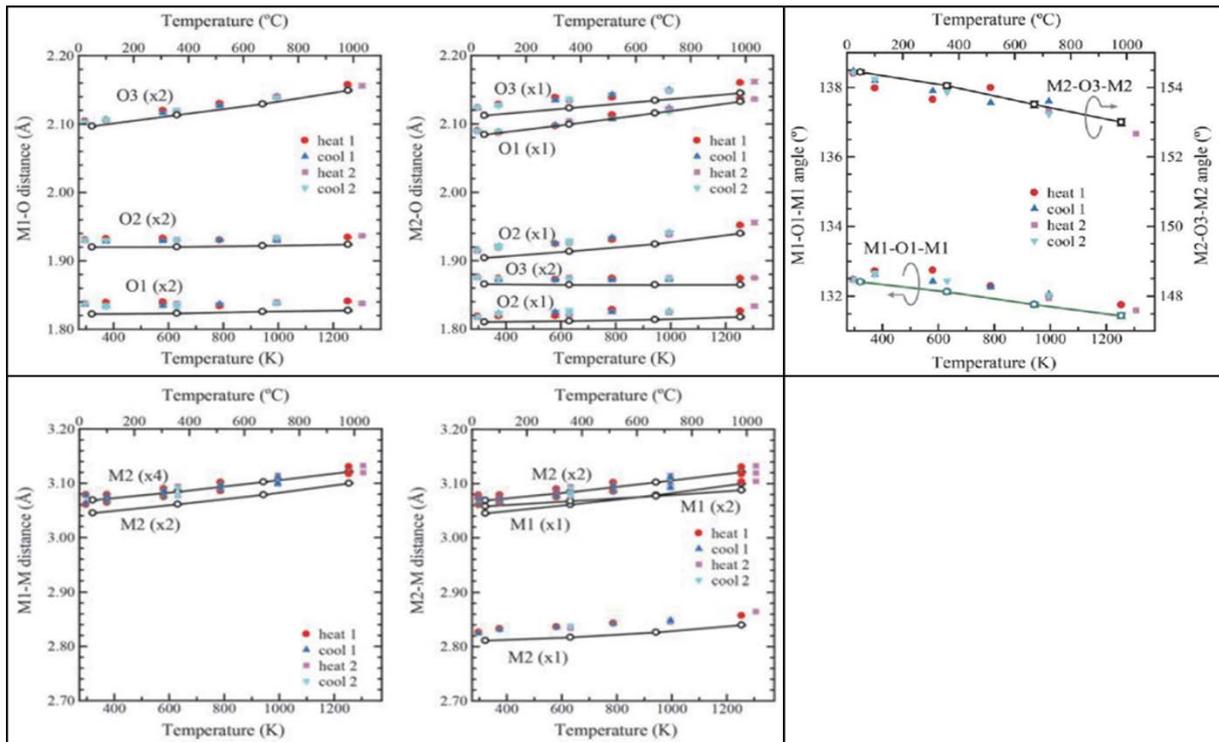


Figure 15 : variation en fonction de la température des distances interatomiques et angles dans les deux sites M1 et M2. [83].

### I.3.1.1.1. Paramètres de maille et anisotropie d'expansion thermique de la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$

Nous avons décrit dans les paragraphes précédents la structure du titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  qui cristallise dans une maille orthorhombique avec pour groupe d'espace  $Cmcm$  dont les paramètres de maille sont donnés dans le tableau 4. L'augmentation de la température entraîne un accroissement des distances interatomiques et les angles autour des oxygènes décroissent (figure 15) tandis que les angles autour des sites cationiques croissent et décroissent selon le site et les liaisons au tour (tableau 3). A contrario, le coefficient d'expansion thermique le long de la direction  $\vec{a}$  est négatif ! (tableau 5). Plusieurs auteurs ont lié ce comportement à la structure de cette phase [78,81-83,85,88]. Une des questions est de savoir en quoi la structure du titanate d'aluminium affecte son expansion thermique. Les lignes qui suivent ont pour vocation à répondre à cette question au travers d'une analyse chronologique de la littérature.

En 1952, Buessem *et al.* [88] grâce à un programme qui portait sur le développement des réfractaires pour l'aéronautique et leur constat sur la dilatation thermique apparente négative des matériaux polycristallins de titanate d'aluminium dans une certaine plage de température, ont décidé d'étudier les propriétés de dilatation thermique du titanate d'aluminium. De leur étude, il ressort la reproductibilité du phénomène d'hystérésis du coefficient d'expansion thermique (figure 16a). Ces auteurs ont associé ce comportement à la structure cristalline et l'anisotropie d'expansion thermique. Par diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins à haute température jusqu'à 1000 °C, ils ont mesuré les coefficients d'expansion

linéaire qui sont mentionnés dans le tableau 5 avec une expansion volumique de  $28,6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ .

Tableau 4 : paramètres de maille du  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à différentes températures, indiqués dans la littérature.

Paramètres de maille (Å)			Température e (°C)	Référénc e
a	b	c		
3,5700(6)	9,5415(7)	9,8512(4)	1200	[82]
3,5768	9,5339	9,8393	1020	[78]
3,5799(1)	9,5366(2)	9,8404(2)	980,85	[83]
3,5744(5)	9,4872(6)	9,7621(6)	800	[82]
3,5826(1)	9,4981(2)	9,7710(2)	669,85	[83]
3,583	9,481	9,738	600	[80]
3,5823	9,4721	9,7262	520	[78]
3,5795(4)	9,4499(5)	9,6881(5)	400	[82]
3,5859(1)	9,4649(2)	9,7085(2)	357,85	[83]
3,5902(1)	9,4367(2)	9,6540(2)	48,85	[83]
3,5823(4)	9,4062(4)	9,6134(4)	20	[82]
3,605(2)	9,445(4)	9,653(4)	20	[84]
3,591	9,429	9,636	20	[80]
3,557(0,002)	9,436(0,005)	9,648(0,005)	20	[81]
3,5875	9,4237	9,6291	20	[78]

Pour comprendre ce résultat, Buessem *et al.* [88] ont traité thermiquement un échantillon de titanate d'aluminium jusqu'à 1400 °C. Le processus est alors complexe car durant ce traitement thermique l'échantillon fritte. Lors du refroidissement à la température ambiante, un système compliqué de contraintes internes est mis en place du fait de l'anisotropie de l'expansion thermique des cristaux.

Ainsi, les directions selon lesquelles on observe une forte contraction au cours du refroidissement sont les directions associées à de fortes contraintes de traction qui tendent à compenser la contraction thermique. Les directions de faible contraction au cours du refroidissement sont celles associées à de fortes contraintes de compression qui tendent à augmenter la contraction. Dans ce modèle, le système global se comporte comme s'il était isotrope et le coefficient de dilatation thermique global est approximé par la moyenne des coefficients de dilatation thermique dans les trois directions principales du cristal. Cependant, dès que le chargement thermique entraîne des contraintes internes suffisamment élevées du cristal ou qui lient le cristal et ses voisins, il y a rupture et le coefficient de dilatation thermique du matériau correspond au coefficient d'expansion thermique le plus petit (selon la direction où il y a contraction). Les ruptures se produisent simultanément en chaînes dans les cristaux et sont perpendiculaires à l'axe de coefficient d'expansion le plus bas. L'hystérésis de dilatation thermique est la conséquence directe de ces ruptures et le fait qu'elles sont réversibles (recombinaison à haute température et ruptures au cours du refroidissement). Buessem *et al.* [88] mentionnaient déjà en 1952 que l'étude quantitative des contraintes, microfissuration et la recombinaison pendant le réchauffement, nécessitait la détermination des constantes d'élasticité du titanate d'aluminium ainsi que les forces de surface entre deux cristaux en fonction de la température. Cependant, la détermination expérimentale de ces constantes

élastiques est très difficile étant donné que le titanate d'aluminium  $\beta$  pur n'est pas stable à la température ambiante.

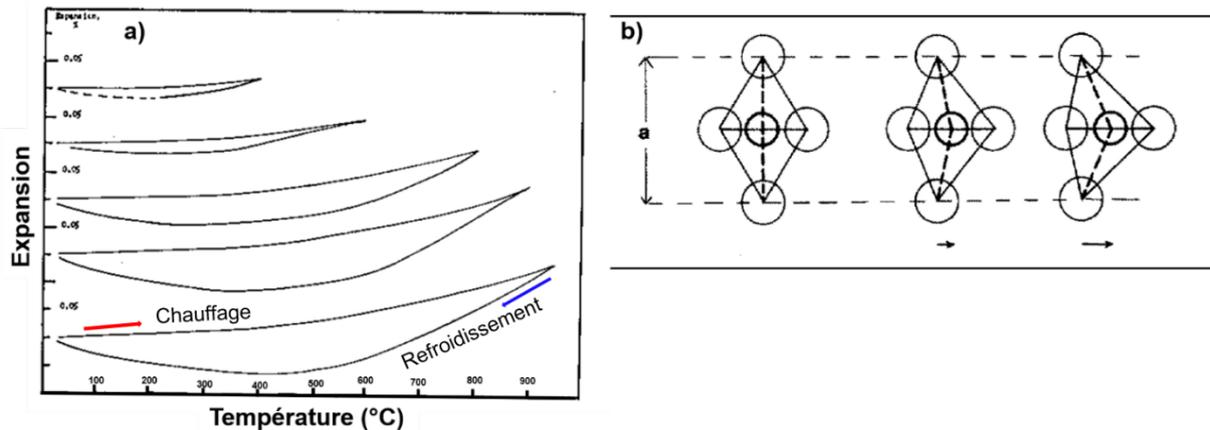


Figure 16 : a) hystérésis de l'expansion thermique du titanate d'aluminium [88] ; b) Distorsion du paramètre de maille  $a$  et déplacement cationique [78].

Tableau 5 : coefficients d'expansion thermique linéaire à différentes températures dans la littérature.

$\alpha_a (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	$\alpha_b (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	$\alpha_c (\times 10^{-6} / ^\circ\text{C})$	Plage de Température ( $^\circ\text{C}$ )	Références
-	11,97(0,6)	20,80(0,57)	20-1200	[82]
2,38(0,32)	20,6	9,8	20-600	[81]
-1,4	11,8(0,6)	21,8(1,1)	20-1020	[78]
-3(0,3)	10,3(0,6)	20,1(1)	20-520	[78]
-2,9(0,2)	11,8	19,4	20-1000	[88]
-2,6	11	20	20-600	[83]
-3,8				

En 1968, Cartz [85] a étudié l'expansion thermique anisotrope d'un cristal de titanate d'aluminium. Il a lié l'expansion thermique négative selon l'axe  $\vec{a}$  à l'arrangement atomique qui donne lieu à des octaèdres déformés. De cette étude, il en ressort que la distance Ti-O le long de la direction de faible dilatation thermique augmente avec la température et la distorsion du site Al-O entraîne la séparation des chaînes Ti-O. On observe une dilatation les plans  $(OkI)$  ( $h, k, I$  ; étant les indices de Muller) qui contiennent les chaînes de sites octaédriques liés par les arêtes. Les longueurs de liaisons les plus grandes, respectivement les plus petites Al-O dans la structure, correspondent aux coefficients de dilatation les plus élevés et respectivement au plus bas. L'ion aluminium est de petite taille (0,50 Å) ; le degré de distorsion dans les polyèdres de coordination  $y$  est le plus élevé et l'anisotropie du comportement de dilatation thermique la plus marquée. En 1971, Bayer *et al.* [78] ont lié l'anisotropie d'expansion thermique volumique des pseudobrookites en général et du titanate d'aluminium en particulier à leur structure. La structure étant distordue, en faisant varier la température, on a tendance à retrouver une configuration octaédrique régulière (figure 16b). Ils ont observé que la distorsion le long de la direction portée par le vecteur  $\vec{a}$  correspondant au coefficient de dilatation thermique négatif

était plus grande que les autres. La valeur élevée d'expansion dans les plans  $(0kl)$  est due aux atomes d'oxygène qui se déplacent d'un site à l'autre. Comme nous l'avons déjà mentionné, en 2009, Skala *et al.* [82] ont associé l'anisotropie d'expansion thermique (figure 17a) à un processus préalable à la décomposition pendant le refroidissement. Cependant, ils n'ont pas réellement expliqué les mécanismes associés. En 2019, dans une étude non publiée, Doncieux *et al.* [83] ont expliqué la décroissance du paramètre de maille  $a$  lorsque la température augmente (figure 17b) par la contraction de Poisson le long de  $a$ , associé à la déformation d'une cavité (figure 18a) en forme de tunnel le long de l'axe  $\vec{c}$  (figure 18b).

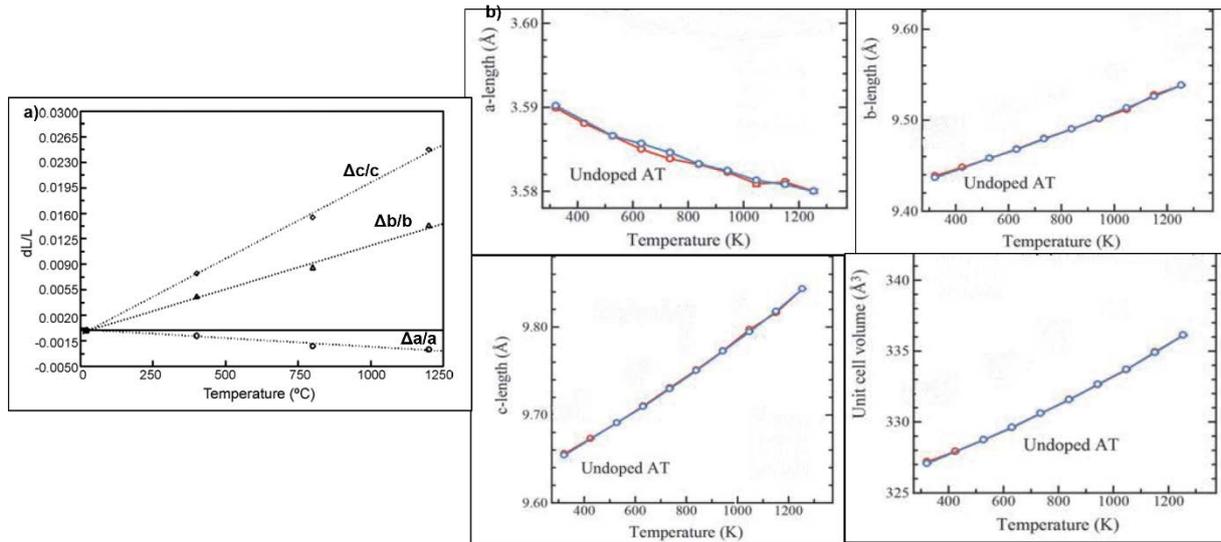


Figure 17 : a) expansion thermique de la poudre de titanate d'aluminium  $\beta$  ; b) variation des paramètres de maille dans un cristal de titanate d'aluminium  $\beta$  en fonction de la température [82, 83].

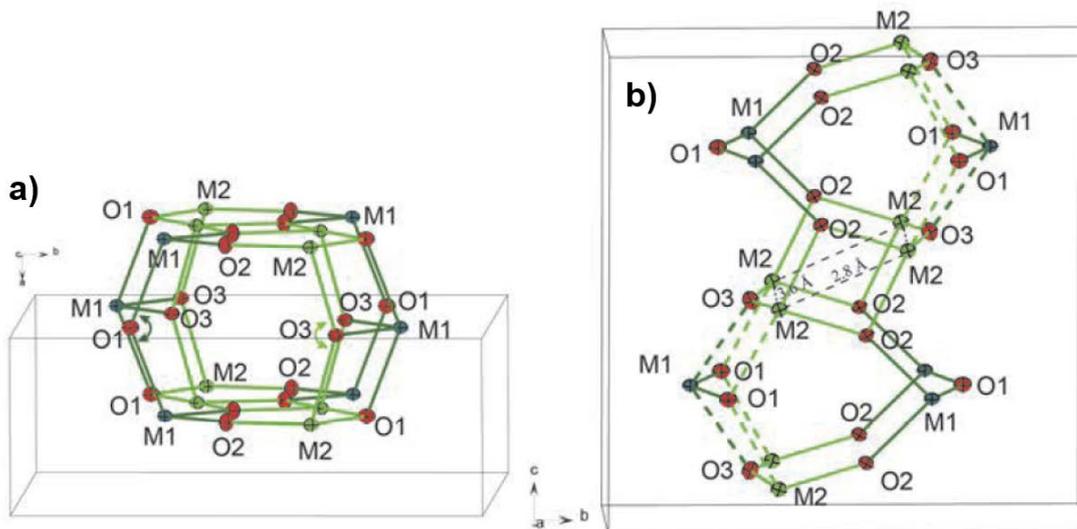


Figure 18 : tunnels structuraux dans la structure pseudobrookite : a) le long de  $\vec{c}$  ; b) le long de  $\vec{a}$  [83].

### I.3.1.2. Structure cristalline de la phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$

Comme la structure de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  du titanate d'aluminium, la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (tridecaoxyde de dititanate hexa-aluminium) du titanate d'aluminium cristallise dans une maille orthorhombique avec pour paramètres de maille  $a = 3,65 \text{ \AA}$  ;  $b = 9,4 \text{ \AA}$  ;  $c = 12,5 \text{ \AA}$  (à température ambiante). Cette phase est une sur-structure le long de  $\vec{c}$  de la phase  $\beta$ . Cette structure a été déterminée par diffraction des rayons X [89-91] et microscopie électronique en transmission [92,93]. Son groupe d'espace est  $Amm2$ . Par soucis de comparaison de cette phase avec la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  de groupe d'espace  $Cmcm$ , une permutation des axes (figure 19a) permet d'obtenir le groupe d'espace  $Cm2m$ . C'est avec ce nouveau groupe d'espace que la structure est décrite dans la littérature [89-91]. Dans cette structure, on a 5 sites métalliques indépendants Al1, M2, M3, M4 et M5 (figure 19c) et huit sites sont occupés par les atomes d'oxygène (figure 19b).

Les sites cationiques (octaédriques et trigonaux) sont distordus. La visualisation de la structure le long de l'axe  $\vec{c}$  présente des couches d'atomes qui sont séparées par la distance  $b/2$  [89]; chaque couche est ensuite divisée en doubles chaînes infinies composées de cations et d'oxygènes s'étendant le long de l'axe  $\vec{c}$  (figure 19d) comme pour la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$ . Cette structure cristalline est constituée de quatre types différents d'octaèdres déformés et d'un type de bipyramides trigonales reliées par des bords et des sommets communs. Les chaînes des polyèdres reliés le long des axes [100] et [010] forment des chaînes dont les couches les plus denses se forment parallèlement à [010]. Les centres des quatre octaèdres M2, M3, M4 et M5 sont occupés à la fois par les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  avec les proportions respectives 71,143% et 28,571%. Tandis que la bipyramide trigonale est exclusivement occupée par le cation  $\text{Al}^{3+}$  (le site Al1) (figure 19b et figure 19c). Les distances M-O dans les octaèdres varient de 1,790 (8)  $\text{ \AA}$  (M4-O7) à 2,093 (8)  $\text{ \AA}$  (M3-O6), alors que celles autour du site trigonal Al1 sont de 1,789 (8)  $\text{ \AA}$  pour Al1-O1 et 1,936 (6)  $\text{ \AA}$  pour (Al1-O3) et sont donc un peu plus courtes. Les distances métal - oxygène les plus courtes sont celles pour lesquelles les atomes d'oxygène sont liés par des doubles chaînes (figure 19b). Chaque octaèdre est lié avec ses voisins par deux arêtes (figure 19c) et les angles autour des sites métalliques s'éloignent de celui d'un octaèdre régulier ( $90^\circ$  et  $180^\circ$ ). Les angles varient entre  $78(2)^\circ$  et  $103,2(2)^\circ$  et la verticale autour du site M2 (O3iv-M2-O3v) présente un angle de  $142,3(4)^\circ$  par rapport au plan de base (tableau 6).

Tableau 6 : distances interatomiques et angles dans la structure  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  [89].

Distances inter atomique ( $\text{ \AA}$ )		Angles ( $^\circ$ )	
M4—O7	1,790 (8)	O—Al1—O	127,8 (2) et 104,4 (3)
M3—O6	2,093 (8)	O3—M2—O3	142,3 (4)
Al1—O1	1,789 (8)	Al1—O1	1,789 (8)
Al1—O3	1,936 (8)	Al1—O3	1,936 (8)
O4—O7	2,449 (9)	O4—O7	2,449 (9)
M3—M4	2,839 (6)	M3—M4	2,839 (6)

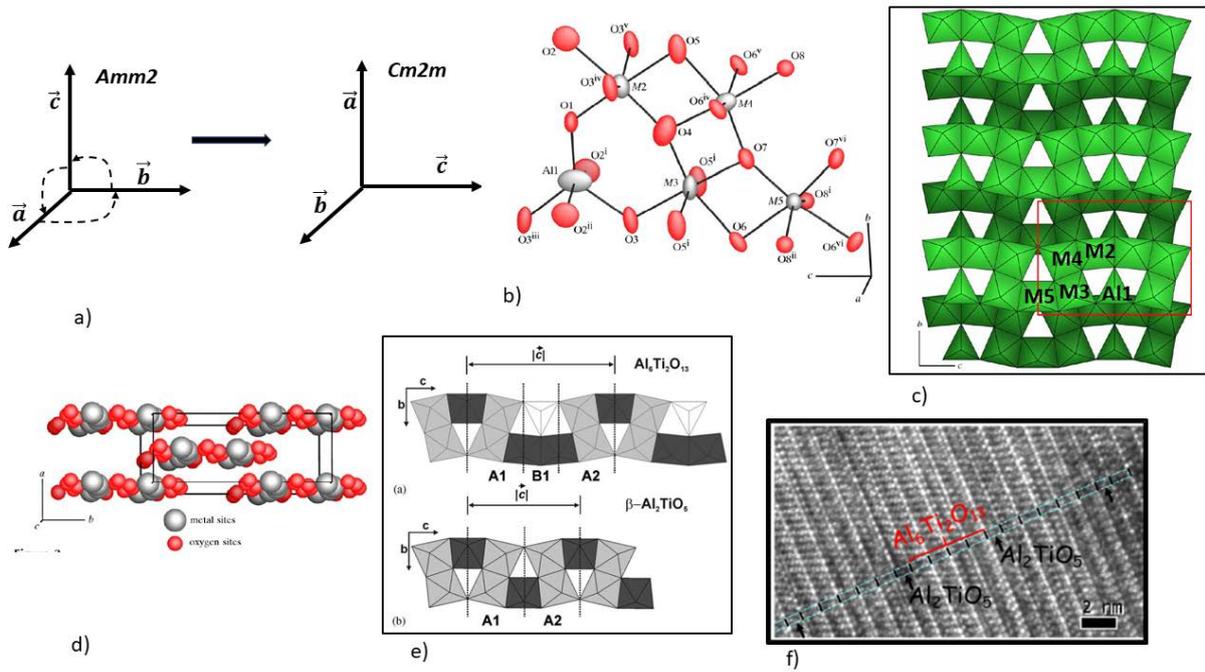


Figure 19 : a) permutation du groupe d'espace  $Amm2$  à  $Cm2m$  ; b) Ellipsoïde de déplacements atomiques de la structure  $Al_6Ti_2O_{13}$  ; c) disposition des sites métalliques octaédriques et trigonaux ; d) arrangements atomiques dans la maille le long de l'axe  $c$  [89] ; e) Comparaison des structures  $Al_2TiO_5-\beta$  et  $Al_6Ti_2O_{13}$  suivant  $[100]$   $[90]$  ; d) Région d'interface entre blocs  $Al_2TiO_5-\beta$  et  $Al_6Ti_2O_{13}$ [92].

### I.3.1.3. Structure $Al_{16}Ti_5O_{34}$

Le composé  $Al_{16}Ti_5O_{34}$  provient de la structure  $Al_6Ti_2O_{13}$  par enrichissement en oxyde d'aluminium. Hoffmann *et al.* [90] ont proposé deux modèles permettant de décrire la structure  $Al_{16}Ti_5O_{34}$  à partir de la structure  $Al_6Ti_2O_{13}$  (figure 20). Le premier présente une maille qui est constituée de deux mailles élémentaires de la structure  $Al_6Ti_2O_{13}$  avec une association de blocs A et B comme représenté sur la figure 20 et correspondant à l'empilement **A1B1A2-A1B1A2-A1B1-A2B2-A1-A2B2A1-A2B2A1-A2B2A1-A2B2** qui admet le groupe d'espace  $Cmcm$ . L'autre modèle (modèle 2) est celui qui comprend pour maille élémentaire 5 mailles élémentaires de la phase  $Al_6Ti_2O_{13}$  dont l'empilement est **A1B1A2-A1B1A2-A1B1A2-A1B1A2-A1B1A2-B2** en considérant les blocs A et B comme définis figure 20. Ce modèle s'inscrit lui aussi dans le groupe d'espace  $Cm2m$ . Ces deux descriptions structurales correspondent en fait à la présence de fautes d'empilement ordonnées le long de l'axe  $\vec{c}$ . Dans ces deux modèles, on a 42 sites cationiques occupés par les métaux dont 36 à la fois par Al et Ti (26/36 Al et 10/36Ti), 6 occupés seulement par Al et 68 sites anioniques occupés par les atomes d'oxygène.

Les paramètres de maille obtenus selon chacun de ces deux modèles de la structure  $Al_{16}Ti_5O_{34}$  ont des valeurs très similaires (tableau 7). Cependant Hoffman *et al.* [90] mentionnent la difficulté qu'ils ont rencontré pour distinguer les deux modèles et explique cela par le manque de résolution de leurs mesures.

Tableau 7 : paramètres de maille des modèles 1 et 2 de la structure  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  [90].

Paramètres de maille (Å)	
Modèle 1	Modèle 2
a = 3,63995 (9)	a = 3,6400 (1)
b = 9,3107 (3)	b = 9,3106 (3)
c = 65,321 (2)	c = 65,323 (2)

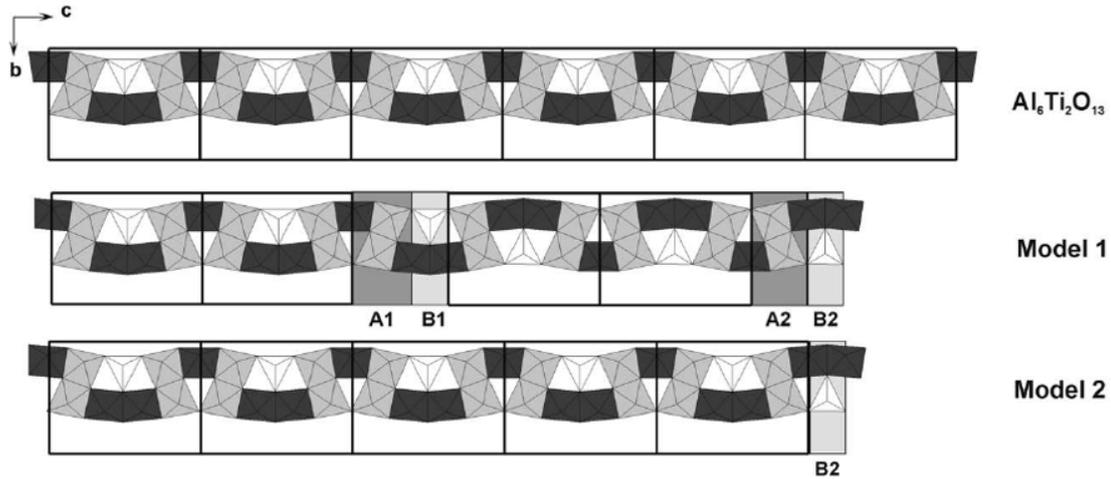


Figure 20 : modèles proposés pour la structure  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  et comparés à la structure  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  [90].

### I.3.2. Transformation de phase et mise en ordre des défauts dans le titanate d'aluminium

#### I.3.2.1. Diagramme de phases pseudo-binaire $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ - $\text{TiO}_2$

La phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  est la phase la plus connue au sein du diagramme de phases pseudo-binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  et elle a fait l'objet de plusieurs études qui ont été présentées précédemment. De 1932 à 2021, ce diagramme de phases a connu plusieurs modifications et fait apparaître de nouveaux composés à l'instar de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  dont la structure est bien connue [89] et de la phase prédite  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  que nous avons décrite précédemment. La figure 21 donne un récapitulatif du diagramme de phases du titanate d'aluminium.

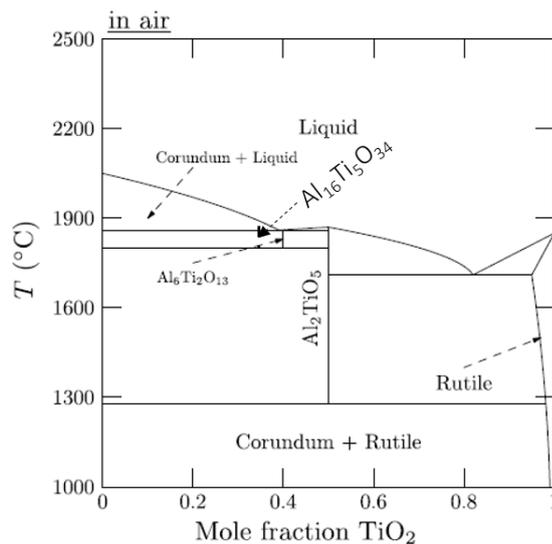


Figure 21 : diagramme de phases pseudo-binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  -  $\text{TiO}_2$  ( $\text{PO}_2 = 0,21$  atm) [établi d'après 91,92,94].

En 1932, Wartenberg et al. [95] ont proposé un diagramme de phases qui ne mentionnait l'existence que d'une phase de titanate d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ ). L'année suivante Bunting [96] a montré que cette phase se décompose en alumine  $\alpha$  et en dioxyde de titane. Ils ont mis en évidence la présence de deux eutectiques situés à des compositions de 15 % et 62 % molaire d'alumine et apparaissant respectivement à 1715 °C et 1850 °C. En 1952, Lang et al. [97] ont confirmé l'existence de ces deux eutectiques. Par ailleurs, ils ont identifié deux phases différentes du titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . L'une,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\alpha$ , serait stable à haute température aux alentours de 1860 °C et l'autre  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à plus basse température entre 1820 °C et 1300 °C, température à laquelle cette phase se décompose en alumine et en rutile. L'existence de cette phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\alpha$  présente à très haute température aux environs de 1860 °C comme prédit par Lang et al. [97] n'a cependant jamais pu être confirmée expérimentalement. En effet en 1968, Goldberg [98] a essayé de démontrer l'existence de cette phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\alpha$  à haute température (~1860 °C) du titanate d'aluminium en synthétisant un mélange équimolaire de d'alumine  $\alpha$  et de rutile, mais compte tenu du manque de donnée à cette température cela n'a pas été concluant. Cependant, cette étude a permis de faire apparaître d'autres phases de titanate d'aluminium riches en aluminium avec des compositions comprises entre 60 et 66 % mol en équivalent en alumine à des températures situées entre 1800 °C et 1900 °C. Ces nouvelles phases déterminées par Goldberg [98] et qu'il désignait par  $\alpha'$  ainsi que le travail de Hoffmann et al [88,89] en 2005 sur la détermination par diffraction des rayons X des phases  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  du titanate d'aluminium a conduit Hoffmann et al. [90] à réétudié le diagramme de phases du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha\text{-TiO}_2$ . En 2005, ils ont pu proposer un nouveau diagramme de phases incluant les phases  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  prédites par Goldberg. En 2006 [99], ils ont observé des zones biphasées  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  comme l'avait déjà mentionné Goldberg et ils ont proposé la présence de solutions solides qu'ils n'ont toutefois pas décrites. L'une des phases, de mon point de vue, pourrait être la phase  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$  trouvée dans la littérature [100] qui serait très riche en titane. Néanmoins une étude reste à faire pour confirmer cette hypothèse. L'étude par MEB et MET à haute résolution effectuée sur des échantillons de titanate d'aluminium riche en aluminium a permis à Berger et al. [92] de proposer un nouveau diagramme de phases pour cette partie en prenant en compte la formation et la décomposition eutectoïde de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ . La température exacte de décomposition reste toutefois inconnue [92] et dépend de la pureté de la phase considérée. Les études qui ont suivi ont permis une étude comparative entre expériences et calcul thermodynamique ainsi que la détermination exacte des températures caractéristiques de chaque phase [91,94] sous la forme de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ .

### 1.3.2.2. Relations cristallographiques entre la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ et la phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$

La structure  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  est obtenue à partir de la structure  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  par croissance le long de l'axe  $\vec{c}$  de blocs d'octaèdres distordus doublement liés par les arêtes avec leurs voisins et en introduisant des fautes d'empilement périodiquement le long de ce même axe (figure 19e et figure 22).

Les structures du titanate d'aluminium sont métastables à température ambiante et elles peuvent présenter différentes compositions. En fonction du ratio atomique Al/Ti à l'équilibre thermodynamique à haute température, il y a soit formation du composé défini  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  [83,95,96,101], soit formation de superstructures dont l'une est bien définie et prend la composition  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  [89,90] tandis que certains modèles structuraux sont proposés pour une

autre  $\text{Al}_{16}\text{Ti}_5\text{O}_{34}$  [90]. Pour des compositions faibles en titane, la microstructure est constituée de dendrites d'alumine séparées par une matrice  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  au lieu d'une matrice contenant  $\text{Al}_2\text{O}_3-\alpha$  et  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  comme cela est prévu par le diagramme de phases [95-97]. Par contre, lorsque la composition est proche de la stœchiométrie de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$ , on obtient une microstructure constituée de lamelles de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  (gris clair sur la figure 22d) dans une matrice qui adopte une sur-structure  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (figure 22d) (gris sombre).

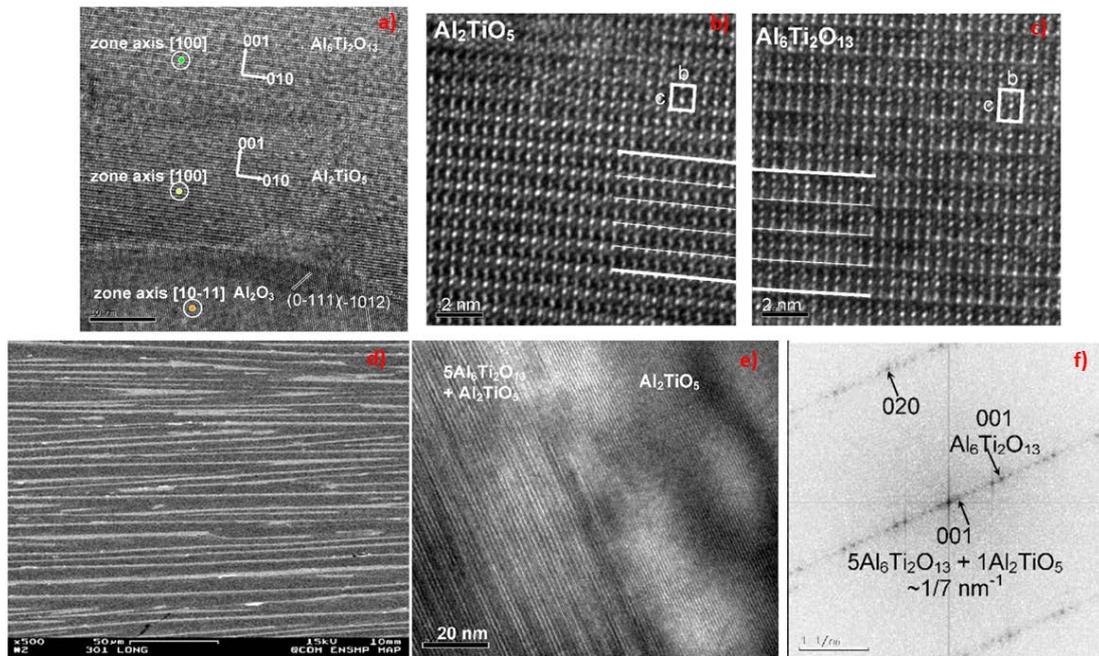


Figure 22 : a) région interfaciale  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}/\text{Al}_2\text{TiO}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  pour une composition de 26 %mol  $\text{TiO}_2$  ; image haute résolution MET pour 26 mol%  $\text{TiO}_2$  : b)  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$ ; c)  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  ; d) image MEB sur une section longitudinale sur les lamelles continues  $\text{Al}_2\text{TiO}_5 \beta$  dans une matrice sombre  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  ayant pour composition 43,9 mol %  $\text{TiO}_2$  ; e) région d'interface entre lamelles claires  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  et matrice sombre  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , observée le long de l'axe de zone  $[100] \text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$ ; f) transformée de Fourier de la matrice sombre  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  [92].

Les images MEB et optique de l'interface entre  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13} / \text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  pour une composition de 43,9 %mol  $\text{TiO}_2$  (figure 19f et figure 22e) montrent un ensemble constitué à la fois de blocs  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  le long de l'axe  $\vec{c}$  avec une période de 5 ou 4 couches  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  pour une lamelle  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$ . Les images de la transformée de Fourier calculée dans cette même région (figure 22f) confirme cette périodicité. On observe que les nœuds 001 de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  sont séparés dans l'espace réciproque d'une distance d'environ  $1/7 \text{ nm}^{-1}$  correspondant bel et bien dans l'espace direct à une fréquence de 5 couches  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (largeur 1,24 nm) pour une couche  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  (largeur 0,96 nm) soit un total de 7,16 nm. La réflexion 020 apparait unique et cela s'explique par le fait que les deux structures partagent la même famille de plans (020). La présence de faute d'empilement le long de l'axe  $\vec{c}$  induit une certaine variation par rapport à la périodicité de l'empilement. La densité de fautes d'empilement peut toutefois être réduite par traitement thermique.

### I.3.2.3. Décomposition et stabilisation de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β

En accord avec le diagramme de phases reporté figure 21, la température de décomposition eutectoïde est légèrement inférieure à 1300 °C [95-98,101, 102]. Beaucoup d'études sur les matériaux à base de titanate d'aluminium portent sur la stabilisation de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β à des fins d'applications à température ambiante [101,103-115]. La stabilisation de cette phase à température ambiante nécessite de prendre en compte plusieurs facteurs qui sont entre autres la taille des cristaux, la pureté, le traitement thermique, l'atmosphère [103,104] et la présence de dopants cationiques [105-112]. La figure 23a illustre la décomposition du titanate d'aluminium en TiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α en fonction de la température (le chauffage) et de la durée de traitement thermique dans la poudre de titanate d'aluminium. On observe, aux environs de 1000 °C, une diminution du taux de titanate d'aluminium jusqu'à 1100 °C où la température n'évolue plus. Il reste 10% de titanate d'aluminium, puis en laissant l'échantillon à cette température pendant 30 min à 1h, on observe la décomposition totale et il n'y a plus de cristaux de titanate d'aluminium. Nous avons vu dans le paragraphe I.3.1.1 que la proportion d'aluminium augmente avec la température dans les deux sites atomiques, il est donc question de limiter ce processus par ajout de dopants.

La stabilisation du titanate d'aluminium β se fait donc en ajoutant des dopants en solution solide ou en formant une seconde phase qui contraint la phase β.

#### I.3.2.3.1. Stabilisation par substitution cationiques Mg<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>

Le dopage par Mg<sup>2+</sup> de Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β forme une solution solide de formule générale <sup>[4c]</sup>[Al<sub>a1</sub>Ti<sub>t1</sub>Mg<sub>m1</sub>]<sub>1</sub><sup>[8f]</sup>[Al<sub>a2</sub>Ti<sub>t2</sub>Mg<sub>m2</sub>]<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [101] où a<sub>1</sub>, t<sub>1</sub>, m<sub>1</sub> et a<sub>2</sub>, t<sub>2</sub> et m<sub>2</sub> désignent les populations de chaque atome dans chaque site M1 et M2. Dans l'étude de Doncieux *et al.* [83], les cations Mg<sup>2+</sup> occupent préférentiellement le site M2 et peuvent remplacer à la fois l'aluminium et le titane (figure 23b), la formule générale étant :



La stabilité de la structure s'obtient par substitution des ions Al<sup>3+</sup> et très peu d'ions Ti<sup>4+</sup>. La présence des ions Mg<sup>2+</sup> réduit le degré de distorsion de la structure du titanate d'aluminium pur par déformation locale et ainsi réduit la décomposition [101,105-112]. Les paramètres de maille diminuent dans le titanate d'aluminium dopé par 5% MgO par rapport au titanate d'aluminium β pur, les paramètres de maille *b* et *c* ayant le plus diminué (tableau 8) [112]. Pour une substitution de plus 20% mol de Al par Mg, on a un contrôle total de la décomposition du titanate d'aluminium. [101,108].

Tableau 8 : paramètres de maille dans le titanate d'aluminium en fonction du dopant : pur, 5% massique de MgO, et 5% massique de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, à température ambiante [112].

Titanate d'aluminium	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> -β	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> -β dopé 5% <i>m.</i> MgO	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> -β dopé 5% <i>m.</i> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
a (nm)	0,3595	0,3591	0,3592
b (nm)	0,9439	0,9425	0,9456
c (nm)	0,9651	0,9638	0,9667

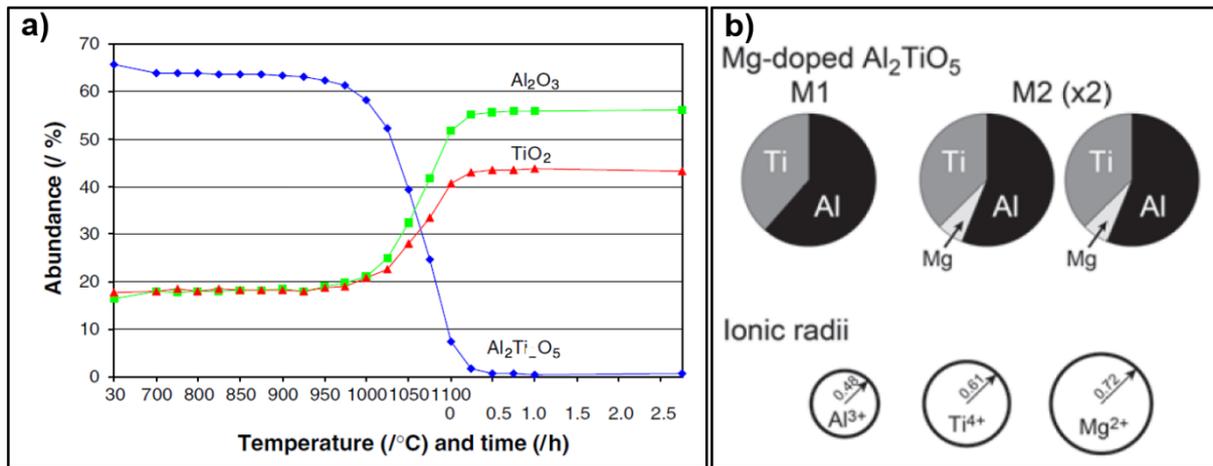


Figure 23 : a) effet de la température et du temps sur la décomposition du titanate d'aluminium pur [102] ; b) distribution cationique entre les sites (4c) et (8f) à 48,85 °C du titanate d'aluminium dopé Mg [83].

Par addition de 5%*m* de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (%*m* = pourcentage massique de la phase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  introduite dans la phase  $\beta$ ) dans le titanate d'aluminium  $\beta$ , on observe une augmentation des paramètres de maille *b* et *c* et une diminution du paramètre de maille *a* par rapport au titanate d'aluminium  $\beta$  pur (tableau 8).

En faisant varier le taux de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 0 à 16,5 %*m*. dans la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$ , on a une forte croissance des paramètres de maille (figure 24) et une légère expansion volumique [106,112]. La présence du cation  $\text{Fe}^{3+}$  et un traitement thermique stabilise la phase  $\beta$  du titanate d'aluminium et pour 5%*m*. on a à peu près 85%*m*.  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  (figure 25).

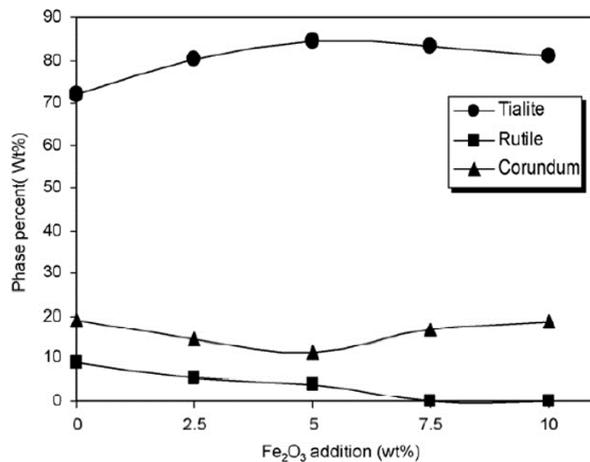


Figure 24 : proportion de phase du titanate d'aluminium en fonction de dopant  $\text{Fe}^{3+}$  à la température de frittage de 1350 °C [113].

En effet, en changeant le taux de fer de 0 à 2,5 %*m*., Razaie *et al.* [113] observent aux températures de 1150 °C et 1250 °C une forte croissance des paramètres de maille puis une tendance à être quasi constant pour des taux en fer plus élevés (de 2,5%*m*. à 10,5%*m*.). Pour les mêmes taux de fer aux températures de 1350 °C et 1450 °C, ils observent une tendance quasi constante des paramètres de maille marquant ainsi la stabilisation de la phase  $\beta$  du titanate d'aluminium par traitement thermique (figure 26). A basse température la phase  $\beta$  est stabilisé par les dopants et à haute température par le traitement thermique, d'ailleurs cette phase  $\beta$  est stable à hautes températures [101]. Néanmoins, le coefficient de dilatation thermique reste proche de celui de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$ . Comme le  $\text{Mg}^{2+}$ , le  $\text{Fe}^{3+}$  occupe préférentiellement le site M2 mais réduit faiblement les distorsions dans la structure ce qui la stabilise après un traitement thermique.

### I.3.2.3.2. Stabilisation par ajout de seconde phase de silice ou de zircon

La silice et la zircon forment principalement des secondes phases dans les matériaux contenant du titanate d'aluminium [107,114-119]. Leur rôle est de stabiliser la phase  $\beta$  du titanate d'aluminium en empêchant sa croissance cristalline et en induisant des contraintes. Les paramètres de maille du titanate d'aluminium  $\beta$  restent presque constants en fonction de la quantité de dopants, il n'y a presque pas d'expansion (tableau 9). La compréhension du mécanisme joué par la phase silice reste à être déterminée car elle n'est que très peu mentionnée dans la littérature. Il est cependant mentionné que quelques fois l'ion  $\text{Si}^{4+}$  peut occuper légèrement à la fois les sites  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  [101]. Toutefois, la silice apparaît principalement comme seconde phase. Le cation  $\text{Zr}^{4+}$  (0,79Å) peut se substituer à un cation  $\text{Ti}^{4+}$  (0,68Å), mais il ne stabilise pas la structure étant donné que son rayon cationique est supérieur à celui de  $\text{Al}^{3+}$  (0,51Å) et du Ti [101,117,118].

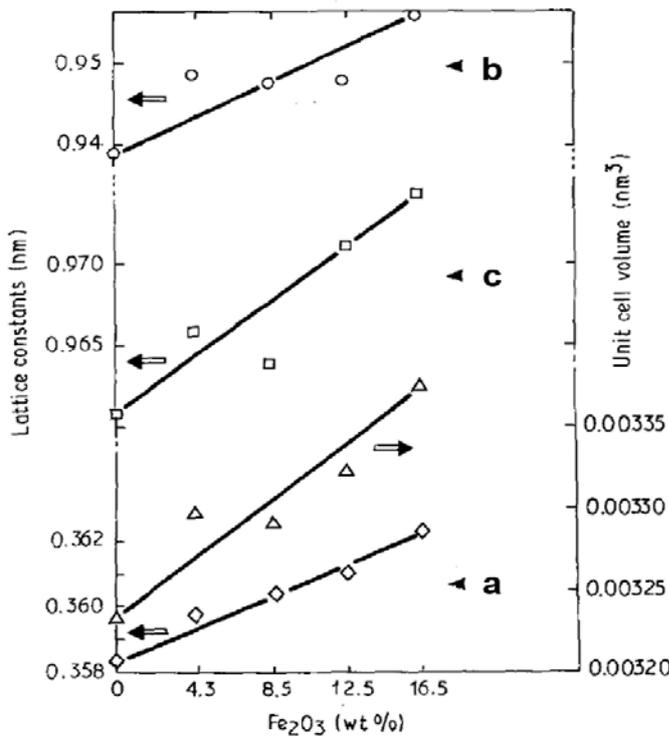


Figure 25 : variation des paramètres de maille en fonction de la proportion  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [106].

Tableau 9 : paramètres de maille et densité volumique du titanate d'aluminium en fonction de la proportion x en  $\text{SiO}_2$  [116].

Taux de silice	Paramètres de maille (nm)			Densité volumique ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
	a	b	c	
0	0,3595	0,9431	0,9639	3,42
0,1	0,359	0,9431	0,9643	3,38
0,2	0,359	0,9432	0,9643	3,273
0,3	0,359	0,9429	0,9643	3,18
0,4	0,3589	0,943	0,9642	3,093

Il est important de noter que dans la littérature plusieurs autres types de dopants sont utilisés à l'instar de Li, Na, Ca, Sr, Ba, Zn et Mn et bien d'autres [120,121]. Nous nous sommes limités à ceux rencontrés le plus fréquemment et en particulier ceux présents dans les échantillons étudiés au cours de ces travaux de thèse.

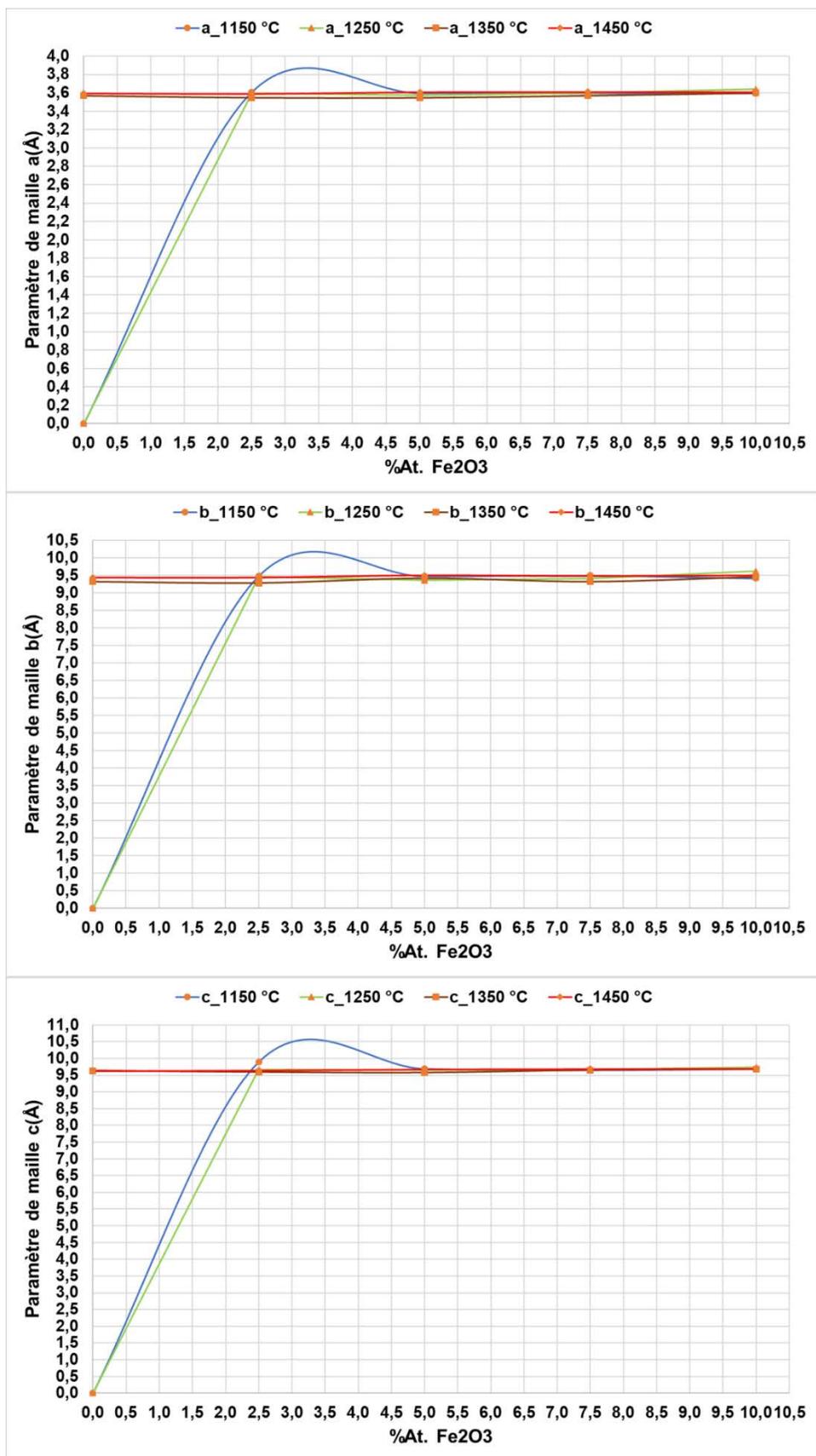


Figure 26 : variation des paramètres de maille dans le titanate d'aluminium en fonction du taux de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de la température de traitement thermique [113].

### I.3.3. Microstructure et microfissuration dans les matériaux polycristallins dense à base de titanate d'aluminium

Dans le titanate d'aluminium pur, la taille des cristaux est généralement plus grande que lorsque l'on introduit des dopants. Les microfissures peuvent se propager facilement le long des joints de grains. Les contraintes mécaniques appliquées par les phases secondaires à l'instar de  $ZrO_2$  empêchent la propagation des fissures dans la matrice de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$ . Les particules de  $ZrO_2$  sont présentes dans la microstructure à la fois aux joints de grains (figure 27a) et à l'intérieur des grains (figure 27b). Etant donné leur module élastique élevé, les fissures vont perdre de l'énergie au contact avec ces particules de  $ZrO_2$  améliorant ainsi les propriétés de résistance aux sollicitation mécaniques et ce principalement lorsque ces particules sont situées aux joints de grains (d'après [117, 121-122]).

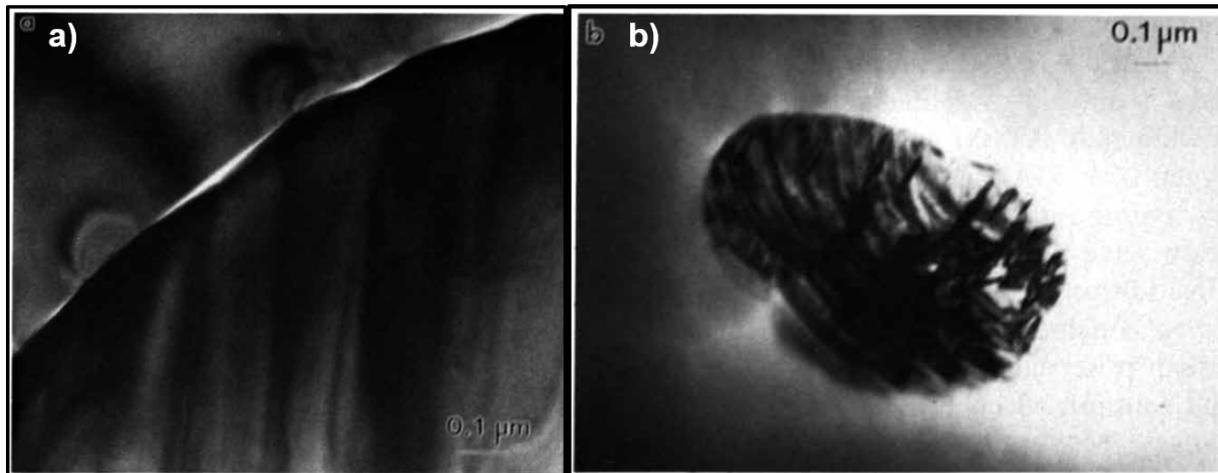


Figure 27 : a) interface entre  $ZrO_2 / Al_2TiO_5-\beta$  après transformation de phases quadratique - monoclinique pendant le refroidissement ; b) particule de zircone intragranulaire [117].

Les matériaux à base de titanate d'aluminium ont un comportement thermomécanique atypique dû au différentiel de dilatation entre phases et à l'extrême anisotropie d'expansion thermique dans les cristaux. En effet, il apparait dans les travaux de Huger *et al* [124] que la forte anisotropie de dilatation des cristaux de titanate d'aluminium conduit à une microstructure fortement microfissurée (figure 28).

Cela conduit à un comportement présentant une boucle d'hystérésis du module d'Young en fonction de la température (figure 29a). Ainsi la valeur du module d'Young est multipliée par 10 au cours du cycle thermique jusqu'à 1200 °C. De plus, la courbe de dilatométrie présente également un comportement atypique puisque le coefficient de dilatation varie entre  $-2,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  et  $9,5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ . Lors de la montée en température, la courbe de dilatométrie

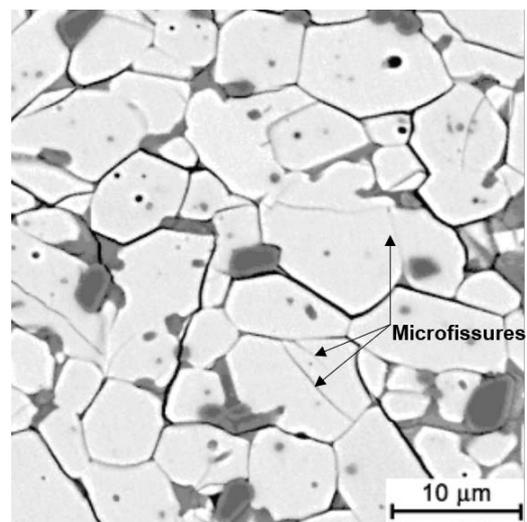


Figure 28 : microstructure d'un échantillon de titanate d'aluminium [124].

est continûment non linéaire avec une valeur du coefficient de dilatation très faible à basse température. Cependant, au refroidissement un domaine linéaire peut être observé sur une plage de température de 1200 °C à 550 °C et le matériau jusque-là n'est pas encore fissuré et présente un coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  proche de la moyenne dans les trois directions cristallographiques. Ainsi pour comprendre le développement des contraintes dans la microstructure au cours du refroidissement, il faut comparer les coefficients de dilatation le long de chacun des axes cristallographiques à la valeur expérimentale de  $\alpha$  à chaque stade du cycle thermique. A partir de 600 °C, les contraintes de traction générées par l'anisotropie de dilatation thermique conduisent vraisemblablement à la rupture, en premier lieu, des joints de grains perpendiculaires aux axes cristallographiques  $\vec{c}$  (coefficient de dilatation le plus élevé en considérant le groupe d'espace  $Cmcm$ ). La valeur expérimentale de  $\alpha$  devenant négative à partir de 550 °C, il est vraisemblable qu'à ce stade, une rupture progressive des joints de grains perpendiculaires à l'axe  $\vec{b}$  interviennent également. A la fin du refroidissement, la cohésion du matériau n'est alors assurée essentiellement que par les joints de grains perpendiculaires à l'axe cristallographique  $\vec{a}$ . La valeur expérimentale de  $\alpha$  en fin de cycle devient ainsi proche du coefficient de dilatation selon cet axe  $\vec{a}$  (tableau 10) [124].

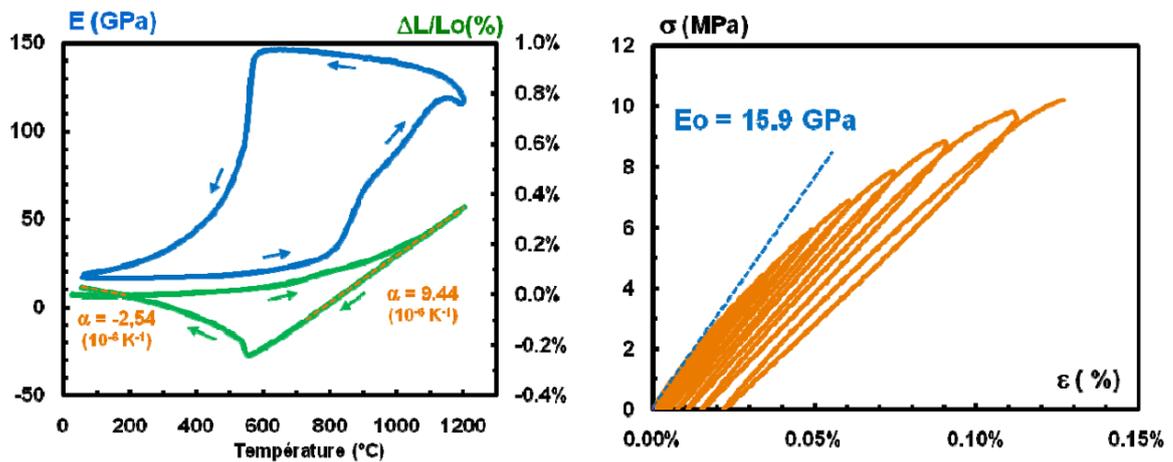


Figure 29 : a) corrélation entre variation du module d'Young et comportement dilatométrique du matériau de titanate d'aluminium ; b) courbe contrainte-déformation en traction sur un matériau de titanate d'aluminium [124].

Tableau 10 : coefficients de dilatation du titanate d'aluminium déterminés expérimentalement au refroidissement dans le domaine 1000 - 700 °C et 150 - 20 °C à partir de la courbe de dilatométrie de la figure 30, comparés aux valeurs de la littérature d'un monocristal par diffraction des rayons X [125].

Valeurs issues de la courbe dilatométrique	Valeurs issues des résultats de diffraction par des rayons X
$\alpha_{150-25^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = -2,54$	$\alpha_{a \text{ } 25-1000^{\circ}\text{C}} = -2,7$
$\alpha_{1000-700^{\circ}\text{C}} \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1} = 9,44$	$\alpha_{\text{moyen}(a, b, c) \text{ } 25-1000^{\circ}\text{C}} = 9,56$

En lien de ce qui a été résumé ci-dessus, Huger *et al* [124] a déterminé la courbe de traction à température ambiante  $\sigma = f(\varepsilon)$  (figure 29b). Cette courbe montre que le matériau présente un comportement endommageable très marqué. Malgré un domaine d'élasticité quasi-inexistant, la valeur du module d'Young E (15,9 GPa) estimé à partir de la pente en tout début de chargement est très proche de celle issue des mesures ultrasonores. L'étendue du domaine non linéaire est très grande puisque la déformation atteint 0,13% à la rupture. Ce point très important est à mettre en relation avec la forte densité de microfissures initialement présentes qui permet le développement homogène d'un endommagement diffus au cours du chargement mécanique avant que la localisation de cet endommagement n'intervienne pour conduire à la rupture. Cette étude a été également effectuée par Mouiya *et al.* [119] en utilisant plusieurs techniques de caractérisations thermomécaniques sur un matériau de titanate d'aluminium dopé à la silice et les conclusions ont été presque similaires (figure 30). Cela dit, de la température ambiante à 1400 °C, l'expansion commence à augmenter progressivement jusqu'à 0,15% à 1100 °C, ce qui traduit le début de cicatrisation des fissures. Au-dessus de 1100 °C, une augmentation plus rapide de la dilatation thermique est observée jusqu'à 0,32% à 1400 °C (fermeture des microfissures). Ensuite lors de la première étape de refroidissement (jusqu'à 750 °C), l'échantillon s'est contracté avec un coefficient moyen de dilatation thermique autour de  $8,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (mesurée entre 1100 °C et 750 °C). On peut remarquer que cette valeur est proche de la valeur moyenne du coefficient de dilatation thermique du monocristal de titanate d'aluminium sur les 3 axes cristallographiques ( $9,44 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ) [88]. Au cours du refroidissement jusqu'à 750 °C, le niveau des contraintes thermiques autour de chaque grain, dues à l'anisotropie de dilatation thermique, conduit à la réouverture de microfissures [88,119,124]. En conséquence, entre 750°C et la température ambiante, le matériau se dilate. La valeur d'expansion en dessous du point de retournement est d'environ 0,2 vol.%. La valeur du coefficient de dilatation thermique en fin d'expérience est en effet négative et proche de  $-4,73 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  (évaluée entre 140 °C et 20 °C).

## Conclusion

*La transition de phase quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique en fonction de la température dans la zirconite étant martensitique, elle donne lieu à des relations cristallographiques entre la structure quadratique et la structure monoclinique. Il est connu qu'au cours de cette transition de phase, il y a maillage des structures monocliniques. Chaque cristal quadratique a la possibilité de donner ainsi 8 variants monocliniques et les 3 variants quadratiques possibles obtenus de la phase cubique peuvent ainsi donner 24 variants monocliniques. Dans les échantillons polycristallins dense de zirconite pure, la différence entre les volumes moléculaires de  $\text{ZrO}_2$  dans chacune des deux phases quadratique et monoclinique engendre la création des microfissures et parfois la rupture due à la forte anisotropie de la zirconite en réponse aux contraintes extérieures générées par la température. Bien que le maillage de la zirconite monoclinique au cours de la transition de phase quadratique  $\rightarrow$  monoclinique soit bien documenté dans la littérature, cela n'a jamais été observé et quantifié par diffraction des rayons X dans un échantillon polycristallin dense de zirconite pure. Il est donc question dans la suite du manuscrit dans la partie résultats consacrés à la zirconite pure d'observer au cours de la transition de phase quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique le maillage in situ haute température par mesure globale et locale et l'expansion thermique de la zirconite pure monoclinique qui servira*

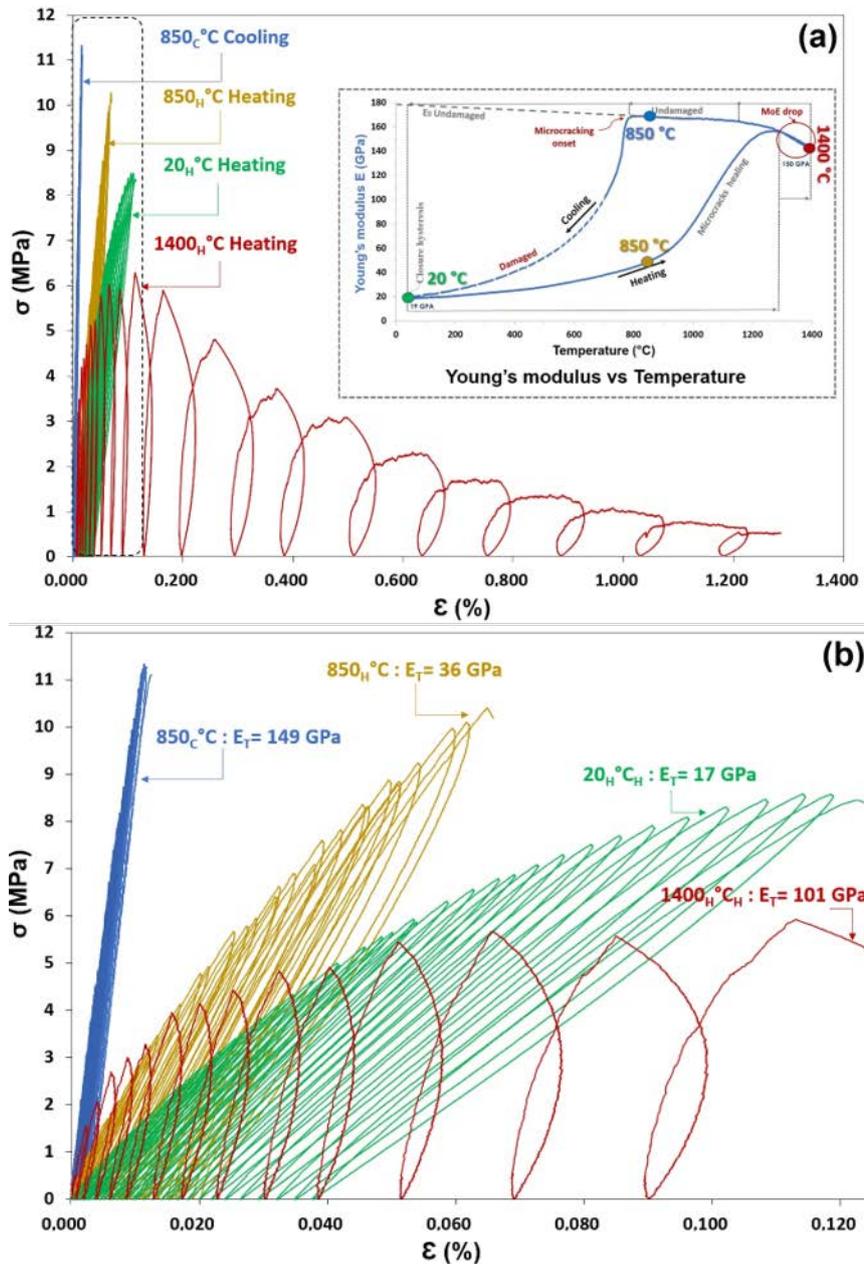


Figure 30 : a) courbe de traction et module d'Young en fonction de la température ; b) zoom sur une partie de la courbe de traction [119].

plus tard de référence pour la détermination des microdéformations présentes dans la zircone pure dense, engendrées au cours de la transition de phase quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique.

La phase  $Al_2TiO_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium pur est métastable à la température ambiante et se décompose en la phase alumine- $\alpha$  et rutile aux environs de 800 °C et 1200 °C. Cette phase existe à la température ambiante soit à cause de la présence des dopants soit par la présence d'un excès de phase alumine  $\alpha$  ou rutile. La plupart des études sur le titanate d'aluminium sont consacrées au titanate d'aluminium dopé. Très peu d'études dans la littérature mentionnent la présence de la phase d'intercroissance  $Al_6Ti_2O_{13}$  et aucune ne donne clairement une

*explication sur sa présence dans le titanate d'aluminium pur. Toutefois, il est connu dans la littérature que cette phase est métastable et donc qu'un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 h conduit à une décomposition de cette phase en titanate d'aluminium  $\beta$  et alumine  $\alpha$  mais la quantification au cours du traitement thermique n'est pas connue. Quatre articles mentionnent la présence de cette phase d'intercroissance à haute température mais aucune ne l'a observée expérimentalement. Les propriétés les plus discutées du titanate d'aluminium dans la littérature sont son anisotropie d'expansion thermique au cours du chauffage, son hystérésis d'expansion thermique et l'hystérésis du module d'Young mais aucun lien n'est décrit entre l'anisotropie d'expansion thermique à l'échelle nanométrique et l'hystérésis d'expansion thermique à l'échelle macroscopique. Ceci d'autant plus qu'aucune mesure in situ en température n'a été faite sur des échantillons polycristallins dense de titanate d'aluminium au cours du refroidissement ainsi que dans les échantillons polycristallins pulvérulents.*

*Il serait donc question dans la suite du manuscrit de donner un ensemble d'éléments permettant de répondre à l'ensemble des problématiques non résolues ci-dessus par plusieurs approches de diffraction des rayons X.*

## Références bibliographiques

---

- [1] T. Hahn, « International Tables for Crystallography », *Springer, vol. A, 5 (2005) 1-910*.
- [2] J. Muller, « Introduction à la cristallographie, la physique cristalline et la cristallographie », *Ellipses, (2014) 72-230*.
- [3] R. Guinebrière, « Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure », 2<sup>e</sup> édition, *Lavoisier, ISBN 2-7462-1238-2, 2 (2006) 1-361*.
- [4] T. Ors, F. Gouraud, V. Michel, M. Huger, N. Gey, J.-S. Micha, O. Castelnau, R. Guinebrière, « Huge local elastic strains in bulk nanostructured pure zirconia materials », *Mater. Sci. Eng. A, 806 (2021) 140817*.
- [5] M. Paty, « Genèse de la causalité physique », *Rev. Phil. Louv., 102 (2004) 417-446*.
- [6] Y. Zhang, H.-X. Chen, Li. Duan, J.-B. Fan, L. Ni, V. Ji, «A comparison study of the structural and mechanical phases ZrO<sub>2</sub> cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO<sub>2</sub>», *J. Alloys Comp., 749 (2018) 283-292*.
- [7] W. Voigt, « Lehrbuch der Kristall Physik », *Teubner Verlag, (1928) 739*.
- [8] A. Reuss, « Berechnung der fließgrenze von mischkristalle auf ground der plastizitätsberdigung fur einkristalle », *Z. Angew. Math. Mech., 9 (1929) 49-58*.
- [9] R. Hill, «The elastic behavior of a crystalline aggregates », *Proc. Phys. Soc., 65 (1952) 349-354*.
- [10] S. I. Ranganathan, M. O. Starzewski, «Universal elastic anisotropy index », *Phys. Rev. Lett., 101 (2008) 055504*.
- [11] St. V. Náray-Szabó, « Zur Struktur des Baddeleyits ZrO<sub>2</sub> », *Z. Krystallogr., 94 (1936) 414-416*.
- [12] J. D. McCullough, K. N. Trueblood, «Crystal structure of Baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>) », *Acta Cryst., 12 (1959) 507-511*.
- [13] D. K. Smith, H. W. Newkirk, « The crystal structure baddeleyite (monoclinic ZrO<sub>2</sub>) and its relation to the polymorphism of ZrO<sub>2</sub> », *Acta Cryst., 18 (1965) 983-991*.
- [14] R. J. Hill, L. M. D. Cranswick, «Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic ZrO<sub>2</sub>», *J. Appl. Cryst., 27(1994) 802-844*.
- [15] W. Daning, G. Yongquan, L. Kaiming, K. Tao «Crystal structure of zirconia by Rietveld refinement», *Sci. China, 42(1998) 80-86*.
- [16] C. J. Howard, «Structures of the ZrO<sub>2</sub> polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction», *Acta Cryst. B, 44 (1988) 116-120*.
- [17] O. Ruff, F. Ebert, «Refractory ceramics: I. The forms of zirconium dioxide. » *Z. Anor. Allg Chem., 180 (1929)19-41*.
- [18] G. Teufer, «The crystal structures of tetragonal ZrO<sub>2</sub> », *Acta Cryst., 15 (1962) 1187*.

- [19] K. S. Mazdidasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, «Metastable transition of zirconium Oxide obtained from decomposition of alkoxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 286.
- [20] G. L. Clark, D. H. Reynolds, «Chemistry of zirconium dioxide X-ray diffraction studies», *Ind. Eng. Chem., ind. Ed.* 29 (1937) 711.
- [21] G. L. Kulcinski, C. W. Maynard, «Combined effect of ultrahigh pressure and nuclear irradiation on solid-solid phase transformation», *J. Apply. Phys.*, 37 (1966) 3519-3527.
- [22] H. Boysen, F. Frey, «Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », *Acta Cryst.*, B47(1991) 881-886.
- [23] K. D. Smith, F. C. Cline, «Verification of existence of cubic zirconia at high temperature», *J. Am. Ceram. Soc.*, 45 (1962) 249-250.
- [24] P. Aldebert, J-P. Traverse, «Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature», *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (1985) 34-40.
- [25] G. Katz, «X-ray diffraction powder pattern of metastable cubic ZrO<sub>2</sub> », *J. Am. Ceram. Soc.*, (1971) 531.
- [26] Y. Zhang, H.-X. Chen, Li. Duan, J.-B. Fan, L. Ni, V. Ji, «A comparison study of the structural and mechanical phases ZrO<sub>2</sub> cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO<sub>2</sub>», *J. All. Comp.*, 749 (2018) 283-292.
- [27] C. J. Howard, E. H. Kisi, O. Ohtaka, « Crystal structures of two orthorhombic zirconias », *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 (1991) 2321-2323.
- [28] P. Bouvier, G. Lucazeau, « Etude Raman de l'effet de taille nanométrique des cristallites sur le diagramme de phase P-T de la zircone », *J. Phys. IV Fr. EDP Sci., Les Ulis*, 11(2001) 79-83.
- [29] R. Guinebrière, Z. Oudjedi, A. Dager, « Orthorhombic zirconia phase in ZrO<sub>2</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite material », *Scripta Mater.*, 34 (1996) 1039-1044.
- [30] E. H. Kisi, « Zirconia engineering ceramics - old challenges, new ideas», *Key Eng. Mat. Ed. Trans. Tech Pub. Suisse*, 153-154 (1998).
- [31] O. Ohtaka, T. Yamanaka, N. Hara, H. Asano, F. Izumi « Structural analysis of orthorhombic ZrO<sub>2</sub> high resolution neutron powder diffraction », *Proc. Japan Acad. 66 Ser. B*, (1998) 193-196.
- [32] Y. Kudoh, H. Takeda, H. Arashi, « In situ determination of crystal structure for high pressure phase of ZrO<sub>2</sub> using diamond anvil and single crystal X-ray diffraction method », *Phys. Chem. Minerals*, 13 (1986) 233-237.
- [33] O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, H. Asano, F. Izumi « Phase transformation of baddeleyite ZrO<sub>2</sub> to an orthorhombic phase: structural analysis of Ortho-ZrO<sub>2</sub> by neutron diffraction », *High pressure Research Ed. Y. Syono, M. H. Manghnani*, (1992) 463-468.
- [34] B. C. Muddle and R. H. J. Honnink, «Phase transformations involving an orthorhombic phase in MgO-partially stabilized zirconia », *Ad. Ceram. Vol. 24 "science and technology of zirconia III" Edited by S. somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, Am. Ceram. Soc.*, (1988) 89-102.

- [35] O. Ohtaka, T. Yamanaka, T. Yagi «New high pressure and temperature phase of  $ZrO_2$  above 1000 °C at 20 Gpa », *Phys. Rev. B*, 49 (1994) 9295-9298.
- [36] J. M. Léger, J. Haines, A. Atouf, « High pressure transitions to a postcotunite phase in ionic  $AX_2$  compounds », *Phys. Rev. B*, 51 (1995) 3902-3905.
- [37] L. Landau, « On the theory of phase transitions », *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 7(1937) 19-32.
- [38] S. Shula, S. Seal, « Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia », *Int. Mater. Rev.*, 50 (2005) 45-64.
- [39] P. Bouvier, G. Lucazeau, « Etude Raman de l'effet de taille nanométrique des cristallites sur le diagramme de phase P-T de la zircone », *J. Phys. IV Fr. EDP Sci., Les Ulis*, 11(2001) 79-83.
- [40] G. L. Clark, D. H. Reynolds, « Chemistry of zirconium dioxide. X-ray diffraction studies », *Ind. Eng. Chem.*, 29 (2005) 711-715.
- [41] K. S. Mazdizyasni, C. T. Lynch, J. S. Smith, « Metastable transitions of zirconium oxide obtained from decomposition of alkoxides », *J. Am. Ceram. Soc.*, 49 (1966) 286-287.
- [42] R. H. J. Hannink, P. M. Kelly, B. C. Muddle, «Transformation Toughening in zirconia Containing ceramics », *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 461-487.
- [43] R. Guinebrière, T. Ors, V. Michel, E. Thune, M. Huger, S. Arnaud, N. Blanc, Nathalie Boudet, O. Castelnau, «Coupling between elastic strains and phase transition in dense pure zirconia polycrystals», *Phys. Rev. Mater.*, 6 (2022) 13013602.
- [44] G. M. Wolten, «Diffusionless phase transformation in zirconia and hafnia», *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 418-422.
- [45] R. N. Patil, E. C. Subbarao, «Axial thermal expansion of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in the range room temperature to 1400°C», *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 281-288.
- [46] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava, « Martensitic transformation in zirconia », *Phys. Stat. Sol.*, 21 (1974) 9-40.
- [47] S. K. Chan, « The polymorphic transformation of zirconia », *Physica B* 150(1988) 112-222.
- [48] C. Patapy, M. Huger, R. Guinebrière, N. Gey, M. Humbert, A. Hazotte, T. Chotard, «Solidification structure in pure zirconia liquid molten phase », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 259-268.
- [49] R. Chaim, V. Lanteri, A.H. Heuer, «The Displacive Cubic to Tetragonal Transformation in  $ZrO_2$  Alloys», *Acta. Metal.*, 35 (1987) 661-667.
- [50] G. M. Wolten, «Direct high-temperature single-crystal observation of orientation relationship in zirconia phase transformation », *Acta. Cryst.*, 17 (1963) 763-765.
- [51] R. N. Patil, E. C. Subbarao, «Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconia: mechanism, pretransformation and coexistence», *Acta. Cryst. A*, 26 (1970) 535-542.

- [52] E. C. Bain, N. Y. Dunkirk, « The nature of martensite », *Trans. AIME.*, 70 (1924) 25-47
- [53] P.M. Kelly, L.R. Francis Rose, «The martensitic transformation in ceramics-its role in transformation toughening», *Progress in Mater. Sci.*, 47 (2002) 463-557.
- [54] P.M. Kelly, C.J. Wauchope, «The tetragonal to monoclinic martensitic transformation in zirconia, Zirconia engineering ceramics: Old challenges, new ideas», *Key Eng. Mater.*, *Trans. Tech Publications, Suisse*, 153-154 (1998) 97-123.
- [55] M. Hayakawa, K. Adachi, M. Oka, «Crystallographic analysis of the monoclinic herringbone structure in an arc melted  $ZrO_2$ -2mol% $Y_2O_3$  alloy», *Acta Metall. Mater.*, 38 (1990) 1753-1759.
- [56] M. Humbert, N. Gey, C. Patapy, E. Joussein, M. Huger, R. Guinebretière, T. Chotard, A. Hazotte, «Identification and orientation determination of parent cubic domains from electron backscattered diffraction maps of monoclinic pure zirconia », *Script. Mater.*, 63 (2010) 411-414.
- [57] J. L. Schlenker, G. V Gibbs, M. B. Boisen, « Strain-Tensor components expressed in terms of lattice parameters », *Acta. Cryst. A*, 34 (1978) 52-54.
- [58] J. E. Bailey, « The monoclinic-tetragonal transformation associated twinning in thin films zirconia », *Proc. Roy. Soc.*, 279A (1964) 395-412.
- [59] G. K. Bansal, A. H. Heuer, «On a martensitic phase transformation in zirconia  $ZrO_2$ -I Metallography evidence », *Acta. Metal.*, 20 (1972) 1281-1289.
- [60] C. Patapy, F. Gouraud, M. Huger, R. Guinebretière, B. Ouladiaff, D. Chateigner, T. Chotard, «Investigation by neutron diffraction of texture induced by the cooling process of zirconia refractories », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 34 (2014) 4043-4052.
- [61] L. K. Lenz, A. H. Heuer, « Stress induced transformation during subcritical crack growth in partially stabilized zirconia», *J. Ceram. Soc.*, 65 (1982) 192-194.
- [62] L. H. Schoenleim, « Microstructural studies of Mg-PSZ», *PhD Thesis Case Western Reserve University Cleveland, Ohio USA*, (1982).
- [63] B. C. Muddle and R. H. J. Honnink, «Phase transformations involving an orthorhombic phase in MgO-partially stabilized zirconia », *Ad. Ceram. Vol. 24 "science and technology of zirconia III" Edited by S. somiya, N. Yamamoto and H. Yanagida, AM. Ceram. Soc.*, (1988) 89-102.
- [64] R. Guinebretière, Z. Oudjedi, A. Dager, « Orthorhombic zirconia phase in  $ZrO_2$ - $MgAl_2O_4$  composite material», *Scripta. Mat.*, 34 (1996) 1039-1044.
- [65] C. J. Howard, E. H. Kisi, R. B. Roberts, R. J. Hill, « Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia magnesia partially stabilized zirconia», *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2828-2833.
- [66] E. H. Kisi, « Influence of hydrostatique pressure on the  $t \rightarrow o$  transformation in Mg-PSZ study by *in situ* Neutron diffraction», *J. Am. Ceram. Soc.*, 81 (1998) 741-745.

- [67] R. Guinebretière, « Elaboration de matériaux céramiques nanostructurés. Analyse microstructurale par diffraction des rayons X », *HDR., Université de Limoges, (2002).*
- [68] R. C. First, A. H. Heuer, « Deformation twinning in single-crystal monoclinic zirconia », *first report, J. Am. Ceram. Soc., 75 (1992) 2302-2303.*
- [69] R. C. Garvie, «Stabilization of the tetragonal structure in zirconia microcrystals», *J. Phys. Chem., 82 (1978) 218-224.*
- [70] R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, R. T. Pascoe, «Ceramic Steel? », *Nature (London), 258(1975) 703-704.*
- [71] C. F. Grain, C. Garvie, «Mechanism of the monoclinic to tetragonal transformation of zirconium dioxide», *U.S. Bur. Mines Rep. Invest n° 6619, (1965)19.*
- [72] R. C. Garvie, « The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect», *J. Phys. Chem. Bur. Standards, 69 (1965) 1238-1243.*
- [73] E. Fogaing, « Caractérisation à haute température des propriétés d'élasticité de réfractaires électrofondus et de bétons réfractaires », *Thèse, Université de Limoges, 2006.*
- [74] E. Lataste, « Comportement mécanique et endommagement de réfractaires électrofondus sous sollicitation thermomécanique », *Thèse, INSA Lyon, 2005.*
- [75] C. Patapy, « Comportement thermomécanique et transformation de phase de matériaux réfractaires électrofondus à très haute teneur en zircone », *Thèse, Université de Limoges, 2010.*
- [76] E. Y. Fogaing, M. Huger, C. Gault, « Elastic properties and microstructure: study of two fused cast refractory materials », *J. Eur. Ceram. Soc., 27 (2007) 1843-1848.*
- [77] L. Pauling, « The crystal structure of pseudobrookite », *Z. Kristallogr., 73 (1930) 97-112.*
- [78] G. Bayer, « Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds,  $Me_3O_5$  », *J. Comm. Met., 24 (1971) 129-138*
- [79] J. J. Cleveland, R. C. Bradt « Grain Size/Microcracking Relations for Pseudobrookite Oxides », *J. Am. Soc., 61(1978) 478-481.*
- [80] A. E. Austin, C M. Schwartz, « The crystal structure of aluminium titanate », *Acta Cryst., 6 (1953) 812-813.*
- [81] B. Morosin, R. W. Lynch, « Structure studies on  $Al_2TiO_5$  at room temperature and at 600 °C », *Acta Cryst. B, 28 (1972) 1040-1046.*
- [82] R. D. Skala, D. Li, I. Low, « Diffraction, structure and phase stability studies on aluminium titanate », *J. Eur. Ceram. Soc., 29 (2009) 67-75.*
- [83] A. Doncieux, K. Ninomiya, N. Ishizawa, T. Ota, et M. Huger, « Structural basis for the anisotropic thermal expansion of aluminum titanate,  $Al_2TiO_5$ , at elevated temperatures », 11. (not published)

- [84] S. T. Norberg, N. Ishizawa, S. Hoffmann and M. Yoshimura, « Redetermination of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  obtained by melt casting », *Acta Cryst. E*, 61 (2005) 160-162.
- [85] L. Cartz., « Anisotropic thermal expansion characteristics of some crystal structures », *Proc. Intern. Symp.*, 1 (1968) 383-389.
- [86] T. Epicier, G. Thomas, H. Wohlfrohm, J. S. Moya, « High resolution electron microscopy study of the cationic disorder in  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  », *J. Mater. Res.*, 6 (1991) 138-145.
- [87] D. P. Romanov, V. N. Skrobot, « Distortions of Octahedra in Rutile-Type Structures of Transition Element Dioxides », *Glass Phy. and Chem.*, 35 (2009) 518-524.
- [88] W., R. Buessem, N. R. Thielke, R. V. Sarakauskas, « Thermal Expansion Hysteresis of Aluminum Titanate », *Ceramic Age*, 60 (1952) 38-40.
- [89] S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, «  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , a new phase in the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  system », *Acta Cryst. C*, 61 (2005) 35-38.
- [90] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, « Structural models for intergrowth structures in the phase system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  », *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2897-2906.
- [91] Y. J. Park, W. Y. Kim, Y.-B. Kang, « Phase equilibria of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_x$  system under various oxygen partial pressure: Emphasis on stability of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  pseudobrookite solid solution », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 41 (2021) 7362-7374.
- [92] M.-H. Berger, A. Sayir, « Directional solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 2411-2419.
- [93] Mazerolles, L. Bianchi, V. Michel D., *Proceedings for ICEM 13, Paris, (1994) 905-906.*
- [94] M. Llatovskaia, G. Savinykh, O. Frabrichnaya, « Thermodynamic description of the Ti-Al-O system based on experimental data » *J. Phase Equilib. Diffus.* 38 (2017) 175-184.
- [95] Wartenberg, Reusch, « Schmelz-diagramme Hochstfeuerfester Oxyde, IV (Melting Diagrams of Highly Refractory Oxides: IV, Aluminum Oxide) » *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 207 (1932) 1-20.
- [96] E. N. Bunting, « Phase equilibria in the systems  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  », *Part Bur. Stand J. Res.*, 11 (1933) 719-725.
- [97] S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell, « The System Beryllia-Alumina-Titania: Phase Relations and General Physical Properties of Three-Component Porcelains », *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 48 (1952) 298-312.
- [98] D. Goldberg, « Contribution à l'étude des systems formés par l'alumine avec quelques oxydes de métaux trivalents, en particulier, l'oxyde de titane », *Rev. Int. Hautes Temp. Et Réfract.*, 5 (1968) 181-194.

- [99] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, « Melt synthesis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  containing composites and reinvestigation of the phase diagram  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  » *J. Electroceram* 16 (2006) 327-330.
- [100] F. Remy, O. Monnereau, A. Casalot, « Titane à valence mixte, un nouvel oxide ternaire :  $\text{Al}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$  » *J. Sol. Stat. Chem.* 76 (1988) 167-177.
- [101] H. A. J. Thomas, R. Steven, « Engineering Properties and Thermal Stability », *Br. Ceram. Trans. J.*, 88 (1989) 184-190.
- [102] E. Kato, K. Keiji Daimon, J. Takahashi, « Decomposition temperature of  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  », *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1968) 355-356.
- [103] I. M. Low, Z. Oo, B. H. O'Connor « Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminium titanate », *Physica B* 385-386 (2006) 502-504.
- [104] I. M. Low, D. Lawrence, « Factors controlling the thermal stability of aluminum titanate Ceramics in Vacuum », *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 2957-2961.
- [105] L. Jiang, X.-Y. Chen, G.-M. Han, Y. Meng, « Effect of additives on properties of aluminium titanate ceramics », *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21(2011) 2574-1579.
- [106] G. Tilloca, « Thermal stabilization of aluminium titanate and properties of aluminium titanate solid solutions », *J. Mater. Sci.*, 26 (1991) 2809-2814.
- [107] C. C. Guedes-Silva, F. Machado de Souza Carvalho, T. dos Santos Ferreira and L. A. Genova, « Formation of Aluminum Titanate with Small additions of MgO and  $\text{SiO}_2$  », *Mater. Res.*, 19 (2016) 384-388.
- [108] M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo, M. Shimada, « Synthesis and Thermal Stability of Aluminum Titanate Solid Solutions », *J. Am. Ceram. Soc.*, 70 (1987) 69-71.
- [109] Q. Zhang, Q.-M. Ye, G. Li, Jin-Hui Lin, J.-F. Song, S.-H. Chang, J. Liu and, « Effect of Mg doping level on properties of sol-gel tialite », *Mater. Lett.* 62 (2008) 832-836.
- [110] J. Chen. L. Yin, G. Feng, F. Jiang, Q. Zhao, S. Lan, M. Liu, F. Zhong, Z. Huang, J. Liu, Q. Hu, W. Jiang, « Research progress of magnesium stabilized aluminum titanate and new application of it in pigment », *J. Moder. Phys.*, 11 (2020) 1874-1890.
- [111] K. Kornaus, P. Rutkowski, R. Lach, A. Gubernat, «Effect of microstructure on thermal and mechanical properties of solid solutions  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  -  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 41 (2021) 1498-1505.
- [112] T. Korim, « Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions on formation mechanism of aluminum titanate », *Ceram. Intern.*, 35 (2009) 1671-1675.
- [113] H. R. Rezaie, R. Naghizadeh, N. Farrokhnia « The effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition on tialite formation », *Ceram. Inter.*, 35 (2009) 679-684.

- [114] D. D. Gulamova, M. Kh. Sarkisova, « Effect of the microstructural features on the stability of aluminate titanate », *Plenum publishing Corp.*, 5 (1991) 4-8.
- [115] Y. Ohya, M. Hasegawa, Z. Nakagawa, K. Hamano, « Effects of Some Additives on Microstructure and Mechanical Strength of Aluminum Titanate Ceramics », *Rep. of the Res. Lab. of Eng. Mater. Tokyo Ins. Tech.*, 12 (1987) 81-91.
- [116] M. Fukuda, T. Yokoo, M. Takahashi, « Effect of SiO<sub>2</sub> addition on thermal properties of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> ceramics », *J. Soc. Mater*, 64 (2015) 609-612.
- [117] T. Epicier, G. Thomas, H. Wohlfromm, J. S. Moya, «Microstructural characterization of aluminum titanate-based composite materials», *J. Eur. Ceram. Soc.*, 7 (1991) 385-396.
- [118] P. Pena, S. De Aza, J. S. Moya, «Microstructure and mechanical properties of an Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>- mullite-ZrO<sub>2</sub> composite obtained by reaction sintering. », *Ceram. Micro.*, 86 (1987) 847-857.
- [119] M. Mouiya, N. Tessier-Doyen, Y. Tamraoui, J. Alami, M. Huger, «High temperature thermomechanical properties of a microcracked model refractory material: A silica-doped aluminium titanate », *Ceram. Int., Press*, (2023) 1-9.
- [120] A. Tsetsekou, « A comparison study of tialite ceramics doped with various oxide materials and tialite-mullite composites: microstructural, thermal and mechanical properties », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 25 (2023) 335-348.
- [121] V. P. Tarasovskii, E. S. Lukin, «Aluminum titanate-Methods of production, Microstructure», *Plenum publishing Corp.*, 6 (1985) 24-31.
- [122] T. Epicier, H. Wohlfromm, J. Thomas «Dislocation analysis in Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. », *In proceedings of 47<sup>th</sup> Annual Meeting of the Electron Microscopy Society of America, San Antonio, Texas, 6-11 August 1989, ed. G. W. Bailey. San Francisco Press, San Francisco*, (1989) 422-423.
- [123] C. Patapy, N. Gey, A. Hazotte, M. Humbert, D. Chateigner, R. Guinebretière, M. Huger, T. Chotard, «Mechanical behavior characterization of high zirconia fused-cast refractories high temperature: Influence of the cooling stage on microstructural changes», *J. Eur. Ceram. Soc.*, 32 (2012) 3929-3939.
- [124] M. Huger, « Elasticité à haute température de matériaux céramiques : effet des hétérogénéités », *HDR., Université de Limoges*, 2008.
- [125] C. Baudin, A. Sayir, M.H. Berger, «Mechanical behavior of directionally solidified alumina/aluminium titanate ceramics », *Acta Mater.*, 54 (2006) 3835-3841.





## Chapitre II. Diffraction des rayons X par un polycristal

---

### II.1. Introduction

Toute expérience scientifique nécessite avant toute chose une question scientifique et en fonction de la problématique naît un certain nombre de mesures dans l'objectif de répondre à cette problématique scientifique.

Dans l'objectif de déterminer les propriétés de la microstructure des matériaux oxydes à base de zircon et de titanate d'aluminium à haute température selon plusieurs échelles structurales (millimétrique et submicronique), un certain nombre d'approches de diffraction des rayons X ont été développées et utilisées dans ce travail.

- Une approche globale qui consiste à utiliser un faisceau monochromatique de « grande » section droite (quelques dixièmes de millimètre de côté) pour sonder un échantillon polycristallin. Deux méthodes ont été mises en œuvre : (i) la méthode conventionnelle qui consiste à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$  (en laboratoire et en rayonnement synchrotron), et (ii) la cartographie 3D de l'espace réciproque qui consiste à mesurer la distribution tridimensionnelle d'intensité diffractée autour d'un nœud dans l'espace réciproque.
- Une autre approche dite 'locale' qui consiste à sonder un cristal dans un échantillon polycristallin avec un faisceau polychromatique de taille submicronique.

Ces approches ont été possibles grâce à un développement rapide des techniques expérimentales, à savoir la forte intensité du rayonnement X, la possibilité de choix de la gamme d'énergie de photons X, l'émergence de détecteurs 2D ainsi que de capacités numériques et de codes de calculs pour le traitement des données obtenues sur source synchrotron.

Nous nous focaliserons dans ce chapitre sur les mesures de diffraction des rayons X en laboratoire ainsi qu'au synchrotron. Les autres techniques expérimentales utilisées, telles que la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et la fluorescence X, étant secondaires et utilisées à titre préliminaires, ne seront pas détaillées.

Nous allons dans un premier temps donner les caractéristiques des différentes sources de production des rayons X et dans un deuxième temps décrire les différentes approches de diffraction des rayons X que nous avons utilisées.

### II.2. Caractéristiques d'un faisceau de rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques de longueur d'onde de l'ordre de l'Angström [1] capables de sonder la matière sans toutefois la détériorer. En fonction de la qualité du faisceau de rayons X, plusieurs informations peuvent être accessibles sur l'échantillon sondé avec une plus ou moins une grande résolution.

Les paragraphes suivants vont nous donner un ensemble d'éléments permettant de justifier le choix des sources synchrotrons pour notre étude au lieu des sources de laboratoire.

Les grandeurs physiques qui permettent d'évaluer la qualité d'un faisceau de rayons X sont notamment la brillance et la cohérence. Ces grandeurs dépendent de la section, la divergence, la largeur spectral et le flux du faisceau de rayons X.

## II.2.1. Brillance

La brillance est le nombre de photons émis ( $N$ ) par seconde (flux photonique) par unité d'aire apparente de la source, dans un angle solide unité, dans une bande spectrale (*bandwidth* :  $bw$ ) relative donnée (en valeurs efficaces). Elle s'exprime en  $\text{ph.}(\text{s} \cdot \text{mm}^2 \cdot \text{mrad}^2 \cdot 0.1\%bw)^{-1}$  et est souvent notée  $ub$  (unité de brillance) (Figure 31a). Pour des sources pulsées, on utilise la brillance crête qui permet de comparer les sources entre elles (figure 31b).

On définit donc la brillance par l'équation :

$$B = \frac{dN}{dA d\Omega dt d\lambda/\lambda} \quad (18)$$

De l'équation 18, on définit l'émittance apparente  $\varepsilon$  d'une source de rayons X dans une direction donnée comme le produit de la section de la source faisceau  $dA$  par son angle solide de divergence  $d\Omega$  :

$$\varepsilon = dA d\Omega = \varepsilon_x \varepsilon_z \quad (19)$$

où  $\varepsilon_x$  et  $\varepsilon_z$  sont des émittances transverses du faisceau de rayons X.

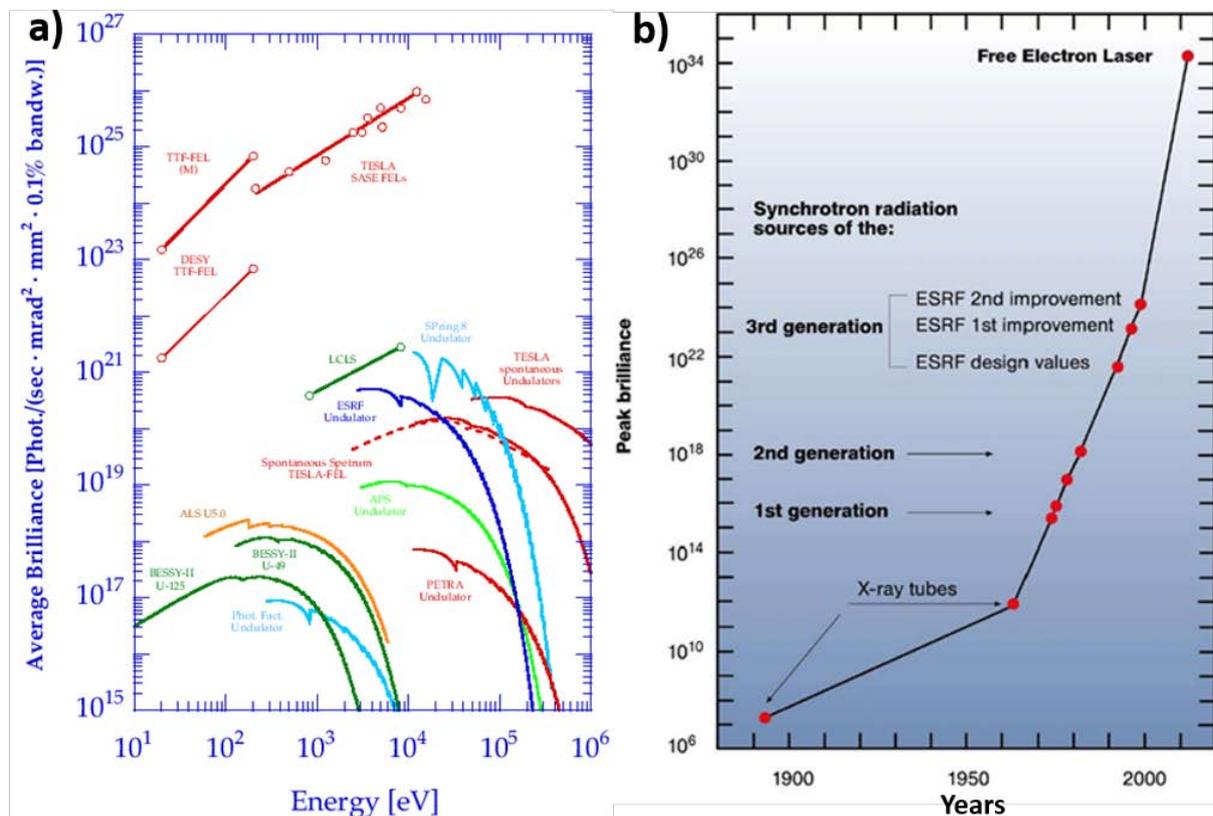


Figure 31 : a) brillance moyenne et b) brillance crête des sources de rayons X [2]

Ainsi une faible émittance de la source entraîne une haute brillance. Cependant la taille d'un faisceau ne pouvant être diminuée indéfiniment sans qu'il ne commence à diffracter, l'émittance a une valeur limite inférieure à  $\varepsilon_x \geq \varepsilon_D = \lambda/4\pi$  [2].

La figure 31 représente la brillance moyenne des synchrotrons de 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> générations (figure 31a) et l'évolution de la brillance de ces sources au fil des années depuis l'ère des tubes de

Coolidge aux sources synchrotron de 4<sup>e</sup> génération ou les lasers à électrons libres (X-FEL) (figure 31b). De cette figure, il en ressort que les sources basées sur l'émission de rayonnement synchrotron par des particules relativistes (figure 31a) ont une très haute brillance de l'ordre de  $10^{22}$  *ub* et celle des lasers à électrons libres est encore plus élevée, de l'ordre de  $10^{26}$  *ub*, très supérieure à celle d'un tube de laboratoire qui est autour de  $10^{13}$  *ub* au plus (figure 31b).

Les sources ayant une brillance élevée ne sont pas forcément les mieux adaptées. En effet, une source peut avoir une forte brillance mais être de trop petite section pour l'analyse prévue. Les mesures sur échantillons polycristallins requièrent en effet souvent des faisceaux de "grande" section afin d'obtenir une mesure statistiquement représentative de la microstructure concernée. On est amené à utiliser des optiques afin de focaliser le faisceau de photons. Ainsi le choix d'optiques adéquats est un critère important pour l'obtention d'un faisceau de photons cohérents.

## II.2.2. Cohérence

La notion de cohérence à proprement parler n'a pas été particulièrement utilisée pour nos études mais nous l'introduisons ici pour compléter les notions sur les caractéristiques d'une source de rayons X et pour avoir une comparaison par rapport aux sources de laboratoire au paragraphe II.3. (Pour plus d'informations se référer aux références citées).

On parle de cohérence d'un faisceau de rayons X lorsque les ondes produites ont la même phase. Un faisceau de rayons X cohérent est caractérisé à la fois par une cohérence longitudinale en fonction du temps et une cohérence transversale en fonction de l'espace. Il est important de signaler que le faisceau de rayons X produit par la source est en général polychromatique et divergent et que c'est l'ensemble des optiques qui donnent la cohérence au faisceau des rayons X.

La cohérence longitudinale est caractérisée par : la longueur de cohérence longitudinale notée  $\xi_l$  ou le temps de cohérence  $\tau_l$ . La longueur de cohérence longitudinale est la longueur sur laquelle l'onde est considérée comme étant en désaccord de phase en raison de  $\Delta\lambda$ . Elle est reliée à la largeur spectrale du faisceau par la relation :

$$\xi_l = \frac{\bar{\lambda}^2}{\Delta\lambda} \quad (20)$$

où  $\bar{\lambda}$  est la longueur d'onde moyenne du faisceau de rayons X et  $\Delta\lambda/\bar{\lambda}$  la largeur spectrale [2].

La cohérence transversale comme la cohérence longitudinale est caractérisée par une longueur de cohérence  $\xi_t$  qui dépend de la taille de la source  $\sigma$ , de la distance de propagation  $D$  de l'onde par rapport à la source et du vecteur d'onde  $k$  dans la direction  $x$ . Cela se traduit par la relation :

$$\xi_t = \frac{kD}{\sigma}. \quad (21)$$

Ainsi la longueur de cohérence transverse  $\xi_t$  est d'autant plus grande que la source est petite et qu'on la regarde de loin. Une petite source incohérente peut donc, par simple propagation, développer une cohérence spatiale partielle : c'est le cas des sources synchrotrons de 3<sup>e</sup> génération.  $\xi_t$  est interprétée comme la partie du faisceau qui peut être considérée comme onde plane [2]. Il est important de noter que l'équation (21) est obtenue en prenant l'hypothèse que la source est isotrope et donc que la distribution d'intensité dans l'espace est gaussienne.

Cette approximation correspond bel et bien aux sources de rayons X existante. Si le faisceau est suffisamment monochromatique, la longueur de cohérence transverse se mesure par l'expérience des trous d'Young [2].

L'effet de la cohérence sur un diagramme de diffraction est beaucoup plus complexe à cause de l'aspect tridimensionnel du problème (provenant des cristaux). Cependant, il apparait qualitativement de manière générale, grâce à la construction d'Ewald, que l'effet d'une mauvaise cohérence transversale est d'élargir les nœuds du réseau réciproque dans la direction transverse au faisceau alors que la cohérence longitudinale l'élargit radialement [2].

### **II.3. Les sources de rayons X**

Les sources de rayons X peuvent affecter le résultat de la mesure par diffraction des rayons X, par exemple élargir les nœuds du réseau réciproque et c'est d'ailleurs pourquoi plusieurs réglages optiques et géométriques doivent être effectués avant toute expérience de diffraction. Il existe principalement deux types de sources des rayons X :

- les sources de laboratoire, qui sont le plus souvent des dispositifs type tube à rayons X ;
- les sources basées sur l'émission de rayonnement synchrotron par des particules relativistes.

#### **II.3.1. Les sources de laboratoire**

Les sources de laboratoire sont des tubes cathodiques en tungstène qui émettent des électrons par chauffage.

La production des rayons X à l'aide de ces tubes repose sur l'émission de rayonnement de désexcitation lors d'une transition électronique d'un niveau d'énergie vers un autre. Les électrons émis par chauffage thermoïonique de la cathode en tungstène sont accélérés vers une anode métallique en appliquant une tension électrique de quelques dizaines de kilovolts entre le filament en tungstène et l'anode. Celle-ci peut être constituée de différents métaux de transition : Co, Cu, Ga, Mo ou Ag... Au sein de l'IRCER, l'anode utilisée est en cuivre. La figure 32a illustre le principe de production des rayons X dans un tube. Une fois l'impact des électrons sur l'anode en cuivre, le dispositif étant dans une enceinte en verre, il y a émission des rayons X divergents qui sortent par une fenêtre en béryllium (figure 32a).

L'interaction avec l'anode de cuivre a deux conséquences : l'émission d'un rayonnement de freinage (Bremstrahlung) blanc et l'émission de raies de fluorescence émises par désexcitation des atomes excités par les électrons (figure 32b). Ces raies sont généralement des raies K et dans le cas du cuivre c'est un doublet  $K_{\alpha 1}$ -  $K_{\alpha 2}$  et  $K_{\beta 1}$ -  $K_{\beta 2}$  provenant des électrons des niveaux L3 et L2 tombant sur la couche K, séparés de quelques dizaines d'eV. Les raies elles-mêmes ont des largeurs naturelles de l'ordre de l'eV, dues au temps de vie des niveaux électroniques L. La longueur de cohérence longitudinale correspondante est de l'ordre de 0,2  $\mu\text{m}$  [2].

Les longueurs de cohérence transverses dépendent de la taille de la source, et donc de la taille du faisceau d'électrons heurtant l'anode. Diminuer cette taille pour avoir une haute cohérence transverse est cependant difficile à cause de l'échauffement local que cela induit dans l'anode. Les meilleurs tubes scellés microfoyers actuels permettent d'obtenir des flux de l'ordre de  $5 \times 10^8$  ph/s (énergie de l'ordre de 10 keV) avec des tailles de source de l'ordre de 70  $\mu\text{m}$ . L'image typique d'un tube cathodique est donnée à la figure 32c.

Avec des dispositifs optiques appropriés, les brillances obtenues actuellement en laboratoire sont de l'ordre de  $10^{11}$  *ub* à 9,3 keV et ne donnent qu'à peu près 300 photons cohérents par seconde, ce qui n'est pas encore suffisant pour des mesures en faisceau cohérent [2].

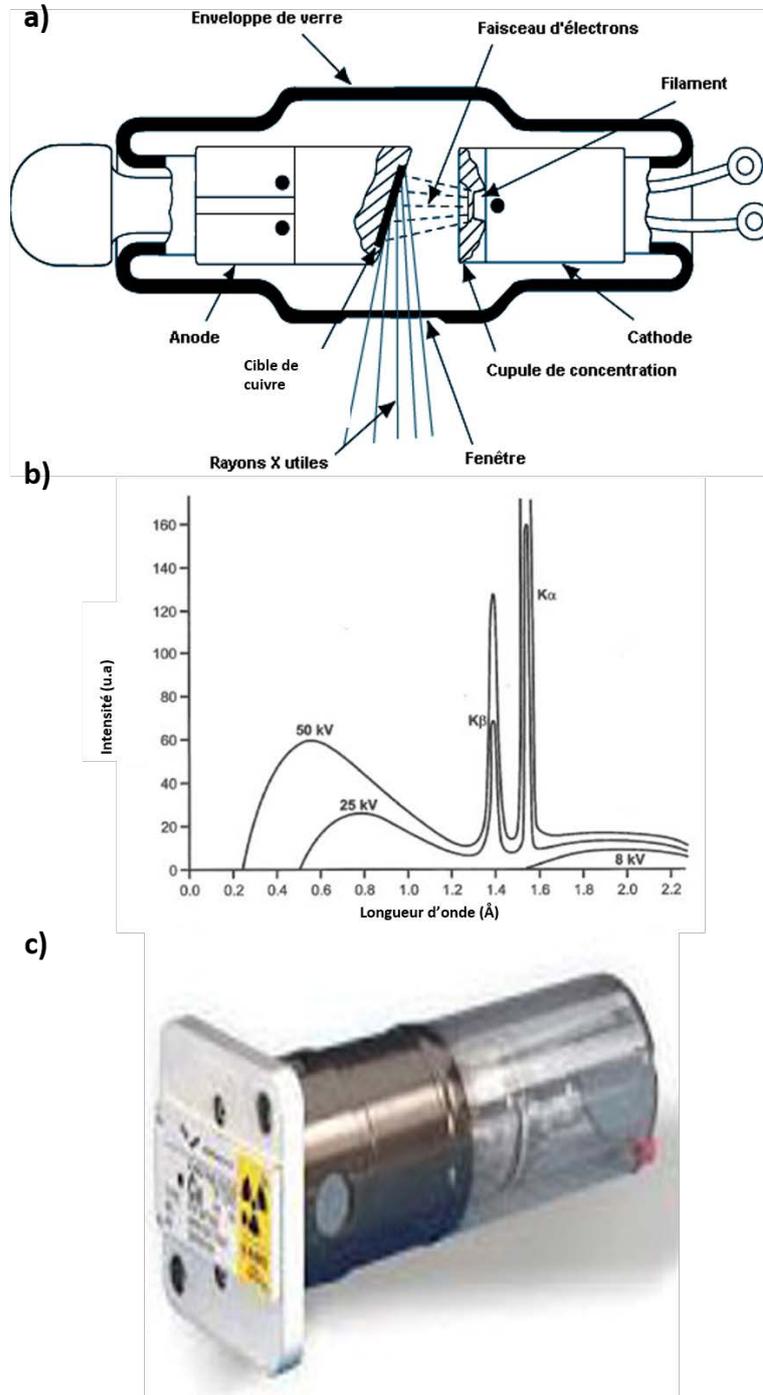


Figure 32 : a) schéma de principe [3], b) raies caractéristiques en fonction de la tension appliquée [1], c) photographie d'un tube à rayons X.

### II.3.2. Le rayonnement synchrotron

Le rayonnement synchrotron est produit par accélération de particules chargées (de faible masse au repos *i.e.* des électrons ou des positrons). Cela conduit à un faisceau de rayons X extrêmement intense dans une large gamme d'énergie ayant une haute collimation verticale.

Le principe est basé sur la déviation de la trajectoire des particules chargées sous l'effet d'un champ magnétique perpendiculaire (figure 33a). Les sources de rayonnement synchrotron sont des machines où les électrons ou les positrons sont accélérés à une vitesse proche de celle de la lumière et circulent dans des tubes à vide ultra élevé appelé anneau de stockage et dont la trajectoire est accélérée par des aimants (figure 33b).

Toute particule chargée en mouvement émet un rayonnement électromagnétique. Lorsque la particule se déplace à une vitesse proche de celle de la lumière ( $\beta = \frac{v}{c} \approx 0,9$ ), l'intensité du rayonnement devient importante dans la direction du mouvement de la particule (figure 33c). Les synchrotrons permettent essentiellement de fabriquer des particules rapides soumises à des champs d'accélération intense. L'émission du rayonnement X étant de courte durée, il est ainsi nécessaire de faire circuler les particules sur une trajectoire fermée afin de récolter le rayonnement émis en un point de cette trajectoire à chaque passage des particules chargées. La déviation de la trajectoire des particules est effectuée par un champ magnétique perpendiculaire produisant ainsi une accélération centripète  $\gamma = v^2/R$  où  $v$  est la vitesse de la particule chargée et  $R$  est le rayon de courbure local. En fonction de l'énergie d'accélération des particules chargées, on a deux catégories de synchrotron : ceux privilégiant les très hautes énergies (on parle de rayons X durs, photons d'énergie dans la gamme 1-100keV) et d'autres privilégiant des énergies plus basses 10-1000 eV (on parle de rayons X mous) [4].

Les synchrotrons sont des « grands instruments scientifiques », par exemple, la circonférence de l'ESRF est de 844,4 m [2] (figure 33d). L'architecture usuelle d'un synchrotron est telle que les électrons (ou positrons) sont tout d'abord produits et amenés à plusieurs centaines de keV dans un accélérateur linéaire appelé LINAC (figure 33b) puis ce flux de particules est injecté dans un premier anneau appelé BOOSTER pour le porter à l'énergie voulue, de l'ordre de quelques GeV [4]. Le flux de particules est alors injecté dans l'anneau de stockage (figure 33b). La durée de vie des électrons du faisceau est de l'ordre de plusieurs heures, à condition évidemment de travailler sous un vide poussé. L'anneau est un long tube en forme de tore sous ultravide ( $p \sim 10^{-10}$  torr). Le flux de particules est constitué de paquets d'électrons injectés à intervalles réguliers (quelques dizaines de ns) [4].

L'anneau de stockage est constitué d'une succession d'aimants de courbure qui courbent la trajectoire des particules qui émettent alors du rayonnement et de portions droite sous champ magnétique pour maintenir la vitesse des particules. Au sein de cette portion droite, des éléments d'insertion tels que les onduleurs permettent d'obtenir des faisceaux de rayons X très intenses. Un schéma d'un aimant de courbure et d'un onduleur est donné à la figure 33b [4].

Un onduleur est un arrangement périodique d'aimants courts de polarité alternée donnant une trajectoire sinusoïdale aux électrons et permettant ainsi d'avoir un cône de lumière émise à chaque demi-période d'ouverture angulaire  $1/\gamma$  ( $\gamma = 1/\sqrt{1 - v^2/c^2}$  est le facteur d'accroissement de la masse de l'électron due à sa vitesse relativiste  $v$ , par rapport à sa masse inerte au repos  $m_0$ ), augmentant ainsi fortement l'intensité du faisceau de rayons X. La lumière

émission a une polarisation électrique linéaire perpendiculaire au plan de la trajectoire des électrons (figure 33c) [4].

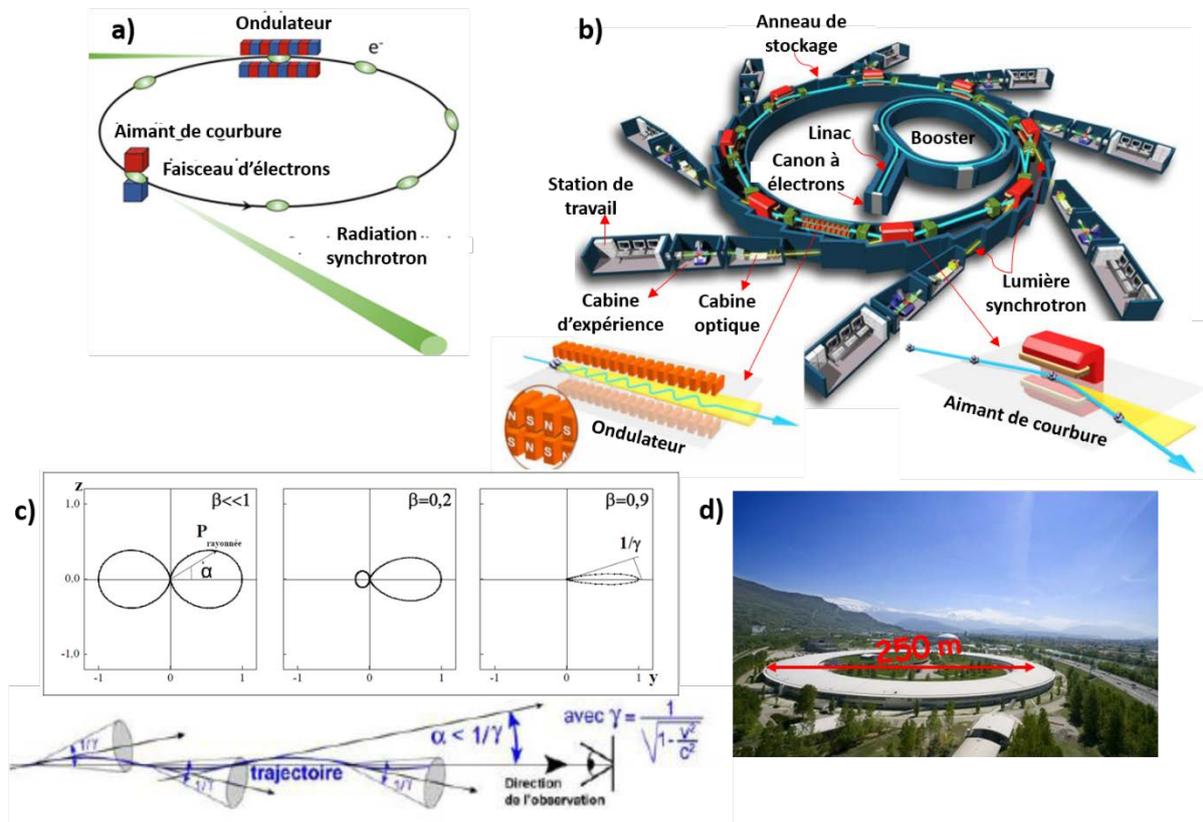


Figure 33 : a) principe d'un synchrotron, b) architecture d'un synchrotron [4], c) énergie rayonnée par une particule chargée en fonction de sa vitesse,  $\alpha$  désigne l'ouverture verticale du rayonnement et  $\beta$  le rapport de la vitesse de la particule par rapport à celle de la lumière. Lorsque la vitesse de la particule tend vers la vitesse de la lumière, le cône de lumière devient très dirigé et très fin, avec une ouverture angulaire  $\alpha$  du faisceau de rayons X proche de  $1/\gamma$  [4], d) Photographie du synchrotron ESRF à Grenoble [4].

Finalement, le rayonnement X produit est un rayonnement blanc très intense et incohérent car les électrons disposés aléatoirement dans le paquet émettent tous de manière incohérente [2]. Chaque électron émet un rayonnement spontané et comme la durée des impulsions émises par un seul électron est négligeable devant la durée du paquet, l'impulsion de la lumière émise a la durée du paquet [2]. La largeur en fréquence des harmoniques étant trop importante pour des utilisations directes en diffraction, on utilise un système optique constitué de miroirs et de monochromateurs. Les longueurs de cohérence longitudinale sont donc définies par ces systèmes optiques.

La maîtrise de la trajectoire du faisceau de rayons X polychromatique divergent consiste à utiliser des miroirs de réflexion totale, d'angle de réflexion inférieur au degré. Sur la trajectoire du faisceau, un monochromateur, constitué par exemple de cristaux de Si (111) est également inséré. En effet, selon la loi de Bragg, il suffira de faire varier l'angle d'incidence  $\theta$  pour faire varier la longueur d'onde du faisceau diffracté, selon ce que l'on veut, les autres longueurs d'onde n'étant pas diffractées. On peut par exemple choisir une longueur d'onde proche d'un seuil d'absorption caractéristique d'un élément chimique donné [1,2,4].

Sur les lignes de diffraction, on utilise généralement un monochromateur à double cristal Si(111) qui donne une résolution en énergie de l'ordre de  $10^{-4}$  (par exemple  $2 \times 10^{-4}$  entre 5 et 40 keV sur la ligne BM02 à l'ESRF) [5].

Les miroirs peuvent être courbés afin de focaliser le faisceau de rayons X (figure 34) sur l'échantillon qui se situe quelques dizaines de mètres en aval, dans la cabine expérimentale.

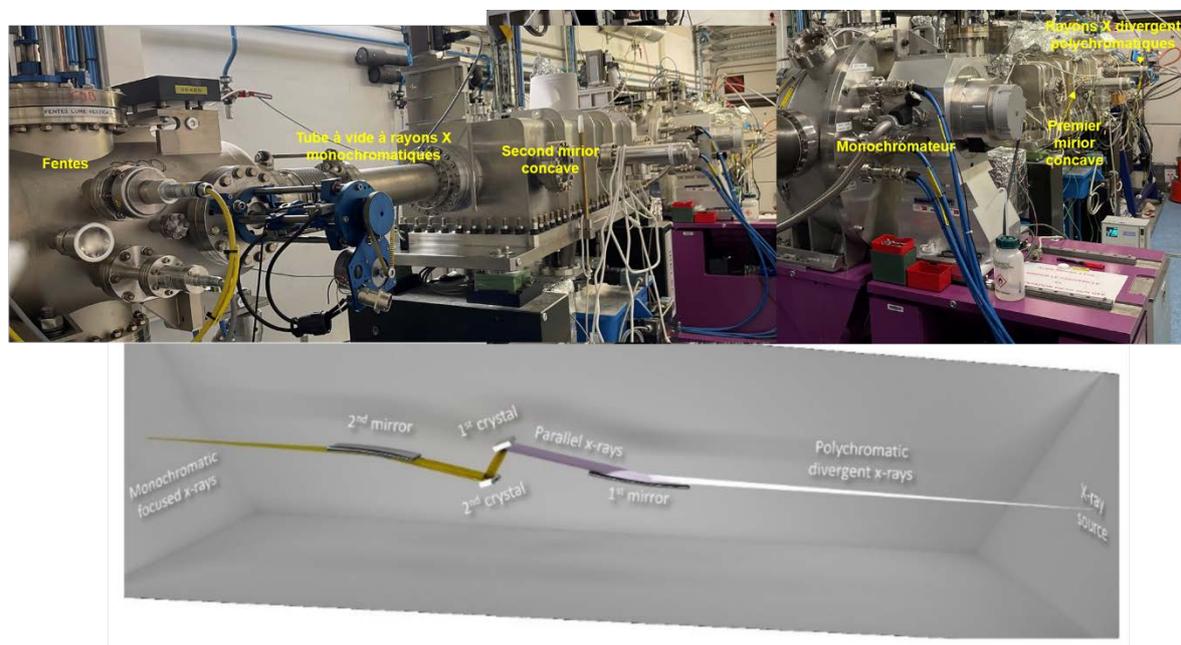


Figure 34 : ligne optique située avant le banc de l'expérience de la ligne BM02 à l'ESRF à Grenoble et schéma descriptif du principe de la ligne optique de cette même ligne [5]

Dans l'anneau de stockage de 6 GeV de l'ESRF à Grenoble, les électrons se déplacent à une vitesse de  $0,9999999964 c$  [1]. La circonférence de l'anneau à l'ESRF est de 844,4 m, de sorte que chaque électron fait un tour en  $2,82 \mu s$ , ou 355036 tours par seconde, correspondant à un courant de  $5,688 \times 10^{-14} A$ . Avec  $3,516 \times 10^{12}$  électrons stockés dans l'anneau à l'ESRF, le courant nominal de 200 mA est atteint [1].

#### II.4. Principe de la diffraction des rayons X

De manière générale, la diffraction des rayons X permet de déterminer la structure atomique et la microstructure de la matière (cristal ou polycristal). Ceci est possible car la longueur d'onde des rayons X est voisine des distances interatomiques, *i.e.* de l'ordre de l'Angström. La loi qui permet d'expliquer le phénomène d'interférence (élastique) dans le cristal est appelée loi de Bragg, proposée en 1912 par W. L. Bragg [6]. Cette loi repose sur la propriété de périodicité du cristal et la propriété d'onde plane des rayons X. Ainsi en considérant l'approximation en champ lointain [1] (approximation de Fraunhofer) *i.e.* qui considère que la distance entre la source de rayons X et l'échantillon, et celle entre l'échantillon et le détecteur sont très grandes devant la longueur d'onde, il est possible de considérer les rayons X comme une onde plane [1].

#### Loi de Bragg

La différence de marche entre deux faisceaux réfléchis par des plans consécutifs est en interférence constructive si elle est égale à un entier  $p$  de la longueur d'onde  $\lambda$  (figure 35a).

Cette loi se traduit par la relation :

$$2d_{hkl}\sin(\theta) = p\lambda \quad (22)$$

où  $p$  est un nombre entier représentant l'ordre de la diffraction,  $d$  est la distance interréticulaire entre les plans de la famille d'indices  $(hkl)$  et  $2\theta$  l'angle de Bragg, l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté.

L'équation (22) montre comment à partir de la mesure des angles de diffraction, on peut déterminer les distances interréticulaires caractéristiques d'un cristal donné. On peut remarquer que si l'on considère une famille de plans d'indices de Muller définis  $(hkl)$ , pour une longueur d'onde fixée, l'angle de diffraction (angle de Bragg) est fixé et on observera donc une onde diffractée par cette famille de plans si et seulement si celle-ci présente avec le faisceau incident un angle égal à  $\theta$ . Il apparaît donc un pic de diffraction à chaque angle de diffraction  $2\theta$  (figure 35c : pic violet). La largeur de ce pic dépend de l'élargissement dû à l'appareil de mesure et des défauts cristallins.

De l'équation de Bragg, nous pouvons établir la limite de diffraction d'un faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$ . En effet il y a diffraction si :

$$\frac{p\lambda}{2d} \leq 1 \Rightarrow d \geq \frac{\lambda}{2}. \quad (23)$$

En appliquant une sollicitation externe, comme par exemple, un changement de température ou une contrainte mécanique, il y a modification de la distance interréticulaire (figure 35b) qui passe de  $d_{hkl}$  à  $d'_{hkl}$ . Cette variation induit la variation de la position du pic de diffraction *i.e.* de l'angle de diffraction  $2\theta$  qui peut devenir soit supérieure (figure 35c, pic bleu), soit inférieure (figure 35c, pic vert).

### Espace réciproque

L'espace réciproque est un espace dont les vecteurs de base sont généralement notés  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$ ,  $\vec{c}^*$  et d'angles entre vecteurs  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$ ,  $\gamma^*$  liés au cristal tel que :

$$\vec{a} \cdot \vec{b}^* = \vec{a} \cdot \vec{c}^* = \vec{b} \cdot \vec{c}^* = \vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = 0 \quad (24)$$

$$\vec{a} \cdot \vec{a}^* = \vec{b} \cdot \vec{b}^* = \vec{c} \cdot \vec{c}^* = 1$$

où  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  sont les vecteurs de base de la maille cristalline dans l'espace direct.

Cet espace réciproque est utilisé pour décrire la diffraction par des cristaux. Un nœud noté  $hkl$  ( $h, k, l \in \mathbb{Z}$ ) dans l'espace réciproque décrit un vecteur orthogonal à la famille de plans d'indices  $(hkl)$ , et la norme de ce vecteur est l'inverse de la distance interréticulaire  $d_{hkl}$ .

### Relation entre loi de Bragg et espace réciproque

Tout vecteur quelconque de l'espace réciproque est noté :

$$\vec{s}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (25)$$

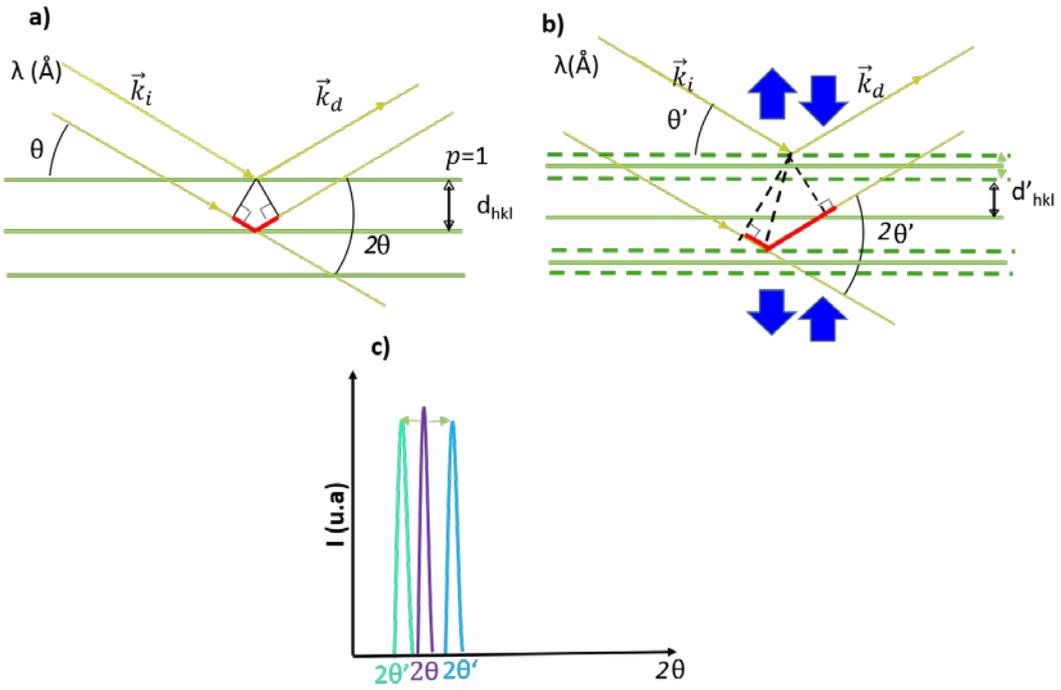


Figure 35 : schéma de principe de la loi de Bragg : a) loi de Bragg, b) application d'une sollicitation en température ou en pression par exemple, c) illustration d'un déplacement du pic de Bragg avec un chargement extérieur.

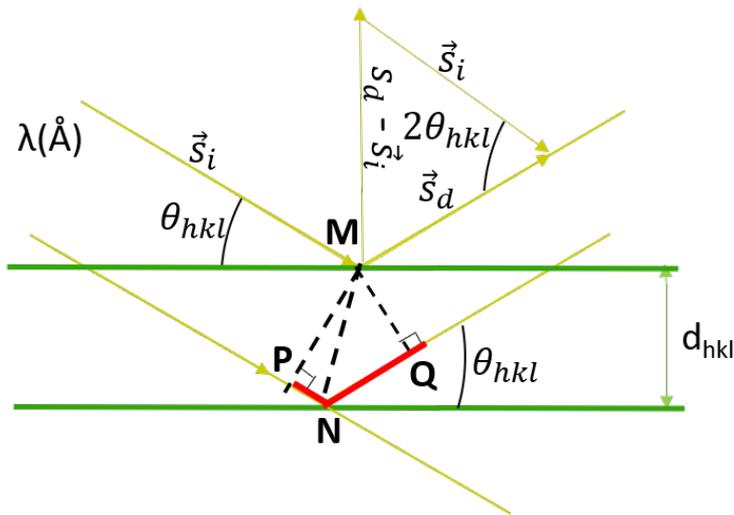


Figure 36 : schéma illustratif de la relation entre la loi de Bragg et le réseau réciproque.

Tout faisceau incident de rayons X avec une direction de propagation  $\vec{s}_i$  de longueur d'onde  $\lambda$  peut être diffracté par un cristal et prendre une nouvelle direction définie par le vecteur  $\vec{s}_d$  différente de la précédente mais de même longueur d'onde  $\lambda$  (diffusion élastique) (figure 36).

Le vecteur de diffraction est défini par :

$$\vec{s} = \vec{s}_d - \vec{s}_i. \tag{26}$$

Ce vecteur est toujours perpendiculaire au plan qui diffracte et son module est donné par la relation :

$$\frac{s}{s_d} = 2\sin(\theta). \quad (27)$$

En comparant avec l'équation 5, on obtient :

$$\frac{n\lambda}{d_{hkl}} = \frac{s}{s_d}. \quad (28)$$

En introduisant le module de  $\vec{s}_d$  qui vaut  $1/\lambda$ , nous obtenons la relation de Bragg à partir de la norme du vecteur de diffusion  $\vec{s}$  :

$$s = \frac{n}{d}. \quad (29)$$

Ainsi la norme de  $\vec{s}$  est un nombre entier de l'inverse de la distance interréticulaire  $1/d$ , qui peut être noté  $\vec{d}^*$  et est perpendiculaire aux plans diffractants.

Le vecteur réciproque  $\vec{s}$  est ainsi déterminé dans l'espace réciproque par la relation :

$$\vec{s} = n\vec{d}^*. \quad (30)$$

Donc  $\vec{s}$  et  $\vec{d}^*$  appartiennent à l'espace réciproque et sont donc fonction des indices de Muller  $hkl$ . On pourra les noter respectivement  $\vec{s}_{hkl}$  et  $\vec{d}_{hkl}^*$

Ainsi on a la relation entre la loi de Bragg et le vecteur de diffusion dans l'espace réciproque :

$$|s| = |\vec{s}_d - \vec{s}_i| = \frac{2\sin(\theta)}{\lambda} = \frac{1}{d}, \text{ pour } n = 1 \quad (31)$$

ce qui permet de définir le vecteur physique de transfert d'impulsion  $\vec{Q}$ , par la relation :

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi\sin(\theta)}{\lambda} = \frac{2\pi}{d}. \quad (32)$$

Les diagrammes de diffraction dans tout le manuscrit seront représentés en fonction du module de ce vecteur  $\vec{Q}$ . Ce vecteur diffère du vecteur de diffraction  $\vec{s}$  par un facteur  $2\pi$  [1].

### Construction d'Ewald

L'équation de Bragg montre qu'il y a diffraction quand le vecteur de diffraction est égal à un vecteur de l'espace réciproque. Ewald a proposé une représentation géométrique dans l'espace réciproque. La sphère d'Ewald est définie comme une sphère centrée en O, origine des vecteurs d'onde directs et diffractés et de rayon  $1/\lambda$  (figure 37a). Les vecteurs  $\vec{K}_i$  et  $\vec{K}_d$  sont colinéaires respectivement aux vecteurs  $\vec{s}_i$  et  $\vec{s}_d$ .

La condition d'Ewald peut s'exprimer de la façon suivante : pour qu'il y ait diffraction du n-ième ordre sur une famille de plan  $(hkl)$ , il faut que le n-ième nœud de la rangée  $[hkl]^*$  du réseau réciproque soit sur la sphère d'Ewald, le rayon diffracté correspondant passe alors par ce nœud [6].

Lorsque le cristal est dans une position quelconque, le nœud du réseau réciproque correspondant à une famille de plans donnée n'est pas sur la sphère d'Ewald ; de plus, dans

le cas général il est possible qu'aucun nœud ne soit sur cette sphère, il n'y a alors aucun faisceau diffracté.

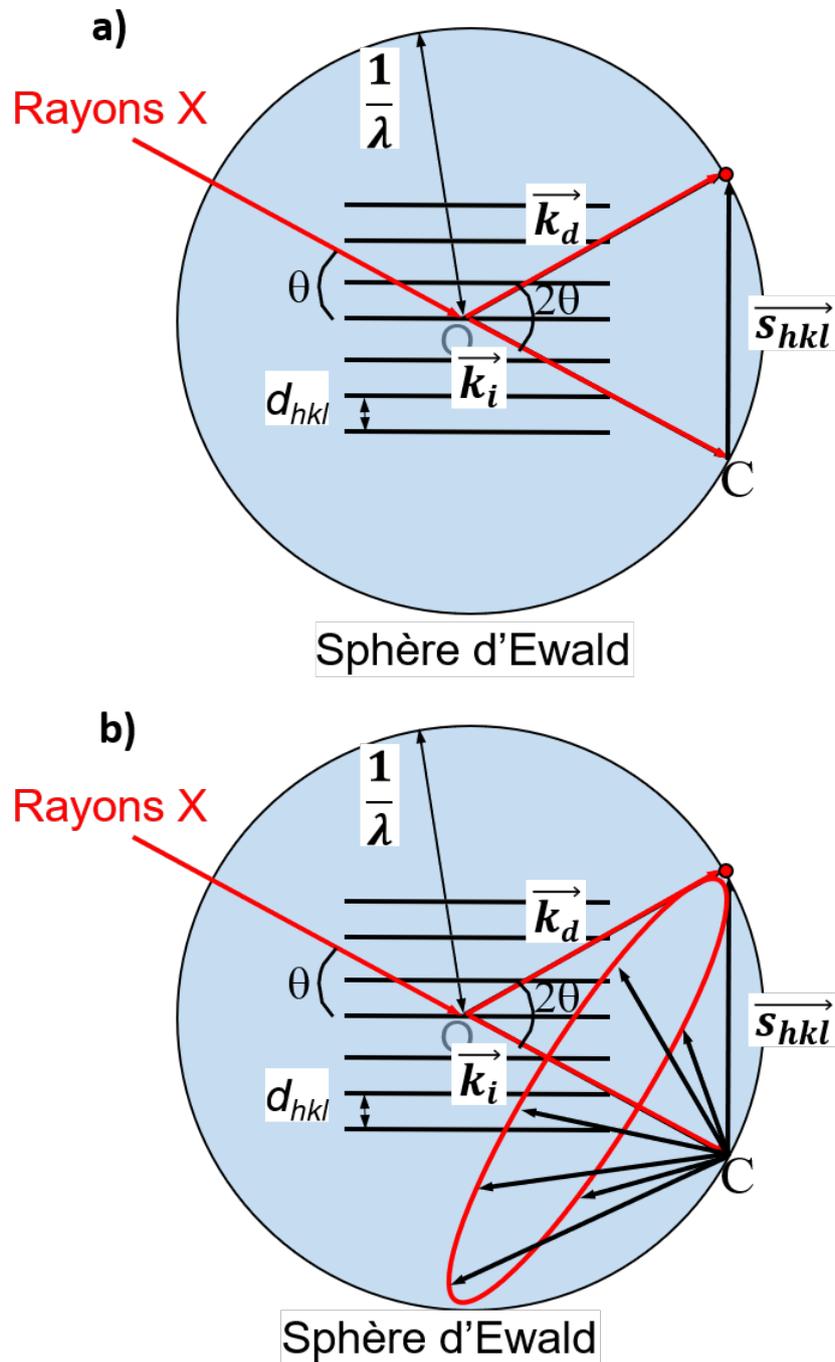


Figure 37 : sphère d'Ewald et a) diffraction par un monocristal, b) diffraction par un polycristal et cône de diffraction.

La loi de Bragg et la construction d'Ewald ont été établies dans le cas de la diffraction par un monocristal d'un faisceau de rayons X monochromatique.

Considérons maintenant un échantillon polycristallin irradié par un faisceau monochromatique de rayons X. Cet échantillon contient un nombre élevé de cristaux et si ces cristaux ont une orientation aléatoire, pour chaque famille de plans ( $hkl$ ), un grand nombre de cristaux se trouvent en position de Bragg et donc diffractent. Comme nous l'avons vu, les faisceaux diffractés font un angle égal à  $2\theta$  avec la direction du faisceau incident. Le lieu de tous les faisceaux diffractés par l'ensemble des cristaux en position de Bragg est donc un cône de demi-angle au sommet  $2\theta$  (figure 37b). On obtient donc, si l'on considère la diffraction par plusieurs familles de plans, un ensemble de cônes de diffraction comme dans la figure 37b ayant leur sommet commun appelés cônes de Debye-Scherrer. La totalité de ses cônes devraient être observables si on disposait d'un détecteur à rayons X sphérique large, ce qui n'est pas le cas. De nos jours, les détecteurs les plus utilisés sont des détecteurs 2D qui permettent de mesurer une partie des cônes de Debye-Scherrer (cercle en rouge sur la figure 37b). Si l'échantillon polycristallin est composé d'un très grand nombre de petits cristaux d'orientation aléatoire, on observe une uniformité de l'intensité sur chaque cône de Debye-Scherrer et par intégration azimutal on obtient un diagramme monodimensionnel  $I = f(2\theta)$ .

Si l'échantillon contient un nombre trop faible de cristaux, ou si l'orientation des cristaux n'est pas aléatoire, la répartition d'intensité est discontinue sur les cônes de Debye-Scherrer et la statistique peu représentative de l'échantillon. C'est pourquoi l'échantillon est généralement soumis à une rotation continue pendant l'expérience pour augmenter la statistique.

## II.5. Montage Bragg-Brentano au laboratoire IRCER

Pour les expériences de diffraction des rayons X à l'IRCER, nous avons utilisé un montage de Bragg-Brentano  $\theta$ - $2\theta$  dont une photo est donnée à la figure 38. Dans ce montage, le tube de rayons X (source à anode de cuivre) est fixe, l'échantillon tourne autour d'un axe perpendiculaire à sa surface pendant la mesure (figure 38). Le détecteur linéaire, placé sur le bras  $2\theta$ , enregistre à tout instant les raies de diffraction. A la sortie du tube de rayons X, un monochromateur en germanium suivie d'une fente fixe d'ouverture angulaire de  $0,6^\circ$  est placé entre la source et l'échantillon. Le faisceau diffracté par l'échantillon traverse une autre fente de divergence fixe d'ouverture angulaire  $1^\circ$  avant d'être détecté par le détecteur. Le système de passage d'échantillon est automatisé et constitué d'un bras de translation et de rotation de l'échantillon capable de transporter le porte-échantillons (cylindre plat) du passeur d'échantillons jusqu'au centre du goniomètre.

Tous les diagrammes de diffraction en laboratoire ont été mesurés selon cette configuration en utilisant un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $1,5400598 \text{ \AA}$  (Cu) et en collectant le signal sur une plage angulaire en  $2\theta$  de  $15^\circ$  à  $100^\circ$  avec un pas de  $0,010525^\circ$  pendant 4 h. L'échantillon sur le porte-échantillons effectue une rotation continue autour de sa normale à une vitesse de 10 tr/s.

## II.6. Diffraction des rayons X monochromatiques sur la ligne BM02 à l'ESRF

### II.6.1. Description générale de la ligne

Un faisceau de rayons X polychromatique divergent est produit sur la ligne BM02 à l'ESRF lorsque les électrons traversent un aimant de courbure de 0,8 T. Ceci avec une divergence verticale de 0,2 mrad alors que la divergence horizontale effective est déterminée par la projection de la courbure de l'aimant et vaut 3 mrad [5].

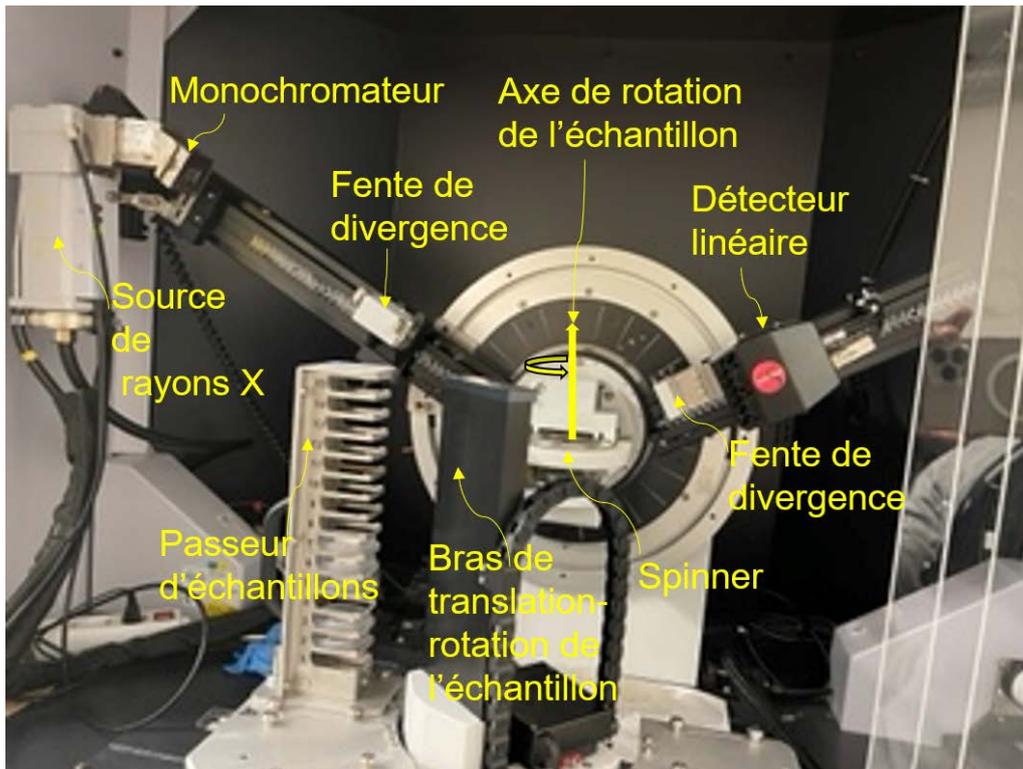


Figure 38 : diffractomètre du laboratoire IRCER (montage Bragg-Brentano).

Le premier élément optique de la ligne BM02 est un miroir refroidi à l'eau dont l'angle d'incidence est légèrement inférieur à l'angle critique de réflexion totale (figure 34) pour ne conserver que les longueurs d'onde  $\lambda$  et rejeter les harmoniques  $\lambda/3$  afin d'éviter le chevauchement des deux contributions. Ce miroir permet une réflexion verticale du faisceau polychromatique incident et peut être configuré (*i.e.* courbé) en fonction de l'énergie requise pour donner en sortie un faisceau réfléchi parallèle. Ce faisceau réfléchi va par la suite être monochromatisé à une énergie comprise entre 5 et 40 keV par un premier cristal de Si (111) refroidi à l'eau et placé en aval du premier miroir. Le faisceau monochromatisé obtenu du premier cristal va également diffracter sur un deuxième cristal Si (111) afin que le faisceau soit focalisé sagittalement et monochromatisé. Ce deuxième cristal de forme courbe est placé sur un système mécanique spécifique permettant un réglage précis de son inclinaison, de sa position et de sa courbure, ce qui conduit à une résolution spectrale de  $\Delta\lambda/\bar{\lambda} = 2 \times 10^{-4}$  [5]. Toutefois la forme curviligne du deuxième cristal entraîne une forte baisse de l'intensité due à l'effet de courbure longitudinale [7,8]. Ainsi le deuxième cristal est surveillé en permanence et ajusté à l'aide d'un système de suivi qui ajuste l'angle de Bragg du cristal pour maintenir l'intensité diffractée la plus élevée lors du balayage en énergie. Un ensemble de rotations et de translations du deuxième cristal délivre un faisceau de sortie fixe et focalisé, essentiel pour les analyses énergétiques (dont on veut utiliser plusieurs énergies), en maintenant le faisceau de rayons X au même endroit sur l'échantillon. Après le deuxième cristal, le faisceau monochromatique focalisé horizontalement est réfléchi par un deuxième miroir identique au premier. Cette réflexion, couplée avec une rotation du miroir autour d'un axe horizontal perpendiculaire à la direction du faisceau, met le faisceau sur son axe horizontal initial défini par la source. Sans utiliser d'autres lentilles ou miroirs de focalisation, cette configuration d'élément optique fournit un flux de  $10^{11}$  photons/s avec une taille de point focal de

100  $\mu\text{m}$   $\times$  90  $\mu\text{m}$  (HxV). Après le deuxième miroir, le faisceau traverse une paire de fentes avant d'entrer dans la cabane expérimentale. A l'entrée de cette cabane, un ensemble de deux miroirs Kirkpatrick-Baez Si (KB) peut être installé. Ces miroirs peuvent être déplacés dans ou hors du faisceau. En courbant les miroirs KB de manière elliptique, le premier miroir focalise le faisceau verticalement tandis que le second, de forme trapézoïdale, focalise le faisceau horizontalement. À 8 keV, le faisceau peut être focalisé jusqu'à 30  $\times$  30  $\mu\text{m}^2$  avec  $10^8$  photons/s. En plus de réduire la taille du faisceau sur l'échantillon, l'utilisation des miroirs KB filtre les vibrations du faisceau incident qui peuvent être induites par les éléments optiques amont ou les travaux externes se produisant pendant le temps de faisceau [5]. Après une paire de fentes et un ensemble de feuilles d'atténuation automatisées Al et Cu, le faisceau arrive à la position de l'échantillon. L'orientation de l'échantillon peut être pilotée par un diffractomètre à six cercles kappa [9].

### II.6.2. Le four QMAX

Le four QMAX, qui a été fabriqué par l'ingénieur S. Arnaud de la ligne, est monté sur la tête du goniomètre du diffractomètre de la ligne BM02 et permet de réaliser des mesures à hautes températures (figure 39a) jusqu'à 2000 K sous atmosphère contrôlée [9]. Il est adapté pour des expériences en géométrie de réflexion asymétrique ( $\pi$ ) pour des échantillons massifs de faible épaisseur ( $\sim 1\text{mm}$ ) ou pulvérulents. La tête du goniomètre sur lequel est monté le four QMAX comprend deux berceaux croisés et deux translations motorisés [5]. L'axe  $\omega$  permet de définir l'angle d'incidence du faisceau primaire sur la surface de l'échantillon, l'axe  $\varphi$  quant à lui est orthogonal à l'axe  $\omega$  et l'axe  $\chi$  est orthogonal aux deux axes précédents (schéma de positionnement de l'échantillon donné dans le chapitre 4).

Le chauffage des échantillons dans le four QMAX est assuré par une plaque de 80Pt-20Rh montée sur un support plat en céramique à base d'alumine  $\alpha$  conçu spécialement de manière à conserver son intégrité malgré l'expansion thermique hétérogène associée au gradient de température. La régulation de la température au sein du four est gérée par un contrôleur Nanodac d'Eurotherm Schneider Electric et fonctionne à l'aide d'un thermocouple Pt-10%Rh-Pt, positionné à environ 1 mm sous l'échantillon [9].

La manière dont les échantillons sont fixés sur le four QMAX dépend de leur nature. Dans le cas de la poudre, nous avons utilisé un porte-échantillon cylindrique taillé dans un monocristal d'alumine  $\alpha$  (saphir) (figure 39b). Dans le cas d'échantillons massifs, ils sont collés directement sur la résistance chauffante à l'aide d'une colle en zircone (figure 39c). Dans les deux cas, la température exacte de l'échantillon est déterminée à partir de la mesure de l'expansion thermique le long des axes  $\vec{a}$  et  $\vec{c}$  de l'alumine  $\alpha$ .

Enfin, à proximité de la résistance chauffante, un dispositif de refroidissement à eau courante composé de deux cylindres en cuivre coaxiaux permet de maintenir le corps en acier du four à la température ambiante. Par ailleurs, durant les mesures, l'échantillon est couvert par un dôme en béryllium qui est également refroidi de l'extérieur par de l'air comprimé et conservant la température du dôme inférieure à 75 °C, ceci permettant d'empêcher l'oxydation du béryllium quelle que soit la température de l'échantillon. La présence de ce dôme entraîne cependant parfois l'apparition de pics de diffraction du béryllium.



Figure 39 : : a) diffractomètre 6 cercles de la ligne synchrotron BM02 à l'ESRF, b) porte échantillon de poudre, b) four QMAX avec échantillon massif de zircon [9].

### II.6.3. Réglage du montage

Les différentes étapes de la mesure sont les suivantes.

#### 1) Alignement du faisceau

Avant l'expérience de diffraction, le choix de l'énergie des photons et la focalisation du faisceau passe par une série de réglages des optiques : réglage de l'angle d'incidence sur les miroirs, orientation des monochromateurs pour le choix de l'énergie voulue. La forme du faisceau de 20 keV utilisé pour les matériaux de titanate d'aluminium est donnée à la figure 40. On voit

qu'horizontalement le faisceau tend vers une forme gaussienne et vers une lorentzienne verticalement.

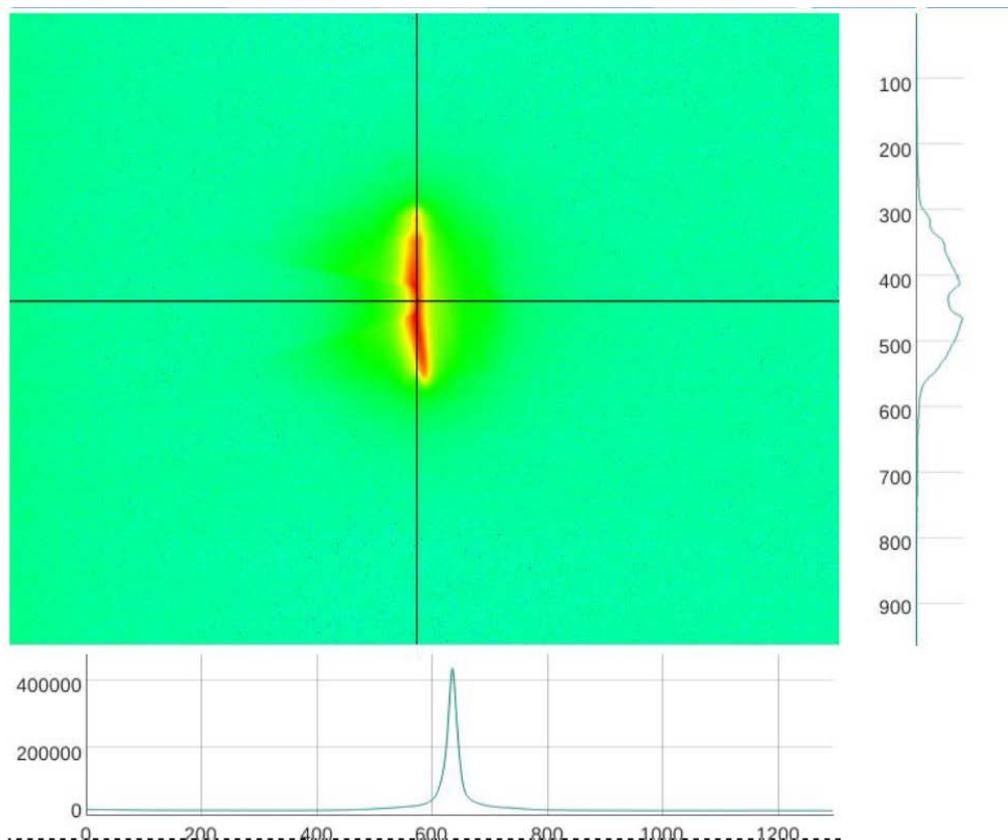


Figure 40 : distribution d'intensité du faisceau de rayons X lors de l'expérience de diffraction réalisée sur les matériaux de titanate d'aluminium.

## 2) Choix de la géométrie de mesure

Une fois l'énergie de la mesure déterminée, il faut choisir la position de l'échantillon par rapport au faisceau de rayons X (la position du faisceau étant fixe) et le détecteur, pour la géométrie en réflexion utilisée dans cette thèse. La distance échantillon-détecteur a une forte influence sur la résolution angulaire du montage.

## 3) Calibration du montage

La géométrie du montage étant connue, il faut déterminer la position de chaque pixel du détecteur par rapport à l'échantillon, ces pixels ayant une certaine dimension selon les détecteurs. Par exemple, le détecteur ImXPAD D5 Hybride de la ligne BM02 comprend 560×960 pixels de taille 130  $\mu\text{m}$  × 130  $\mu\text{m}$ . On utilise pour cela généralement une poudre de  $\text{LaB}_6$  (SRM 660) commercialisée par le National Institut of Standard and Technology (NIST) aux Etats Unis dont les paramètres de maille, et donc pour une énergie donnée, les angles de diffraction, sont parfaitement connus. La calibration du détecteur est donnée dans un fichier appelé PONI dans lequel est enregistré la distance détecteur-échantillon, la position du pixel correspondant à un faisceau d'incidence normale au détecteur, et les 3 angles de rotation du détecteur.

#### II.6.4. Mesures des diagrammes de diffraction

La première étape consiste à placer la surface de l'échantillon parallèle au faisceau incident afin d'éviter les incertitudes dues au positionnement de l'échantillon. La mesure étant en fonction de la température, le changement de la position de l'échantillon par rapport à l'axe vertical du diffractomètre entraînerait des déplacements des pics de diffraction. L'alignement de l'échantillon a été effectué via une procédure en plusieurs étapes :

Etape 1 : la position du faisceau incident est enregistrée directement sur le détecteur, placé dans le faisceau direct.

Etape 2 : On utilise la translation verticale ( $tsz$ ) de l'échantillon pour le positionner au travers du faisceau incident et on observe une décroissance de l'intensité du faisceau jusqu'à l'annulation totale.

Etape 3 : Enfin, on utilise les rotations de la tête goniométrique ( $\omega, \varphi, \chi$ ) (figure 39a) successivement de manière répétitive jusqu'à ce que la surface de l'échantillon soit parallèle au faisceau incident.

Après un positionnement convenable de l'échantillon par rapport aux axes du goniomètre, les composantes  $\vec{q}_x, \vec{q}_y, \vec{q}_z$  du vecteur de diffraction sont respectivement colinéaires aux vecteurs unitaires qui portent les axes de rotation  $\chi, \omega, \varphi$ . En utilisant les étapes d'alignement décrites ci-dessus, l'échantillon (poudre ou massif de dimension  $1 \times 1 \text{ cm}^2 \times 1 \text{ mm}$ ) placé dans le four peut être soigneusement aligné avant les mesures de diffraction à n'importe quelle température par rapport à sa surface. L'orientation des plans de diffraction peut ensuite être réglée avec les rotations du goniomètre, avec une précision angulaire du millième de degré [9].

Ce dispositif motorisé de la ligne de lumière BM02 permet de résoudre le problème de déplacement de l'échantillon dû à l'expansion thermique. En effet, le déplacement en translation le long de  $\vec{q}_z$  des échantillons en raison de l'expansion thermique peut être entièrement compensé en utilisant la translation située sous la tête du goniomètre. Ainsi, quelle que soit la température, la surface de l'échantillon contient le point d'intersection des axes de rotation  $\omega, \varphi, \chi$  du goniomètre.

Comme décrit au paragraphe II.4, la diffraction par un échantillon de poudre ou massif polycristallin donne lieu sur un détecteur 2D à des portions de l'anneaux de Debye-Scherrer. En effectuant une transformation consistant à intégrer azimuthalement ces cercles on obtient des diagrammes de diffraction  $I = f(2\theta)$ . C'est cette opération qui a été effectuée grâce au logiciel pyFAI dans le cas des mesures sur les matériaux de titanate d'aluminium.

#### II.6.5. Stratégie employée pour la cartographie 3D d'un nœud du réseau réciproque

Le processus d'enregistrement d'une carte 3D de l'espace réciproque au voisinage d'un nœud du réseau réciproque est représenté à la figure 41. Sur le détecteur 2D, on mesure une section du nœud. Une tranche de l'espace réciproque est illustrée par la figure 41a. En tournant l'échantillon, différentes tranches intersectent la sphère d'Ewald et sont donc en condition de Bragg. En enregistrant chacune de ces tranches, on obtient un ensemble de cartographies 2D du nœud considéré (figure 41b). Chaque image est constituée de plusieurs milliers de pixels correspondant à des valeurs distinctes du vecteur  $\vec{Q}$  ce qui correspond à l'enregistrement d'énormes quantités de données (centaine de Go) qui peuvent être assemblées pour

constituer une carte 3D. Grâce à la puissance de calcul disponible sur la ligne, il est possible d'effectuer cette reconstruction en quelques minutes. La méthode de cartographie 3D dans l'espace réciproque s'applique dans la littérature aux monocristaux et donc appliquer cela à un polycristal est tout à fait nouveau.

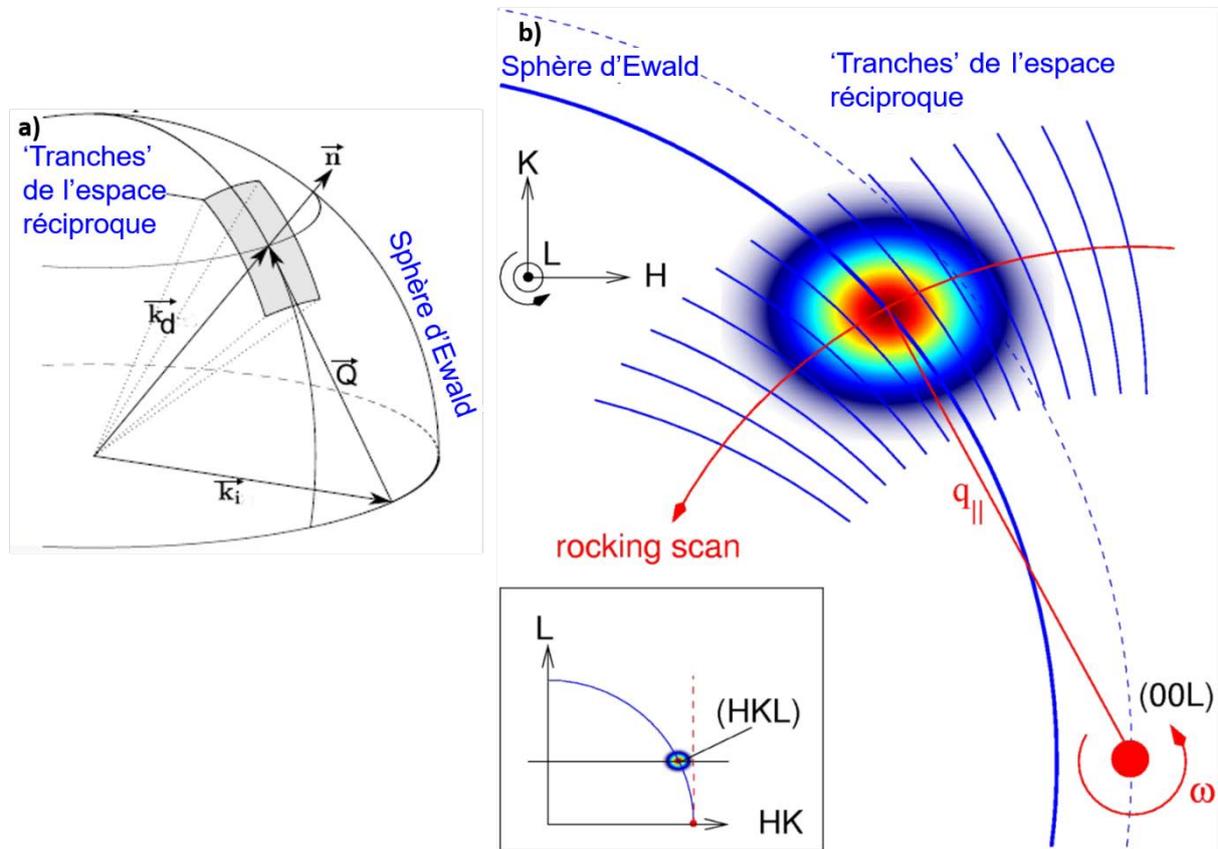


Figure 41 : cartographie 3D de l'espace réciproque : a) tranches de l'espace réciproque ; b) rocking-curve dans l'espace réciproque [10].

Cette stratégie de mesure a été implémentée par R. R. P. Purushottam Raj Purohit, post doc, sur les nœuds {111} dans la zircone pure dense dont les résultats seront présentés dans le chapitre 4.

### II.6.6. Conditions expérimentales utilisées

Dans le cas de la zircone, nous avons utilisé un faisceau d'énergie 17,5 keV (juste en dessous du seuil d'absorption du zirconium) de dimension verticale et horizontale  $300 \times 30 \mu\text{m}^2$  et dans le cas du titanate d'aluminium, un faisceau d'énergie 20 keV de dimension verticale et horizontale respectivement égales à  $360 \mu\text{m}$  et  $35 \mu\text{m}$ .

Pour la zircone, le choix de l'énergie a permis la mesure du nœud {111} qui est le nœud correspondant à la plus grande intensité, avec le détecteur positionné à  $\sim 80$  cm de l'échantillon. Dans ces conditions, la résolution dans le réseau réciproque est suffisante pour suivre l'évolution de ce nœud en fonction de la température au cours de la transition de phases

$q \approx m$  sans souci majeur. Ces mesures et les résultats associés sont présentés dans le chapitre 4.

## II.7. Diffraction des rayons X à haute résolution sur la ligne ID22 de l'ESRF

L'objectif des mesures sur la ligne de lumière ID22 était de déterminer l'évolution en fonction de la température des caractéristiques structurales (paramètres de maille, positions atomiques etc.) et microstructurales (taille des cristaux, microdéformation etc.) dans des échantillons pulvérulents considérés comme libres de contrainte et constitués des mêmes phases cristallines que les échantillons massifs dense à base de zircone pure ( $ZrO_2$ ) et de titanate d'aluminium (phase  $Al_2TiO_5-\beta$ ). L'intérêt majeur de l'utilisation de cette ligne de lumière est la très haute résolution angulaire.

La figure 42 montre une photographie du diffractomètre. Les échantillons pulvérulents sont placés à l'intérieur de capillaires. Le diffractomètre est équipé de 13 cristaux analyseurs situés entre l'échantillon et le détecteur. Ces cristaux de silicium diffractent les rayons X préalablement diffractés par l'échantillon uniquement lorsque le rayonnement diffracté les irradie selon l'angle d'incidence correspondant à l'angle de Bragg. Compte tenu de la sélectivité angulaire de ces cristaux, ce processus permet de définir de manière rigoureuse la direction sous laquelle le rayonnement diffracté doit se propager pour atteindre le détecteur. En balayant le cercle  $2\theta$  sur lequel les cristaux analyseurs et le détecteur sont montés, une gamme complète en angle  $2\theta$  est mesurée, et un diagramme de diffraction de haute résolution est obtenu. Les cristaux analyseurs sont extrêmement sélectifs et une grande fraction du rayonnement diffracté est rejetée. Même avec le flux d'intensité élevé d'un synchrotron, les mesures nécessitent des durées relativement élevées. Des développements récents ont été menés sur la ligne afin d'associer à cette configuration un détecteur bidimensionnel solide [11, 12] et dans ces conditions des diagrammes d'excellente qualité peuvent être obtenus en quelques dizaines de minutes.

Parce qu'un cristal analyseur définit l'angle de diffraction  $2\theta$  par sa propre orientation par rapport au faisceau incident, plusieurs aberrations, qui peuvent être dues à l'instrument comme dans le cas d'une simple fente de réception devant le détecteur ne se produisent pas. Dans ce type de diffractomètres utilisant des cristaux analyseurs, les angles de diffraction ne sont pas directement dépendant de la position de l'échantillon. Les mouvements de l'échantillon lors des changements de température n'entraînent donc pas de décalage angulaire  $2\theta$  [1]. Dans cette configuration, la largeur de la fonction d'appareil est de quelques millièmes de degré, faisant de cet appareil celui qui présente la meilleure résolution angulaire au monde.

Pour notre étude, nous avons utilisé un four à induction avec un suscepteur en graphite permettant d'atteindre une température de 1600 °C (figure 42). L'échantillon sous forme de poudre a été introduit de manière très délicate dans un capillaire en platine de diamètre 650  $\mu m$ , fixé avec une colle à base d'alumine sur un tube en alumine  $\alpha$  ou en magnésie résistant à de très hautes températures. Néanmoins, nous avons constaté que la tige en MgO se courbait après avoir été portée à 1600 °C pouvant causer des aberrations de mesure. L'ensemble est monté sur un support rotatif (figure 42). Durant la mesure en température, la partie du support en alumine et le capillaire en platine sont chauffés dans le four et pour éviter que cette partie en alumine ne chauffe trop, on la refroidit avec un jet d'azote gazeux.

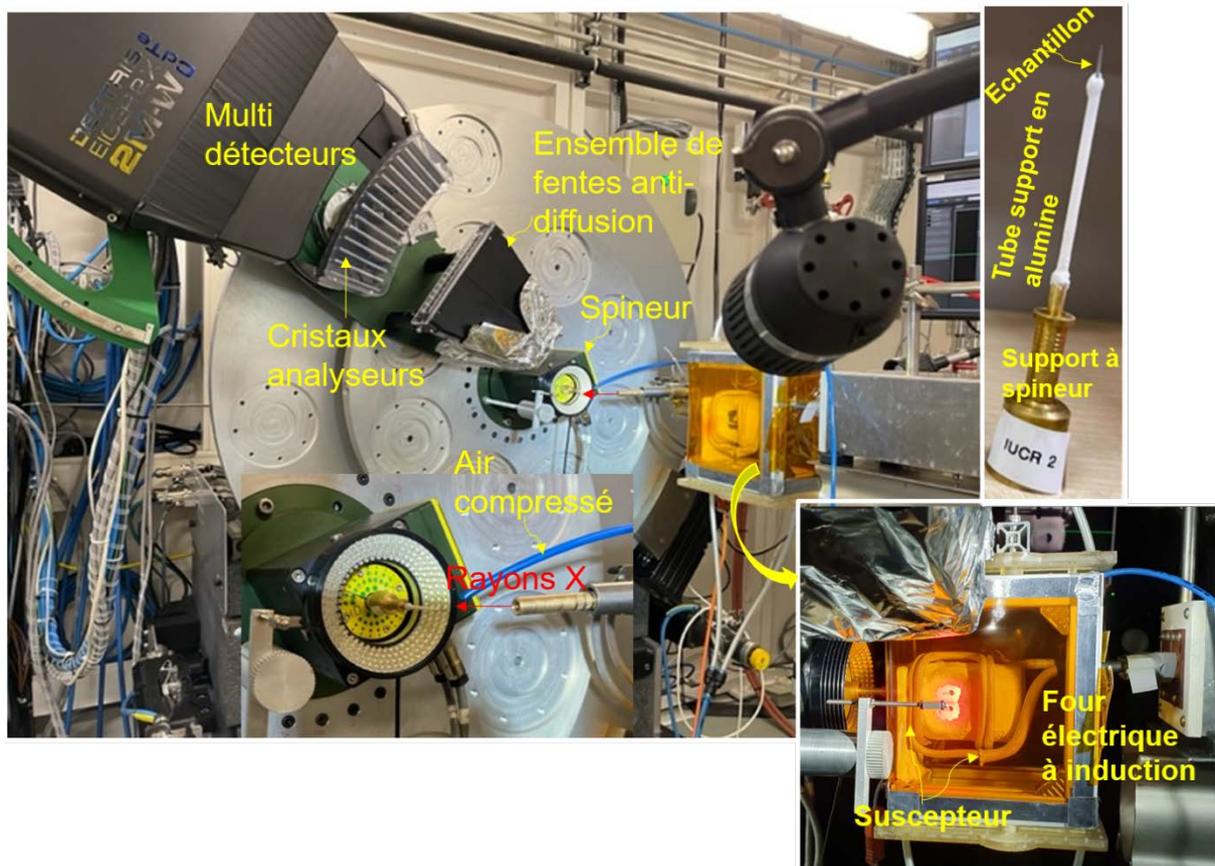


Figure 42 : diffractomètre haute résolution ID22 à l'ESRF, four à induction et porte échantillon. Le tube en alumine porté par le porte échantillon est refroidi à l'air comprimé.

Pour notre étude, nous avons utilisé un faisceau des rayons X d'énergie 34,98918 keV (longueur d'onde de 0,3543096 Å). La section du faisceau était de 0,6(H)×0,7(V) mm<sup>2</sup>. Dans le cas des poudres de zircon, les mesures ont été réalisées entre la température ambiante et 1600 °C avec un pas de 25 °C. Pour les échantillons de poudre de titanate d'aluminium, étant donné que la phase n'est pas thermodynamiquement stable à basse température, nous avons chauffé jusqu'à 1600 °C sans faire de mesure avec un pas de 100 °C. Puis au cours du refroidissement, nous avons effectué des mesures tous les 75 °C jusqu'à la température ambiante.

Comme dans toute expérience en température, l'estimation précise de la température de l'échantillon est délicate, car celle-ci est généralement différente de la consigne ou de celle mesurée par le thermocouple. Ici, la température de l'échantillon a été estimée à l'aide de la position des pics de diffraction du capillaire en platine, et des valeurs du paramètre de maille de ce métal en fonction de la température (Cf. chapitre 4).

## II.8. Microdiffraction de Laue sur la ligne BM32 à l'ESRF

### II.8.1. Introduction

Dans ce paragraphe, nous présentons une méthode de diffraction qui utilise un faisceau de rayons X polychromatique submicronique ainsi que les développements que nous avons apportés, notamment en termes de calibration des mesures à haute température.

La microdiffraction Laue consiste à irradier l'échantillon avec un faisceau polychromatique de longueurs d'onde comprises entre  $\lambda_{\min}$  et  $\lambda_{\max}$  sous angle d'incidence fixe (ici,  $40^\circ$  par rapport à la surface de l'échantillon). Chaque famille de plans ( $hkl$ ) sélectionne la longueur d'onde en condition de Bragg, en fonction de l'orientation du cristal concerné. Dans la construction d'Ewald, on mesure donc tous les nœuds qui sont sur l'ensemble des sphères définies par le spectre de longueurs d'onde du faisceau incident, entre  $1/\lambda_{\max}$  et  $1/\lambda_{\min}$ .

Cette méthode est disponible sur très peu de lignes synchrotron (34-ID-E à APS à Taiwan, 12.3.3 à ALS au Canada et BM32 à l'ESRF). Elle permet d'obtenir des cartographies de l'orientation des cristaux diffractant et des déformations locales (microdéformations) au sein de ces cristaux [13,14]. Il s'agit de balayer l'échantillon avec un faisceau de rayons X hautement focalisé en mode réflexion. Ce balayage produit un diagramme de diffraction de Laue à chaque position du faisceau, mesuré par le détecteur 2D positionné à proximité (quelques cm) de la surface de l'échantillon. La technique est utilisée pour diverses applications, notamment l'identification de phase de petits cristaux [15], la transformation de phases à plusieurs échelles [16,17], la cartographie de l'orientation des cristaux [18], mesure de déformation/contrainte élastique [19,20], quantification de défauts [19-21].

La technique de microdiffraction de Laue « standard » permet une analyse relativement rapide de l'échantillon avec des détecteurs modernes (environ 10 images/sec.), et une évaluation des paramètres  $b/a$ ,  $c/a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ; du champ d'orientation des cristaux avec une très grande précision ( $0,005^\circ$ ) et la détermination des cinq composantes du champ de déformation élastique déviatorique avec une précision d'environ  $10^{-4}$ . La mesure locale du tenseur de déformation élastique complet (pas seulement déviatorique) est possible grâce à la méthode Rainbow [22] ou en insérant un monochromateur dans le trajet du faisceau incident [14]. Des analyses tridimensionnelles avec une résolution micrométrique sont également possibles grâce à la technique DAXM [26-28], qui consiste à ombrer par étapes successives une partie des diagrammes de Laue avec un petit fil absorbant.

Une fois les données collectées, l'analyse quantitative repose sur la comparaison des images mesurées avec celles calculées à partir de la connaissance du réseau de Bravais et des paramètres de maille des phases concernées.

Le fait d'avoir plusieurs cristaux dans l'échantillon n'est pas toujours un avantage car cela conduit davantage à un problème de recouvrement des réflexions et une très grande quantité de données à traiter et il en résulte très souvent le problème de savoir si le cristal qui a diffracté est en surface ou en profondeur dans l'échantillon.

Toutefois, plusieurs logiciels open source ont été développés sur la ligne de lumière du synchrotron BM32 et sont à la disposition des utilisateurs. Le traitement de l'énorme volume de données est devenu assez fastidieux avec l'accélération de l'acquisition des images et l'augmentation de la taille des images. Récemment, une approche d'apprentissage

automatique basée sur un réseau de neurones a été développée [29] dans le cadre du projet HoTMiX. Cette nouvelle méthode permet la réalisation d'une indexation de chaque tache de diffraction extrêmement rapide et permet d'effectuer l'analyse des données de manière presque synchronisée avec leur acquisition.

D'autre part, l'analyse quantitative des données repose sur un étalonnage précis de l'installation utilisée, c'est-à-dire que la position et l'orientation du détecteur par rapport au faisceau de rayons X incident doivent être connues avec une grande précision et que la surface de l'échantillon doit être positionnée précisément au centre de diffraction calibré. Sur la ligne BM32, cela est réalisé grâce à l'utilisation d'un microscope optique avec une profondeur de champ d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Malgré les progrès, la plupart des techniques et applications existantes ont jusqu'à présent été réalisées à température ambiante. Seul un nombre limité d'études ont exploré différentes plages de température. Par exemple, des mesures jusqu'à 600 °C ont été réalisées pour étudier la transition de phases dans  $(\text{GeTe})_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$  [30]. Dans cette étude, la position de l'échantillon a été ajustée pour tenir compte de la dilatation du dispositif mais la faible précision (de 0,1% à 1%) de l'évaluation des paramètres de maille n'a pas permis la détermination des déformations élastiques.

Dans cette thèse, j'ai participé à l'élargissement de la gamme d'étude par microdiffraction de Laue aux températures élevées, jusqu'à 1500 K. Pour y parvenir, il faut surmonter plusieurs obstacles techniques :

- 1) Le porte échantillon se dilate ou se contracte en fonction des changements de température, nécessitant un réétalonnage de la position de l'échantillon à chaque température.

Les procédures d'étalonnage standard ne sont pas applicables dans de telles conditions. En effet, elles reposent sur l'utilisation d'un microscope optique pour déterminer la position de la surface de l'échantillon. Or la présence d'un dôme de confinement de la chaleur nécessaire pour atteindre des températures élevées interdit l'observation de cette surface.

- 2) Température réelle de l'échantillon

Un défi commun à toutes les expériences à haute température consiste à déterminer avec précision la température réelle de l'échantillon, qui peut s'écarter des mesures fournies par des moyens conventionnels tels que les thermocouples.

Pour résoudre ces problèmes, nous introduisons une nouvelle méthodologie qui permet un étalonnage et une mesure de température précis dans ces conditions extrêmes.

La description de ce dispositif de mesure à haute température et de sa calibration est présentée dans les deux paragraphes qui suivent. Nous présentons au paragraphe II.8.2 la géométrie et les capacités du nouveau four QMAX, un four spécialement adapté aux expériences de microdiffraction Laue à haute température sur la ligne de lumière BM32 à l'ESRF. Tandis que les procédures d'étalonnage optimisées pour les mesures à haute températures sont décrites au paragraphe II.8.3. Cela inclut également un moyen efficace de mesurer directement la température de l'échantillon qui peut différer de la température cible.

## II.8.2. Installation du four QMAX- $\mu$ Laue

Le four QMAX- $\mu$ Laue représenté sur la figure 43 est une innovation conçue dans le cadre du projet HoTMiX par les ingénieurs de la ligne BM02 à l'ESRF. Il permet l'enregistrement de tout

faisceau de rayons X diffracté en mode de réflexion. L'une des prouesses techniques réalisées avec cette version du four QMAX- $\mu$ Laue par rapport à son prédécesseur (QMAX) utilisé sur la ligne de lumière BM02 de l'ESRF pour les mesures de diffusion ou diffraction des rayons X avec un faisceau monochromatique [9], a été la réduction considérable de la taille sans compromettre la capacité d'enregistrer des diagrammes de diffraction à haute température avec un détecteur de rayons X 2D positionné à environ 8 cm des échantillons chauds. La base du four a été repensée et construite grâce à des techniques de fabrication additive. La résistance (25 mm de diamètre) est constituée d'une plaque de 80Pt-20Rh montée sur un support plat en céramique à base d'alumine. La régulation de la température au sein du four est gérée par un contrôleur Nanodac d'Eurotherm de Schneider Electric. Il fonctionne avec un thermocouple Pt-10%Rh-Pt, positionnée à environ 1 mm sous l'échantillon dans un petit trou (figure 43) percé dans le support en céramique sous la résistance et parallèlement à celle-ci. Ces fonctionnalités permettent des ajustements contrôlés par ordinateur des paramètres du PID (proportionnels – intégral - dérivée) du four en fonction de la température, avec une vitesse de chauffage maximale de 50 K/min. Pour atteindre des températures extrêmement élevées, l'atmosphère environnante de l'échantillon doit être confinée dans un dôme hémisphérique. De plus, un tel dôme permet de réaliser les mesures à haute température sous atmosphère de gaz réactif ou inerte à la pression atmosphérique, en contrôlant le débit de gaz d'entrée [9]. Deux dômes sont actuellement disponibles, un en béryllium polycristallin (épaisseur : 0,5 mm) qui est transparent dans la gamme d'énergie des rayons X utilisée mais crée des milliers de minuscules taches de Laue parasites sur le détecteur, et un dôme en polymère constitué de polyéther cétone en PEEK (épaisseur : 0,25 mm) qui provoque une certaine diffusion des rayons X incidents et diffractés, mais évite le problème des taches de Laue parasites.

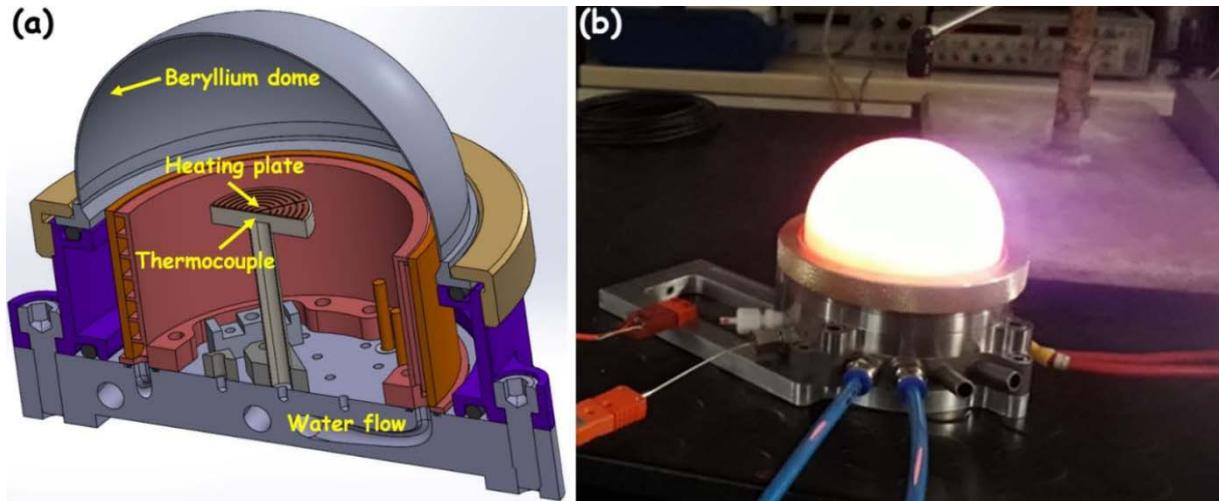


Figure 43 : : le four QMAX- $\mu$ Laue. a) Dessin 3D du four. b) Photographie du four à 1500°K avec le dôme en PEEK [31]

### II.8.3. Procédure expérimentale

Un étalonnage précis de l'instrument est important pour la microdiffraction de Laue car les déformations dues aux contraintes internes dans l'échantillon entraînent une déviation du faisceau diffracté de l'ordre du centième de degré. Les taches de Laue doivent donc être localisées sur l'écran du détecteur avec une résolution inférieure au pixel pour une évaluation

précise des composantes de déformation. A température ambiante, une telle précision est atteinte en utilisant un microscope optique pour l'alignement des échantillons et la diffraction par un monocristal de germanium libre de contrainte [3235]. Cependant cela n'est plus possible à haute température en raison de l'utilisation nécessaire d'un dôme en béryllium ou PEEK pour le confinement thermique.

En l'absence de microscope, nous exploitons le diagramme de diffraction Laue d'un monocristal de saphir libre de contrainte dont l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température est bien connue. Nous décrivons ci-dessous la stratégie proposée.

### II.8.3.1. Microdiffraction de Laue et calibration standard à température ambiante

La configuration de microdiffraction Laue sur BM32 est illustrée à la figure 44. Elle comprend :

- deux miroirs Kirkpatrick-Baez qui focalise le faisceau polychromatique entrant (plage d'énergie 5-23 keV) jusqu'à environ  $300 \times 300 \text{ nm}^2$ ,
- une platine en translation X, Y, Z pour un positionnement précis de l'échantillon,
- un détecteur sCMOS 2D situé à environ 70 mm au-dessus du faisceau de rayons X entrant avec  $4032 \times 4036$  pixels, et une taille de pixel de  $36,7 \text{ }\mu\text{m}$ . La surface du détecteur est approximativement parallèle au faisceau incident, tandis que l'angle d'incidence du faisceau incident sur la surface de l'échantillon est d'environ  $40^\circ$ ,
- un microscope optique avec des distances de travail réglables de 13 à 35 mm, utilisé pour le positionnement des échantillons et l'alignement de la région d'intérêt (ROI),
- un détecteur de fluorescence X pour définir la ROI lorsque les caractéristiques de la surface sont invisibles. Ce détecteur fournit des données précieuses sur la répartition des éléments chimiques au sein de l'échantillon dans la zone étudiée.

Une description plus complète de la ligne de lumière BM32 peut être trouvée dans la référence 34. A température ambiante, les procédures standard d'étalonnage de l'instrument et de la mesure de l'échantillon sont les suivantes [32] :

#### 1) Alignement du microscope optique

L'alignement s'effectue avec le microscope optique grâce au faisceau incident en utilisant des minces lignes perpendiculaires ( $2 \text{ }\mu\text{m}$  de large et  $0,25 \text{ }\mu\text{m}$  d'épaisseur) de cuivre ou d'or déposés sur un substrat à la position de l'échantillon. Comme les lignes peuvent être observées à la fois avec des rayons X (signal émis par fluorescence) et avec le microscope optique, et comme la profondeur de champ du microscope est très faible, cela permet une localisation précise du faisceau de rayons X entrant par rapport au microscope optique.

#### 2) Positionnement du détecteur 2D

On utilise un monocristal de germanium libre de contrainte avec des paramètres de maille bien connus pour déterminer la position du détecteur 2D. Sur la base de l'étape 1 ci-dessus, la surface du monocristal est positionnée directement dans le faisceau incident et dans le plan focal du microscope optique, comme illustré sur la figure 45a. Cinq paramètres d'étalonnage décrivent la géométrie du réseau de pixels du détecteur : deux angles donnant l'orientation de

la surface du détecteur par rapport au faisceau entrant, trois distances (distance du plan du détecteur à l'échantillon et coordonnées du point du détecteur le plus proche de l'échantillon). Un logiciel dédié, LaueTools, disponible sur <https://github.com/BM32ESRF/lauetools>, est utilisé pour identifier les cinq paramètres d'étalonnage (notés respectivement  $x_{gam}$ ,  $x_{bet}$ ,  $x_{cen}$ ,  $y_{cen}$  et  $d$ , voir figure 45a) en minimisant la distance entre les positions prévues et les positions mesurées des taches de Laue sur l'écran du détecteur pour le cristal de germanium.

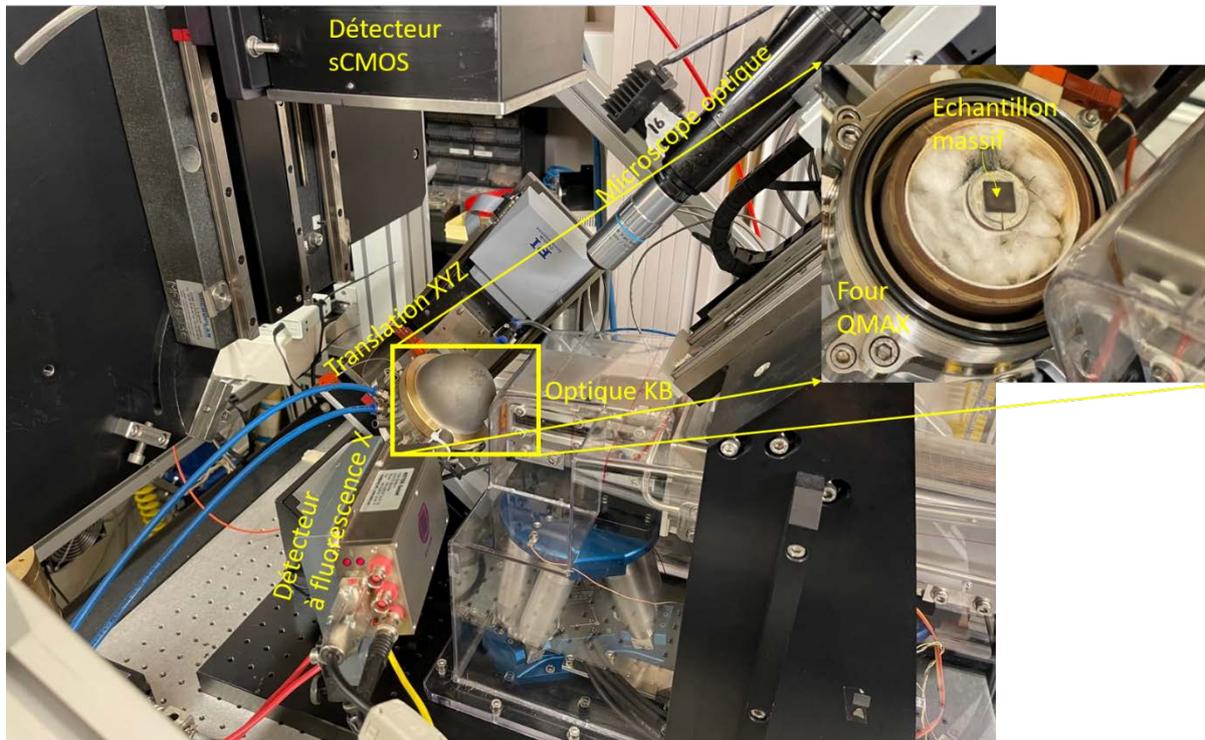


Figure 44 : configuration du diffractomètre de microdiffraction Laue sur la ligne de lumière BM32 avec le four QMAX- $\mu$ Laue monté avec son dôme en béryllium. Sur cette image, le détecteur à rayons X sCMOS et le microscope optique ont été éloignés de l'échantillon [31].

### 3) Mesure des échantillons

On remplace le monocristal d'étalonnage par l'échantillon à étudier, en le positionnant sur la platine de translation X, Y, Z, avec sa surface située dans le plan focal du microscope. En utilisant les paramètres d'étalonnage déterminés précédemment, les données du diagramme de Laue peuvent être analysées pour vérifier les paramètres de maille et l'orientation des cristaux. L'absence de mesure précise de l'énergie des taches de diffraction limite la mesure à cinq composantes déviatoriques du tenseur de déformation ou la description de la forme de la maille cristalline,  $b/a$ ,  $c/a$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . La précision des mesures de déformation élastique par microdiffraction Laue, en utilisant la procédure standard pour les taches de Laue circulaires et nettes, est généralement de l'ordre de  $10^{-4}$  [25, 33, 34].

### II.8.3.2. Calibration à haute température et mesure de la température réelle de l'échantillon

A haute température, en raison de la présence du dôme, le microscope ne peut pas être utilisé, et la région d'intérêt irradiée par le faisceau de rayons X se déplace avec la variation de température (figure 45b). Le déplacement de la surface de l'échantillon entraîne une translation de toutes les taches de Laue [25,32] sur une distance d'environ  $SS'$  et dans une direction parallèle au faisceau de rayons X incident, qui peut être estimée pour chaque température. Cela correspond aux variations des paramètres d'étalonnage  $x_{cen}$ ,  $y_{cen}$  (centre des diagrammes de diffraction enregistrés), tandis que les autres paramètres  $x_{gam}$ ,  $y_{bet}$  et  $d$  devraient rester constants avec leur valeur à température ambiante.

La détermination de la température réelle de l'échantillon lors de l'expérience à haute température présente un autre défi. En effet, des facteurs tels que la précision du thermocouple, les gradients de température internes du four, l'épaisseur de l'échantillon et la position relative du thermocouple par rapport à la région d'intérêt (ROI) (à quelques mm) peuvent entraîner des écarts entre le point de consigne et les températures réelles.

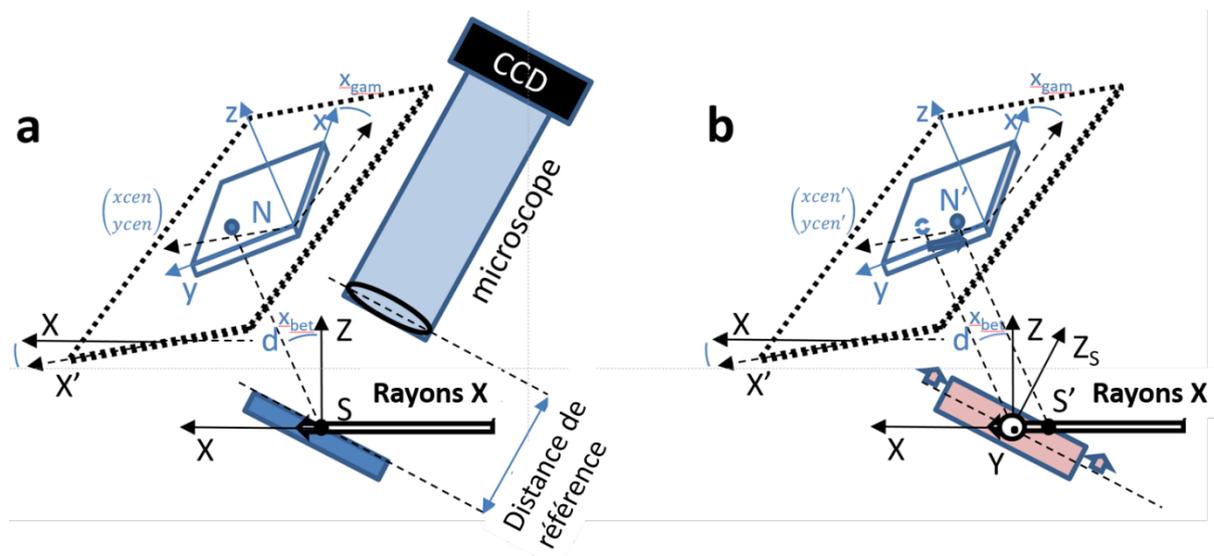


Figure 45 : a) schéma de la géométrie de détection de microdiffraction de Laue sur la ligne de lumière BM32. Cinq paramètres décrivent la position relative et l'orientation par rapport à la direction du faisceau de rayons X entrant et le point sur la surface de l'échantillon S du réseau pixélisé (bleu).  $x_{gam}$  et  $x_{bet}$  sont deux angles d'inclinaison généralement proche de  $0^\circ$ . La distance  $d$  sépare S du point N le plus proche sur le plan du détecteur (noir) dont les coordonnées en unité pixel sont  $x_{cen}$  et  $y_{cen}$ . Pour l'étalonnage et les mesures des échantillons, la surface de l'échantillon (inclivée de  $\sim 40^\circ$  par rapport au plan horizontal) peut être positionnée avec précision par rapport à l'objectif du microscope à une distance de référence constante assurant la parfaite connaissance des angles de diffraction des taches de Laue provenant de S et frappant le détecteur. b) Sans le microscope et en raison de la dilatation thermique verticale de l'échantillon selon  $Z_s$  (flèches oranges), les taches de Laue proviennent de S' et de nouveaux paramètres d'étalonnage doivent être utilisés. Si  $x_{bet} = x_{gam} \approx 0$  et que la surface de l'échantillon ne tourne pas de manière significative, seule la valeur de  $y_{cen}$  est modifiée (flèche bleue voir le texte) [31].

Pour calibrer simultanément la configuration de Laue et déterminer la température réelle de l'échantillon, nous avons adopté une méthodologie impliquant l'analyse détaillée des diagrammes de diffraction d'un monocristal de saphir libre de contrainte, taillé parallèlement aux plans (006), placé à côté de l'échantillon étudié et d'une épaisseur (1 mm) similaire à celle de l'échantillon. Nous utilisons ce cristal d'une part car il est très réfractaire et d'autre part car son expansion thermique le long de ses différents axes cristallographiques est bien établie [34]. Un seul diagramme de diffraction de Laue de ce saphir contient un grand nombre de taches de diffraction (~160 taches sur un détecteur placé à 79,5 mm de l'échantillon), dont les positions nous renseignent directement sur les paramètres de maille. Pour un monocristal d'alumine  $\alpha$  libre de contrainte, indexé dans la maille multiple hexagonale, les paramètres de maille évoluent suivant les lois polynomiales ci-dessous (exprimées en %) où la température  $T$  est donnée en kelvin [36] :

$$\frac{a-a_0}{a_0} = \frac{1}{100} (-0,176 + 5,431 \times 10^{-4}T + 2,150 \times 10^{-7}T^2 - 2,810 \times 10^{-11}T^3) \quad (33)$$

$$\frac{c-c_0}{c_0} = \frac{1}{100} (-0,192 + 5,927 \times 10^{-4}T + 2,142 \times 10^{-7}T^2 - 2,207 \times 10^{-11}T^3) \quad (34)$$

Le monocristal de saphir et l'échantillon sont intentionnellement pris petits, généralement autour de 5 mm en comparaison avec une résistance Pt-Rh de 25 mm de diamètre. Ceci permet de minimiser l'influence des gradients de température latéraux.

Dans cette étude, nous avons utilisé une vitesse de variation de la température égale à 20 °C/min, des incréments en température de quelques dizaines de degrés, et une période de stabilisation de 5 min avant de lancer les analyses de Laue, qui durent environ 45 minutes chacune. Il est également important de noter que ce mode de mesure de la température réelle de l'échantillon permet d'accéder à la température du volume sondé par le faisceau de rayons X et non pas seulement à la température de surface car nous mesurons la température d'un volume de saphir.

Pour identifier avec précision la température réelle du monocristal de saphir en fonction de son diagramme de diffraction, nous proposons ci-dessous le schéma d'étalonnage pour la configuration à n'importe quelle température donnée. Initialement, un étalonnage à température ambiante est effectué pour établir les cinq paramètres d'étalonnages de base, en utilisant les paramètres de maille connus du saphir à la température ambiante.

Connaissant la température de consigne  $T_0$ , on peut calculer une première estimation des paramètres de maille ( $a_{T_0}$ ,  $c_{T_0}$ ) du saphir en utilisant les lois polynomiales (33) et (34).

Plus précisément, nous ajustons les coordonnées ( $x_{cen}$ ,  $y_{cen}$ ) du point N, suivies de la distance échantillon-détecteur  $d$ , et enfin les angles d'inclinaison du détecteur, le tout grâce à une optimisation des moindres carrés. La température réelle est ensuite déterminée par itération :

Etape 1 : au cours de chaque  $i^{\text{ème}}$  itération, nous optimisons uniquement le paramètre de maille  $c$  en utilisant la minimisation des moindres carrés. De cela, nous en déduisons une nouvelle température  $T_i$ , en utilisant l'équation (34).

Etape 2 : en utilisant la température  $T_i$  nouvellement estimée, on extrait un nouvel ensemble de paramètres de maille ( $a_{T_i}$ ,  $c_{T_i}$ ) basé sur les lois polynomiales (33) et (34).

Ces étapes itératives (étape 1 et étape 2) sont répétées. Chaque nouvelle itération commence par les paramètres de maille estimés lors de l'itération précédente (i-1). Le processus itératif se termine lorsque les paramètres de maille se stabilisent. Notez que la procédure fonctionne de la même manière lors de l'optimisation du paramètre de maille  $a$  à l'étape 1 au lieu du  $c$  et de l'estimation de  $c$  par rapport à la nouvelle température à l'aide de l'équation (34).

Cette procédure a été validée à l'aide de données synthétiques et réelles et mise au point par R. R. P. Purushottam Raj Purohit [31]. Sur la figure 46a, nous illustrons la convergence de cette méthode en utilisant des diagrammes de Laue simulés de saphir (données synthétiques) pour une température de 1473 K. Pour tester la robustesse face à différentes conditions initiales, nous avons commencé avec deux cas et le schéma itératif a convergé vers la température précise à environ 50 étapes, atteignant une précision meilleure que 10 °C.

La figure 46b rapporte la correction de non-concordance relative des paramètres de maille calculés par la relation  $\frac{2(c_i - c_{i-1})}{3c_{i-1}}$ , à la fin de chaque itération. Cette non-concordance diminue continuellement de façon monotone au fur et à mesure que l'on approche la valeur exacte, pour finalement atteindre une précision meilleure que  $10^{-5}$  sur le paramètre de maille  $c$ .

Nous avons poursuivi en appliquant cette méthode sur des mesures réelles sur le cristal de saphir. La figure 47 illustre la convergence pour un diagramme de Laue enregistré avec une température de consigne de 773 K. On constate que la procédure converge rapidement après environ 25 itérations. La température finale déterminée est de 727 K. Le paramètre de maille converge avec une précision meilleure que  $10^{-5}$ , de la même manière que pour les données synthétiques, ce qui montre que la méthode proposée est suffisamment précise pour l'étude des déformations de la maille à haute température.

La même méthode a été utilisée pour déterminer la température réelle lors d'une expérience dans laquelle le four QMAX- $\mu$ Laue a été utilisé pour étudier deux échantillons différents de titanate d'aluminium et de zircon jusqu'à 1500 K. La figure 48 représente les températures estimées à partir du saphir par rapport à leur température de consigne respective.

Les résultats indiquent que les températures estimées sont en moyenne légèrement inférieures à la température du point de consigne d'environ 37 K en moyenne sur la plage de température testée. Cet écart semble être plus petit pendant la phase de refroidissement (22 K) par rapport à la phase de chauffage (57 K) dans cette étude. Ceci montre un écart systématique entre la température cible et la température réelle de l'échantillon, ce qui est attendu mais souvent non pris en compte dans la littérature. Ces écarts de température sont similaires à ceux mesurés lors de l'utilisation de la version du four QMAX utilisée sur la ligne BM02 [9]. Ces écarts très classiques sont dus d'une part à la fiabilité réduite des thermocouples platine – platine rhodié à des températures de quelques centaines de degré et par ailleurs simplement au fait que la température de la bille métallique qui termine le thermocouple n'est pas la même que celle à l'intérieur de l'échantillon oxyde ni à l'intérieur du monocristal de saphir. Dans la suite de ce manuscrit, toutes les températures citées pour ce type de mesure feront référence à ces estimations affinées plutôt qu'aux températures de consigne initiales.

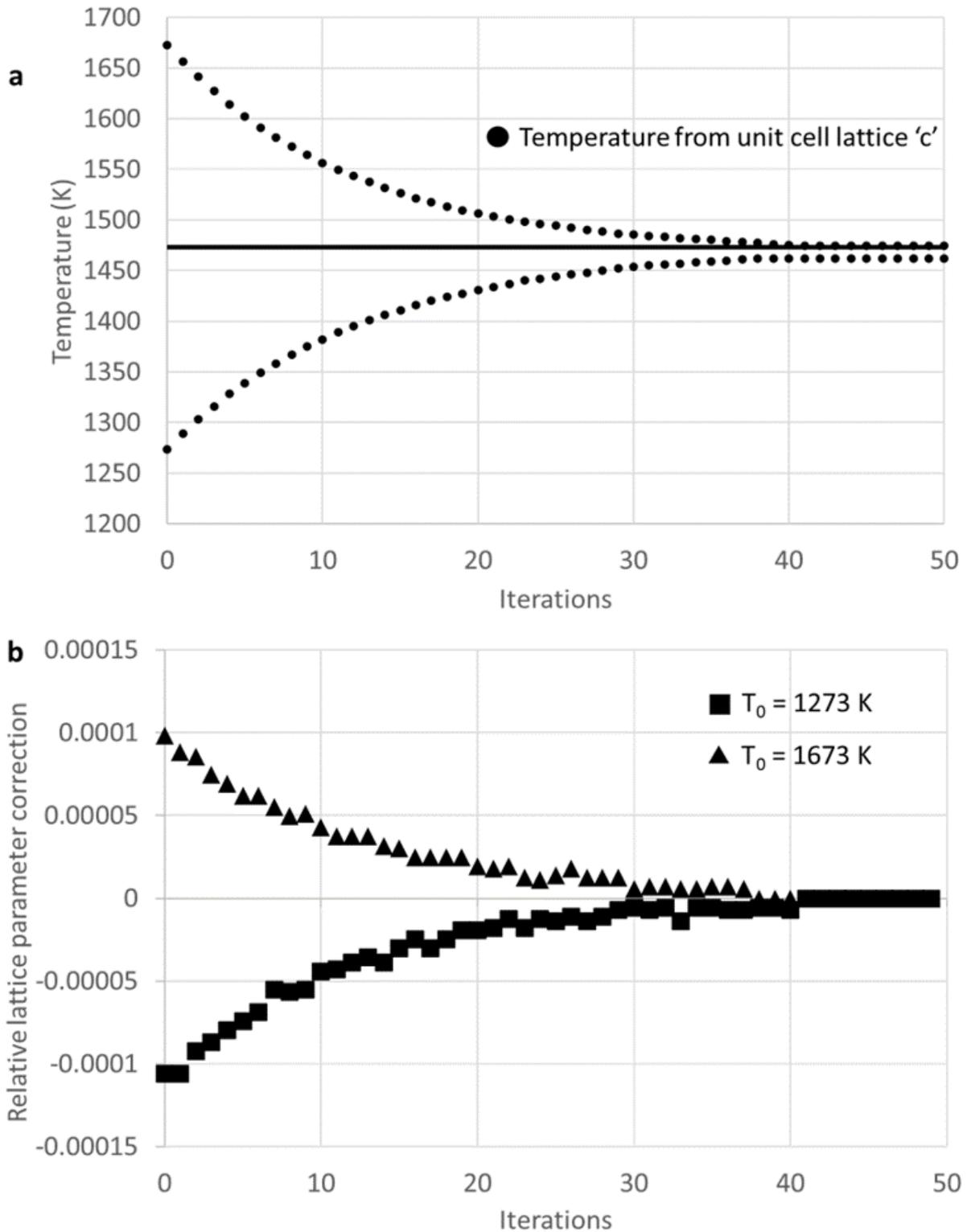


Figure 46 : convergence du processus itératif proposé pour un diagramme de Laue synthétique d'un monocristal de saphir. a) Température obtenue à chaque itération à partir des paramètres de maille affinés  $c$  et de l'étalonnage. Deux suppositions initiales différentes (1673 K, 1273 K) sont présentées pour une température réelle de 1473 K. b) Correction des paramètres de maille relatifs en fonction du pas d'itération pour les deux températures initiales différentes [31].

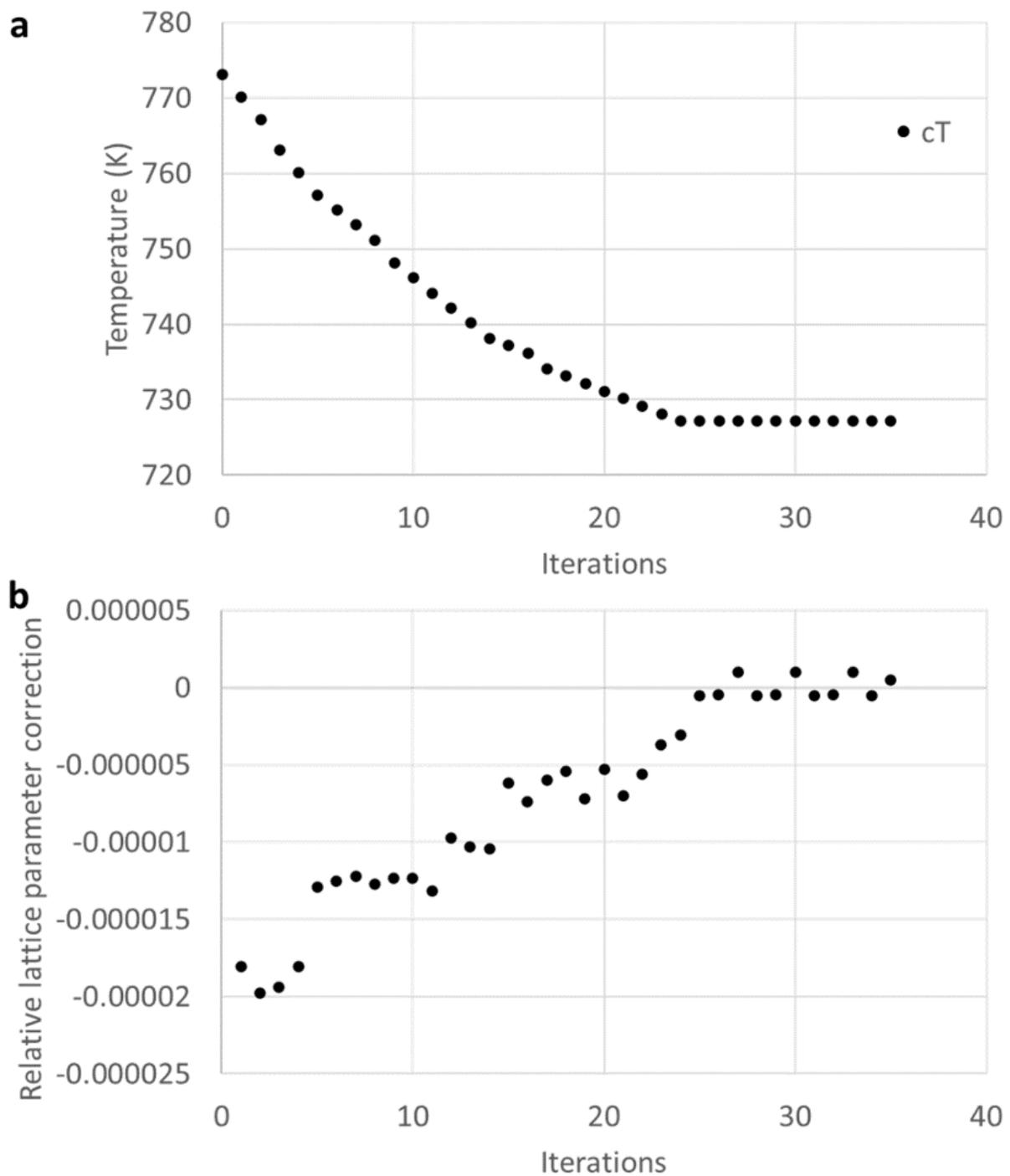


Figure 47 : convergence du processus itératif pour un diagramme de diffraction expérimental mesuré sur saphir. a) Procédure de convergence de la température lorsque le paramètre de maille  $c$  est rendu libre, en commençant par une estimation initiale de 773 K. b) correction du paramètre de maille relatif à chaque étape du processus de convergence itératif [31].

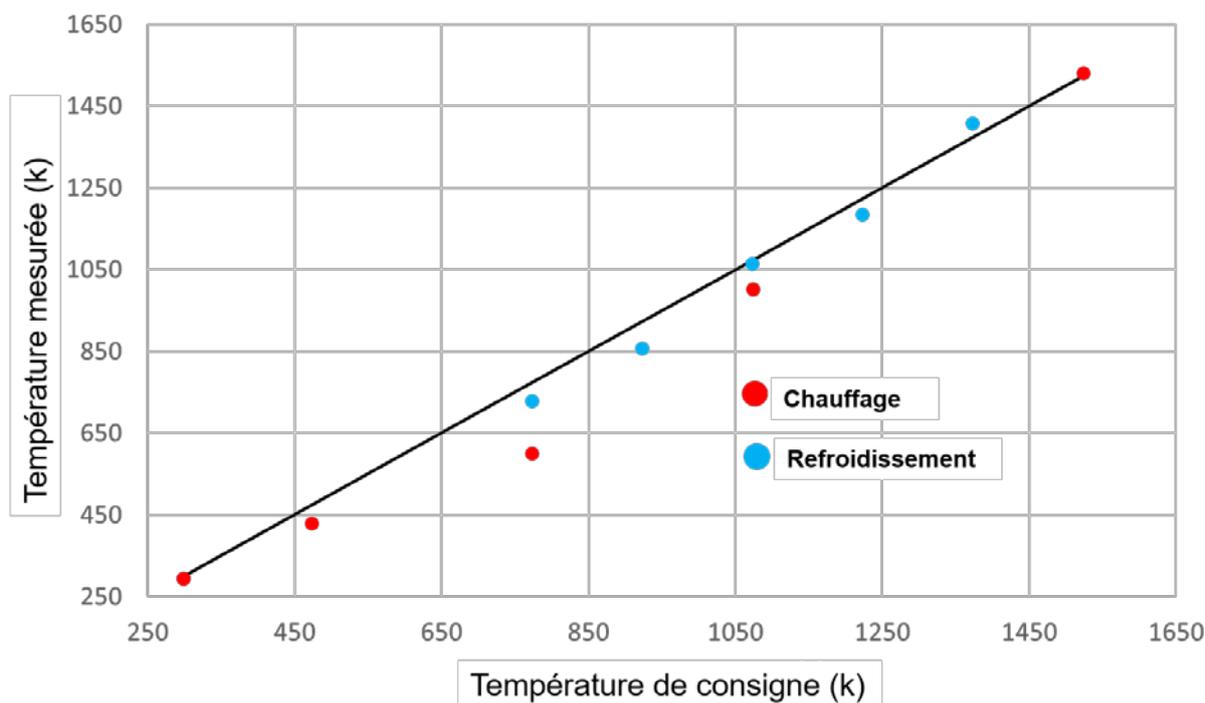


Figure 48 : température affinée résultant du processus d'étalonnage itératif en fonction de la température de consigne pendant le chauffage (rouge) et le refroidissement (bleu), jusqu'à 1500 K [31].

La figure 49 présente la fluctuation (par rapport à leur valeur moyenne) des valeurs des paramètres d'étalonnage optimisé pour chaque température, tels que déterminés par le processus itératif décrit précédemment. Parmi les cinq paramètres d'étalonnage, la plupart affiche des changements négligeables avec la température. Par exemple, les écarts types pour  $x_{gam}$ ,  $x_{bet}$  et  $x_{cen}$  sont respectivement  $0,02^\circ$ ,  $0,01^\circ$  et  $0,15$  pixels. Cependant, la coordonnée  $y_{cen}$ , qui est approximativement parallèle au faisceau de rayons X entrant, montre un changement linéaire d'environ 4 pixels (ou environ  $150 \mu m$ ) avec les évolutions de température. Cette variation est attribuée à la dilatation de l'échantillon et du four, qui à son tour affecte les volumes irradiés par le faisceau de rayons X dans le monocristal. Cela conduit à des altérations au centre du diagramme de diffraction de Laue. Ces résultats démontrent que le monocristal de saphir peut être utilisé efficacement pour calibrer la configuration avec un haut degré de précision, même en l'absence de microscope optique. Notons qu'il n'est pas prévu que les paramètres d'étalonnage (par exemple  $y_{cen}$ ) soient exactement les mêmes pendant le chauffage et le refroidissement car en raison de la plage de température très élevée considérée, la réponse du four peut ne pas être réversible comme on l'observe souvent pour les fours à haute température. Les premières applications expérimentales de cette méthode seront présentées dans les chapitres 3 et 4. Il faut noter que les clichés de Laue à la température ambiante et en fonction de la température ont été traités par R. R. P. Purushottam Raj Purohit par la méthode du réseau de neurones [29] développée dans le cadre du projet HoTMiX permettant d'effectuer en quelques secondes une indexation en ligne des clichés de Laue.

La compréhension de l'expansion thermique globalement faible, le mécanisme de décomposition et de stabilisation de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$  ainsi que le mécanisme de formation de microfissures au cours du refroidissement nécessitent une étude structurale *in situ* en

température multiéchelle dans des matériaux massifs et poudres pures et dopées faites à base de titanate d'aluminium. Le manque de dispositifs adéquats pour étudier avec précision à la fois la structure et le matériau à l'échelle macroscopique dans les années 1900 et le comportement atypique de ces matériaux ont limités les études. Avec tous les dispositifs expérimentaux de ce chapitre, nous avons pu étudier ces matériaux polycristallins de titanate d'aluminium.

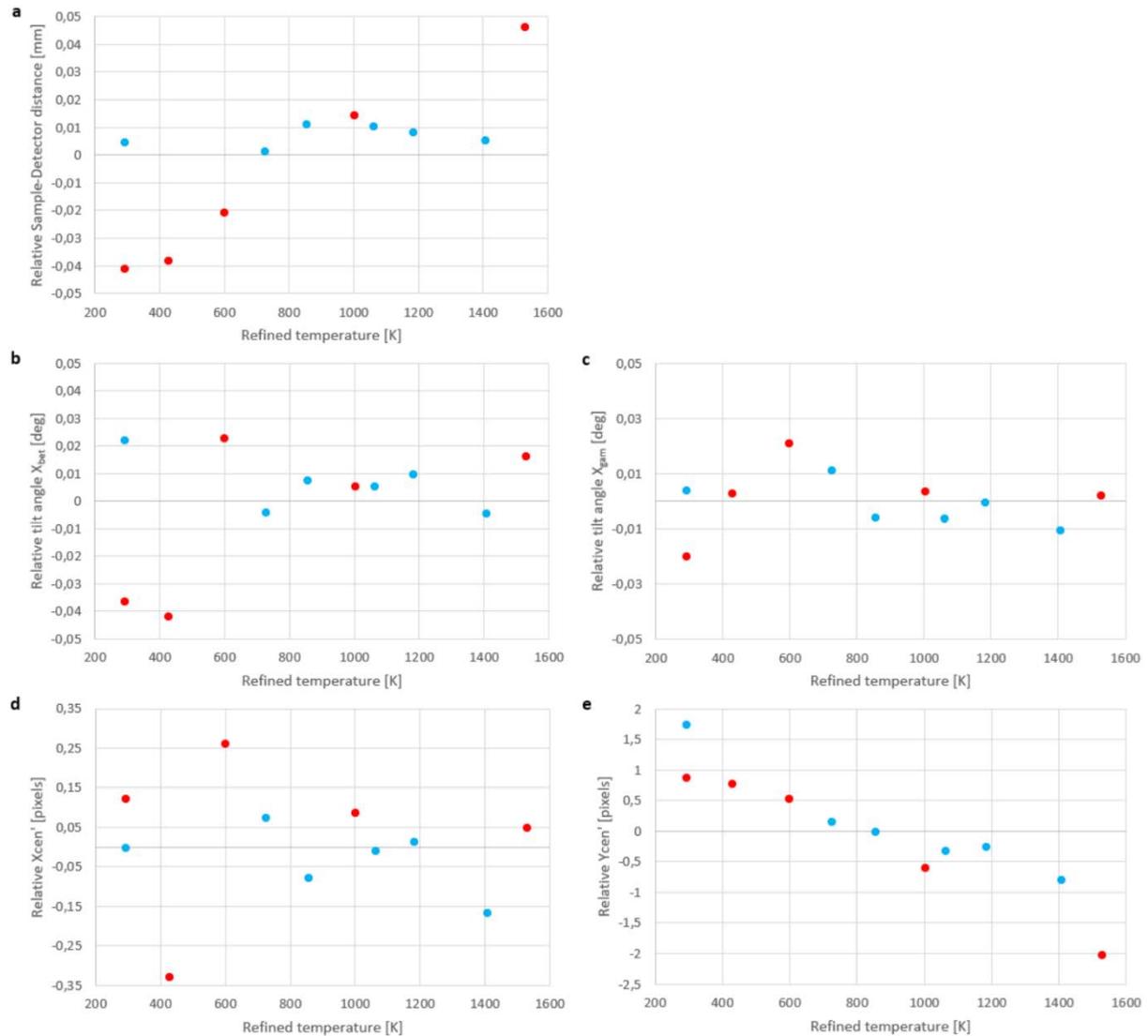


Figure 49 : valeurs relatives (par rapport à la moyenne) des paramètres raffinés du détecteur en fonction de la température raffinée. a) distance échantillon-détecteur d, b) angle d'inclinaison du détecteur  $x_{bet}$ , c) angle d'inclinaison du détecteur  $x_{gam}$ , d) coordonnées  $x_{cen}$  du point N, e) coordonnée  $y_{cen}$  du point N. Comme sur la figure 18, les points rouges ont été enregistrés pendant le chauffage tandis que les points bleus ont été obtenus pendant le processus de refroidissement [31].

## **Conclusion**

Trois méthodes de diffraction par des rayons X complémentaires ont été utilisées dans ce chapitre.

- *Diffraction par un faisceau de rayons X monochromatique :*
  - *Diffractomètre D8 du laboratoire IRCER-montage Bragg-Brentano : évolution des phases après traitement thermique sur échantillons polycristallins*
  - *Diffractomètre à six berceaux de la ligne BM02 du synchrotron à l'ESRF pour les mesures en fonction de la température :*
    - ❖ *Cartographie 3D dans l'espace réciproque sur échantillons polycristallins denses*
    - ❖ *Mesure des paramètres de maille dans les échantillons de poudres et massifs polycristallins*
- *Diffraction par un faisceau de rayons X monochromatique haute résolution sur la ligne de lumière ID22 à l'ESRF pour la mesure avec précision des paramètres de maille sur échantillons polycristallins pulvérulents en fonction de la température*
- *Diffraction par un faisceau de rayons X polychromatique sur la ligne de lumière BM32 pour la détermination des microdéformations :*
  - *détermination des microdéformations résiduelles à la température ambiante*
  - *développement d'une capacité nouvelle de mesure des microdéformations in situ à haute température.*

## Références bibliographiques

---

- [1] R. E. Dinnebier, S. J. L. Billinge, « Powder Diffraction Theory and Practice », *Roy. Soc. Chem., Thomas Graham House, Science Park, Milton Road, Cambridge CB4 0WF, UK (2008) 1-582.*
- [2] R. Guinebrière, P. Goudeau, S. Ravy « Rayons X et Matière, Chapitre 1 : Source des rayons X et cohérence », *ISTE, 4 (2016).21-45.*
- [3] [https://www.ilocis.org/fr/documents/ilo048.htm#JD\\_figure48](https://www.ilocis.org/fr/documents/ilo048.htm#JD_figure48). 16.
- [4] S. Andrieu, « Utilisation du rayonnement synchrotron », *Master 2 matière condensée et nanomatériaux, 2018-2019.*
- [5] G. A. Chahine, N. Blanc, S. Arnaud, F. De Geuser, R. Guinebrière, N. Boudet, « Advanced Non-Destructive in situ characterization of metals with the French collaborating Research group D2AM/BM02 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility », *J. Meta., 352 (2019) 1-12.*
- [6] R. Guinebrière, « Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins, instrumentation et étude de la microstructure », *2<sup>e</sup> édition, Lavoisier, ISBN 2-7462-1238-2, 2 (2006) 1-361.*
- [7] J. L. Hazemann, K. Nayouf, F. De Bergevin, « Modelisation by finite elements of sagittal focusing », *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B, 97 (1995) 5474-550.*
- [8] J. L. J. P. Simon, J. F., Bézar, B. Caillot, E. Fanchon, O. Kaitaki, S. Arnaud, M. Gindotti, M. Pirocchi, M. Roth, «D2AM, a beamline with high intensity point-focusing fixed-exit monochromator for multiwavelength anomalous diffraction experiments », *J. Synchrotron Radiat., 5 (1998) 1346-1356.*
- [9] R. Guinebrière, S. Arnaud, N. Blanc, N. Boudet, E. Thune, D. Babonneau, O. Castelneau, « Full reciprocal-space mapping up to 2000 K under controlled atmosphere / The multipurpose QMAX furnace », *J. Appl. Cryst., 53 (2020) 650-661.*
- [10] C. M. Schlepütz, J. Hammonds, «New tools for fast and reliable 3-dimensional reciprocal space mapping using area detectors », *Argonne National Lab. (2014)1-37.*
- [11] C. Dejoie, P.O. Autran, P. Bordet, A.N. Fitch, P. Martinetto, Ph. Sciau, N. Tamura, J. Wright, «X-ray diffraction and heterogeneous materials: An adaptive crystallography approach», *Comp. Rend. Acad. Sci., 19 (2018) 553–560.*
- [12] A.N. Fitch, C. Dejoie, «Combining a multi-analyzer stage with a two- dimensional detector for high-resolution powder X-ray diffraction: correcting the angular scale», *J. Appl. Cryst., 54 (2021) 1088–1099.*
- [13] N. Tamura, R. S. Celestre, A. A. MacDowell, H. A. Padmore, R. Spolenak, B. C. Valek, N. Meier Chang, A. Manceau, J. R. Patel, « Submicron x-ray diffraction and its applications to problems in materials and environmental science », *Rev. Sci. Instrum. 73 (2002) 1369–1372.*
- [14] J. S. Chung, G. E. Ice, «Automated indexing for texture and strain measurement with broad-bandpass x-ray microbeams », *J. Appl. Phys., 86 (1999) 5249–5255.*
- [15] C. Dejoie, P. Sciau, W. Li, L. Noe, A. Mehta, K. Chen, H. Luo, M. Kunz, N. Tamura, Z. Liu, « Learning from the past: Rare  $\varepsilon$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the ancient black-glazed Jian (Tenmoku) wares », *Sci. Rep., 4 (2014) 1-8.*

- [16] H. Guo, K. Chen, Y. Oh, K. Wang, C. Dejoie, S. A. Syed Asif, O. L. Warren, Z. W. Shan, J. Wu, A. M. Minor, «Mechanics and dynamics of the strain-induced M1-M2 structural phase transition in individual VO<sub>2</sub> nanowires», *Nano Lett.*, 11 (2011) 3207-3213.
- [17] B. S. Mun, K. Chen, J. Yoon, C. Dejoie, N. Tamura, M. Kunz, Z. Liu, M. E. Grass, S.-K. Mo, C. Park, Y. Y. Lee, H. Ju, « Nonpercolative metal-insulator transition in VO<sub>2</sub> single crystals », *Phys. Rev. B*, 84 (2011) 113109
- [18] E. Y. Ma, Y. T. Cui, K. Ueda, S. Tang, K. Chen, N. Tamura, P. M. Wu, J. Fujioka, Y. Tokura, Z. X. Shen, «Mobile metallic domain walls in an all-in-all-out magnetic insulator », *Science*, 350(2015) 538.
- [19] K. Chen, M. Kunz, N. Tamura, H. Wenk, R., « Residual stress preserved in quartz from the San Andreas Fault Observatory at Depth », *Geology*, 43 (2015) 219-222.
- [20] M. Kunz, K. Chen, N. Tamura, H. R Wenk, « Evidence for residual elastic strain in deformed natural quartz », *Am. Mineral.*, 94(2009) 1059-1062.
- [21] T. Ohashi, R. I. Barabash, J. W. L. Pang, G. E. Ice, O. M. Barabash, « X-ray microdiffraction and strain gradient crystal plasticity studies of geometrically necessary dislocations near a Ni bicrystal grain boundary », *Int. J. Plast.*, 25(2009) 920-941.
- [22] D. Qian, A. Zhang, J. Zhu, Y. Li, W. Zhu, B. Qi, N. Tamura, D. Li, Z. Song, K. Chen, « Hardness and microstructural inhomogeneity at the epitaxial interface of laser 3D-printed Ni-based superalloy », *Appl. Phys. Lett.*, 109 (2016) 101907.
- [23] A. Lupinacci, K. Chen, Y. Li, M. Kunz, Z. Jiao, G. S. Was, M. D. Abad, A. M. Minor, P.J. Hosemann, « Characterization of ion beam irradiated 304 stainless steel utilizing nanoindentation and Laue microdiffraction », *Nucl. Mater.*, 458. (2015) 70-76.
- [24] O. Robach, J. S. Micha, O. Ulrich, O. Geaymond, O. Sicardy, J. Hartwig, F. Rieutord, « A tunable multicolour 'rainbow' filter for improved stress and dislocation density field mapping in polycrystals using X-ray Laue microdiffraction », *Acta Cryst. A* 69 (2013) 164–170.
- [25] J. Petit, O. Castelnau, M. Bornert, F. Zhang, F. Hofmann, A. M. Korsunsky, D. Faurie, C. Le Bourlot, J. S. Micha, O. Robach, O. Ulrich, « Laue-DIC: a new method for improved stress field measurements at the micron scale », *J. Synchr. Rad.*, 22 (2015) 980-994.
- [26] B. C. Larson, W. Yang, G. E. Ice, J. D. Budai, J. Z. Tischler, « Three-dimensional X-ray structural microscopy with submicrometre resolution », *Nature* 415(2002) 887–890.
- [27] J.-B. Marijon, « Caractérisation 3D de la microstructure et des déformations élastiques des polycristaux par microdiffraction Laue », *thèse de l'Ecole Nationale d'Arts et Métiers, Paris, France (2017)*.
- [28] J. Hektor, J. B. Marijon, M. Ristinmaa, S. A. Hall, H. Hallberg, S. Iyengar, J. S. Micha, O. Robach, F. Grennerat, O. Castelnau, « Evidence of 3D strain gradients associated with tin whisker growth, », *Scripta Mater.* 144(2018) 1–4
- [29] R. R. P. Purushottam Raj Purohit, S. Tardif, O. Castelnau, J. Eymery, R. Guinebrière, O. Robach, T. Ors, J.S. Micha, «Neural network based hkl recognition of Laue spots and its application to polycrystalline materials », *J. Appl. Cryst.*, 55 (2022)737-750.
- [30] M. N. Schneider, X. Biquard, C. Stiewe, T. Schröder, P. Urban, O. Oeckler, « From metastable to stable modifications—in situ Laue diffraction investigation of diffusion processes

during the phase transitions of  $(\text{GeTe})_n\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $6 < n < 15$ ) crystals », *Chem. Commun.*, **48**(2012) 2192–2194

[31] R. R. P. Purushottam Raj Purohit, D. Fowan, S. Arnaud, N. Blanc, J.-S. Micha, R. Guinebretière, O. Castelnau, « Laue microdiffraction on polycrystalline samples above 1500 K achieved with the QMAX- $\mu$ Laue furnace », *J. Appl. Cryst.*, **57** (2024) 470-480.

[32] O. Robach C. Kirchlechner, J.-S. Micha, O. Ulrich, X. Biquard, O. Geaymond, O. Castelnau, M. Bornert, J. Petit, S. Berveiller, O. Sicardy, J. Villanova, F. Rieutord, «Strain and Dislocation Gradients from Diffraction», edited by R. I. Barabash & G. E. Ice, *Imperial College Press/World Scientific Publishing*, (2014) 156–204.

[33] A. Poshadel, P. Dawson, G. Johnson, «Assessment of deviatoric lattice strain uncertainty for polychromatic X-ray microdiffraction experiments », *J. Synchr. Rad.* **19**(2012) 237–244.

[34] O. Ulrich, X. Biquard, P. Bleuet, O Geaymond, P. Gergaud, J. S. Micha, O. Robach, F. Rieutord, «A new white beam X-ray microdiffraction setup on the BM32», *Rev. Sci. Instrum.*, **82**(2011) 033908.

[35] F. G. Zhang, M. Bornert, J. Petit, O Castelnau, «The influence of image noise, calibration error and spot number», *J. Synchrotron Rad.*, **24**(2017) 802-817.

[36] Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, T. Y. R. Lee, « Thermophysical Properties of Matter », *New York: Plenum. Serie Technical Editor*, **13** (1977) 176–194.



## Chapitre III. Anisotropie d'expansion thermique dans des matériaux polycristallins de titanate d'aluminium

---

### III.1. Introduction

Le titanate d'aluminium de structure  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  [1] a une expansion thermique le long de l'axe  $\vec{a}$  négative [2-4]. Cette caractéristique particulière fait que les matériaux à base de titanate d'aluminium ont une expansion thermique macroscopique globalement faible [3]. Depuis les années 1900, les matériaux à base de titanate d'aluminium pur sont connus et utilisés pour leur expansion thermique globalement faible voire négative dans un certain intervalle de température [3, 5]. De plus, le fait que la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  ne soit pas stable à la température ambiante [6-12] a contribué à ce que le titanate d'aluminium pur ne soit utilisé que pour des applications à hautes températures, comme dans les turbines des moteurs d'avions et de fusées, des turbines à gaz des installations marines ou terrestres et dans la fabrication des bougies d'allumage de moteur pour automobiles [12]. La résistance à la rupture au cours du refroidissement de ces matériaux de titanate d'aluminium pur nécessite l'amélioration des propriétés mécaniques de résistance thermique à la rupture [3, 13, 14]. En effet, dans ces matériaux massifs au cours du refroidissement, un système complexe de déformations anisotropes se développent et il y a création de microfissures qui peuvent conduire à la rupture [3, 14], ceci d'autant plus que les cristaux sont gros [15]. Cela rend ces matériaux presque inutilisables à la température ambiante.

Les propriétés mécaniques de ces matériaux dépendent des contraintes induites dans le matériau lors de sa synthèse. Ainsi, on peut induire des contraintes par chargement thermique. A cet effet, il a été montré qu'un cycle thermique de la température ambiante à des températures comprises entre 300 et 400 °C, permet d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques de résistance à la rupture (augmentation des contraintes entre 5 et 50 MPa [5]) tout en augmentant son expansion thermique ( $1\text{-}2 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) [5]. Au contraire, ces matériaux, chauffés à une température supérieure à 400 °C, garderaient un faible coefficient d'expansion thermique mais perdraient cette propriété mécanique de résistance à la rupture [3, 5] (de 90 MPa après synthèse à 1300 °C à 60 MPa après synthèse à 1500 °C [5]). Cela a été expliqué par la fermeture des microfissures lors de la montée en température et l'augmentation des déformations lors du refroidissement créant davantage de microfissures [3, 5, 15]. La présence des microfissures favorise la faible expansion thermique.

Dans les poudres de titanate d'aluminium pur (phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ ), au cours du refroidissement, il y a décomposition eutectoïde en phase  $\alpha$  de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ) et phase rutilé du  $\text{TiO}_2$  [16]. De même, lorsque l'on parvient à synthétiser des cristaux de titanate d'aluminium pur de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à la température ambiante, ceux-ci se décomposent entre 800 °C et 1200 °C [12]. Toutefois, la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  peut être stabilisée par un traitement thermique approprié [16-18], dépendant également de la proportion initiale des phases alumine  $\alpha$  et rutilé, de la taille des cristaux  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , de la rampe du traitement thermique ainsi que de la pureté de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  [18]. Pour une forte proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  par rapport à la phase  $\text{TiO}_2$ -rutilé lors de la synthèse, il apparaît à la température ambiante des cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  entourés (contraints) par des cristaux d' $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et de  $\text{TiO}_2$  agissants comme secondes phases [5] et dans certains cas conduisant à la température ambiante à une forte proportion de phase

d'intercroissance  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  métastable [18-21]. La phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  se décompose également en fonction de la température de traitement thermique en  $2^*\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  [19,20].

L'amélioration des propriétés mécaniques, l'obtention d'une expansion thermique faible et la stabilisation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à la température ambiante nécessitent très souvent l'utilisation d'additifs [22-28].

Après avoir effectué une revue de la littérature sur la structure du titanate d'aluminium (chapitre 1), il apparaît non seulement un problème lié au dispositif expérimental qui entraîne des erreurs de mesures élevées [3, 29], mais également un comportement complexe de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium. Ce comportement complexe se caractérise par :

1. la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  métastable à la température ambiante et se décomposant en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  (rutile) à la température ambiante ;
2. la présence de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  métastable à la température ambiante se décomposant en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  lors d'un cycle thermique adéquat ;
3. la présence de microfissures au cours du refroidissement dans les massifs élaborés à base du titanate d'aluminium.

La phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  étant stable à haute température, nous avons donc développé un certain nombre d'approches afin de déterminer selon plusieurs échelles structurales et, sur des matériaux tant massifs que sur des poudres pures ou dopées *in situ* à haute température, l'anisotropie d'expansion thermique du titanate d'aluminium et les déformations et microfissures induites au cours du refroidissement.

Pour l'étude de l'anisotropie d'expansion thermique multi échelle et les microdéformations locales, deux approches complémentaires de diffraction des rayons X ont été utilisées :

- une mesure globale utilisant un faisceau large monochromatique capable de sonder un grand volume, *i.e.* un grand nombre de cristaux (sur BM02)
- une mesure utilisant un faisceau polychromatique submicronique permettant de sonder un monocristal ou très peu de cristaux (sur BM32).

Les deux mesures ont été effectuées *in situ* en fonction de la température.

Dans un premier temps, nous présenterons les échantillons étudiés et les résultats obtenus au laboratoire sur la décomposition des phases  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , à température ambiante après traitement thermique. Puis, nous allons présenter les résultats obtenus en rayonnement synchrotron sur l'évolution de ces phases en fonction de la température ainsi que des paramètres de maille dans des poudres et des massifs. Enfin, nous déterminerons la variation des microdéformations, dans un massif et dans une poudre, en fonction de la température.

Pour cette étude, il a fallu préparer au préalable des échantillons au laboratoire IRCER afin d'optimiser les expériences à réaliser au synchrotron à l'ESRF à Grenoble.

### III.2. Description des échantillons et résultats préliminaires à température ambiante

Nous disposons de plusieurs échantillons de titanate d'aluminium sous forme de poudre, de massifs broyés ou encore de massifs. Tous les échantillons à l'état brut proviennent des entreprises Merck, Ceramtec, Marusu et Saint Gobain. Les détails concernant les procédés d'élaboration ne sont pas connus dans les détails. Les compositions élémentaires des échantillons étudiés sont présentées dans le tableau 11. Dans l'objectif de différencier les

échantillons à la fois par les entreprises dont ils proviennent, leur état, les dopants principaux présents, la température et le temps de frittage, les échantillons ont été nommés sous la forme VX\_Y\_Z où :

- V représente le symbole des entreprises dont les échantillons proviennent ; Merck, Ceramtec, Marusu et Saint-Gobain qui ont pour symboles respectifs Mk, C, M et SG,
- X représente l'état dans lequel se trouve l'échantillon : P pour poudre et M pour massif,
- Y représente les éléments de dopants principaux présents : Si, Fe, Mg et Zr (tableau12),
- Z représente la température et le temps de frittage, indiqués dans le tableau 12. Les symboles NF, F, VF donnés aux échantillons Marusu proviennent des propriétés de flexibilité qu'ont ces matériaux à l'échelle macroscopique [14]. La durée de frittage pour l'échantillon Ceramtec n'est pas indiquée car elle n'est pas connue.

Les échantillons diffèrent entre autres par la composition chimique, la taille des cristaux, la température et la durée de frittage.

Pour l'échantillon Saint-Gobain pour éviter un nom très long de l'échantillon, nous l'avons renommé sous la forme VX\_Y (tableau 12).

- L'échantillon issu de l'entreprise Merck a été 'synthétisé chimiquement'. Il est pur (pas d'autres éléments) et est constitué principalement à l'état brut de cristaux de la phase  $Al_6Ti_2O_{13}$  ainsi que des cristaux des phases  $Al_2TiO_5-\beta$ ,  $Al_2O_3$  et  $TiO_2$  (figure 50 et figure 51), déterminés par diffraction des rayons X (figure 51).
- Les échantillons issus de l'entreprise Ceramtec, massifs comme poudre, contiennent en plus de la phase principale,  $Al_2TiO_5-\beta$ , une phase vitreuse ( $SiO_2$ ).
- Les échantillons provenant de l'entreprise Marusu, contiennent en plus de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$ , l'élément Fe (Fer) et la phase vitreuse.
- Les échantillons, provenant de l'entreprise Saint-Gobain, contiennent les éléments Mg, Zr et W (tableau 11). La présence de tungstène provient de la pollution par les billes utilisées pour le broyage et ne sera pas considéré dans la labellisation des échantillons Saint-Gobain.

Nous avons étudié, comme on peut le voir dans le tableau 12, douze échantillons de titanate d'aluminium différents par leur composition chimique (dopés ou non dopés), leurs température et durée de frittage et dans deux états (poudres et massifs). Les poudres CP\_Si\_1400 °C, MP\_Fe-Si-NF, MP\_Fe-Si-F, MP\_Fe-Si-VF et SGP\_Mg-Si-Zr ont été obtenue par broyage des massifs. Excepté SGP\_Mg-Si-Zr qui a été broyé en entreprise Saint-Gobain et donc les paramètres de broyages ne sont pas connus, tous les autres échantillons ont été broyés au laboratoire IRCER en utilisant un broyeur planétaire à billes en tungstène avec une vitesse de rotation de 300 tr/min dans les sens des aiguilles d'une montre et le sens contraire pendant 20 minutes, chaque sens de rotation étant suivi d'une pause de 5 minutes (cas de broyage en voie sèche). Dans le cas du broyage en voie humide, nous avons utilisé une vitesse de rotation de 250 tr/min dans les deux sens pendant 1 heure chacune avec une pause de 10 minutes.

Tableau 11 : composition élémentaire en pourcentage atomique mesurée par fluorescence X avec un spectromètre de fluorescence X de marque PANalytical-Zetium dans les poudres de titanate d'aluminium étudiées.

Eléments chimiques	Merck (Mk)	Ceramtec (C)	Marusu F (MF)	Saint-Gobain (STG)
O	62,31	62,51	62,78	62,74
Al	26,09	24,65	22,69	19,04
Ti	11,4	11,99	11,33	14,38
Mg	-	-	-	2,39
Si	0,07	0,68	2,57	0,35
Fe	0,04	0,02	0,48	0,08
Zr	0,06	0,01	0,001	0,4
P	-	0,042	0,02	-
K	-	0,09	0,06	-
Ca	0,02	0,02	0,03	0,03
Nb	0,01	0,01	0,03	0,02
Co	-	-	-	0,11
Na	-	-	-	0,08
Cr	-	-	-	0,02
S	0,02	-	-	-
Ni	-	-	-	0,01
W	-	-	0,02	0,4

Tableau 12 : tableau récapitulatif des échantillons de titanate d'aluminium étudiés et labellisation des échantillons. Les symboles NF, F, VF donnés aux échantillons Marusu proviennent des propriétés de flexibilité qu'ont ces matériaux à l'échelle macroscopique [14].

Fournisseurs	Température et durée du palier de frittage	Nom échantillon
Merck	aucun	MkP
	1500 °C-1h	MkP_1500 °C-1h
	1500 °C-10h	MkP_1500 °C-10h
Ceramtec	1400 °C	CP_Si_1400 °C
		CM_Si_1400 °C
Marusu	1500 °C-1h	MP_Fe-Si_NF
	1600 °C-8h	MP_Fe-Si_F
	1600 °C-16h	MP_Fe-Si_VF
	1500 °C-1	MM_Fe-Si_NF
	1600 °C-8h	MM_Fe-Si_F
	1600 °C-16h	MM_Fe-Si_VF
Saint-Gobain	1600 °C-2h	SGP_Mg-Si-Zr

### III.2.1. Traitement thermique de la poudre MkP

A l'état brut, l'échantillon de poudre MkP était constitué de cristaux dont la taille était inférieure à 50 µm, ceci est observable sur les figures 50a et 50b. Sur la figure 50a ; la couleur gris clair sur les images MEB représente la résine et les cristaux apparaissent en gris foncé. On observe sur ces images des cristaux de taille variée et de forme différente. Dans l'objectif d'effectuer des mesures de diffraction des rayons X, nous avons dans un premier temps broyé la poudre

brute MkP en utilisant un broyeur planétaire pour diminuer la taille des cristaux afin d'augmenter le nombre de cristaux irradié par le faisceau de rayons X. Après broyage en voie humide, nous avons obtenu des cristaux de tailles variées de dimension inférieure à 5  $\mu\text{m}$ . Cette poudre libre de contrainte MkP a été observée par MEB en la déposant sur un scotch carboné (figure 50c et figure 50d) (d'où la présence de couleur noire autour des cristaux (gris foncé) sur les images MEB). Les tailles des grains de poudre MkP et MkP broyées ont été également mesurées par granulométrie (figure 50e-f).

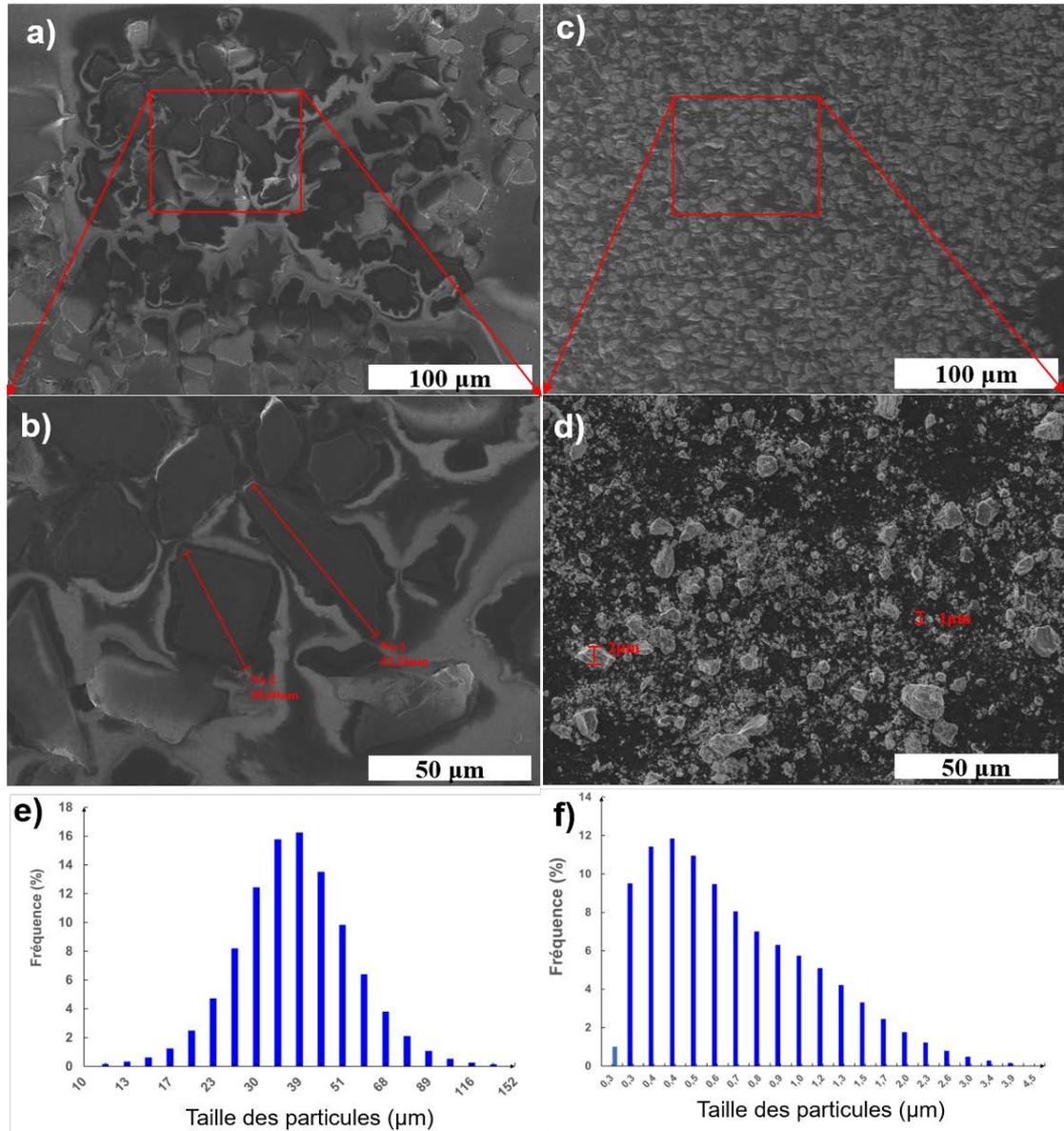


Figure 50 : image de microscopie électronique à balayage : a) sur une région d'environ 200  $\mu\text{m}$  sur un échantillon MkP mélangé à de la résine, b) zoom sur une partie de a), c) sur une région d'environ 200  $\mu\text{m}$  sur un échantillon MkP broyé, d) zoom sur une partie de c) ; e) distribution de la taille des particules obtenue par granulométrie pour un échantillon de poudre brute MkP, f) distribution de la taille des particules obtenue par granulométrie pour un échantillon de poudre MkP broyé à l'eau (broyage en voie humide).

Sur la figure 50e, on observe qu'un grand nombre de particules ont des tailles comprises entre 20 et 50  $\mu\text{m}$ . Sur la figure 50f comme déjà observé par MEB (figure 50d), les particules pour la poudre broyée ont une taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ .

Les mesures par diffraction des rayons X (figure 51) ont été effectuées à l'aide du diffractomètre du laboratoire de l'IRCER afin de déterminer les phases en présence à température ambiante après traitement thermique à différentes températures. Ce diffractomètre a été décrit dans le chapitre 2. Nous avons mesuré une large gamme en Q de 10 à 55  $\text{nm}^{-1}$  avec un pas de 0,0074  $\text{nm}^{-1}$  en 2 s.

Le premier diagramme de diffraction des rayons X, (couleur bleue) sur la figure 51, est celui de la poudre MkP broyée (à noter que celui obtenu sur l'échantillon de poudre non broyée n'est pas très différent). On observe la présence des pics de diffraction de la phase d'intercroissance  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (024, 110 et 130, *etc.*) mais il y a également des pics de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  (002, 020, 022, 130, *etc.*) ainsi que de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (012, 104, *etc.*). En effet, après affinement de Rietveld à l'aide du logiciel MAUD, la poudre MkP broyée contenait 58%vol. de phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , 36%vol. de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , 5%vol. de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et 1%vol. de la phase rutile ( $\text{TiO}_2$ ). Pour décomposer la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  et obtenir une forte proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , une série de traitements thermiques a été effectuée avec un palier d'une durée de 1 heure à la température maximale. Les diagrammes de diffraction obtenus après ces traitements thermiques sont donnés à la figure 51. On observe la disparition de la phase d'intercroissance et une augmentation progressive de la quantité de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  associée à une certaine quantité d'alumine  $\alpha$  et de rutile. Nous avons effectué un dernier traitement thermique à 1500 °C avec un palier de 10 heures (tableau 13). La décomposition de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  s'effectue après un traitement thermique à 1200 °C pendant 1 heure. On observe sur la figure 51 que l'intensité des pics de diffraction 020, 024, 110 et 130 de la phase d'intercroissance  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  décroît au cours du traitement thermique et semble totalement disparaître au profit des pics 020, 024, 110 et 130 de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Néanmoins, la proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  reste au voisinage de 50 % après ce traitement thermique. A l'inverse, elle devient très majoritaire après un traitement thermique de 1500 °C durant 1 heure. L'augmentation de la durée (10 h) de ce traitement thermique à 1500 °C n'induit pas d'augmentation significative de la quantité de cette phase (tableau 13).

Tableau 13 : quantification des phases  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2$ -rutile après différents traitements thermiques.

Traitement thermique	$\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$	$\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$	$\text{TiO}_2$ -rutile
$T_{\text{Amb}}$	58%vol.	36±0,6%vol.	5±0,3%vol.	1±0,1%vol.
1100 °C-1h	4±0,4%vol.	72%vol.	15±0,5%vol.	9±0,3%vol.
1200 °C-1h	0	48%vol.	34±0,7%vol.	18±0,4%vol.
1500 °C-1h	0	90%vol.	9±0,3%vol.	1±0,1%vol.
1500 °C-10h	0	91%vol.	9±0,3%vol.	0

L'augmentation de la proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  au cours de ce traitement thermique est associée à la croissance des cristaux de cette phase. Cette croissance des cristaux est illustrée à la figure 52a par une observation en microscopie électronique à balayage d'une poudre MkP broyée et traitée thermiquement à 1500 °C pendant 1 heure (échantillon MkP\_1500 °C-1h). Un zoom sur une région de l'image de la figure 52a) permet d'illustrer le

processus de coalescence responsable de l'augmentation de la taille des cristaux. On observe un regroupement de cristaux de petite taille ( $\leq 2\mu\text{m}$ ) autour de gros cristaux ( $\sim 3\text{-}5\mu\text{m}$ ) (figure 52b).

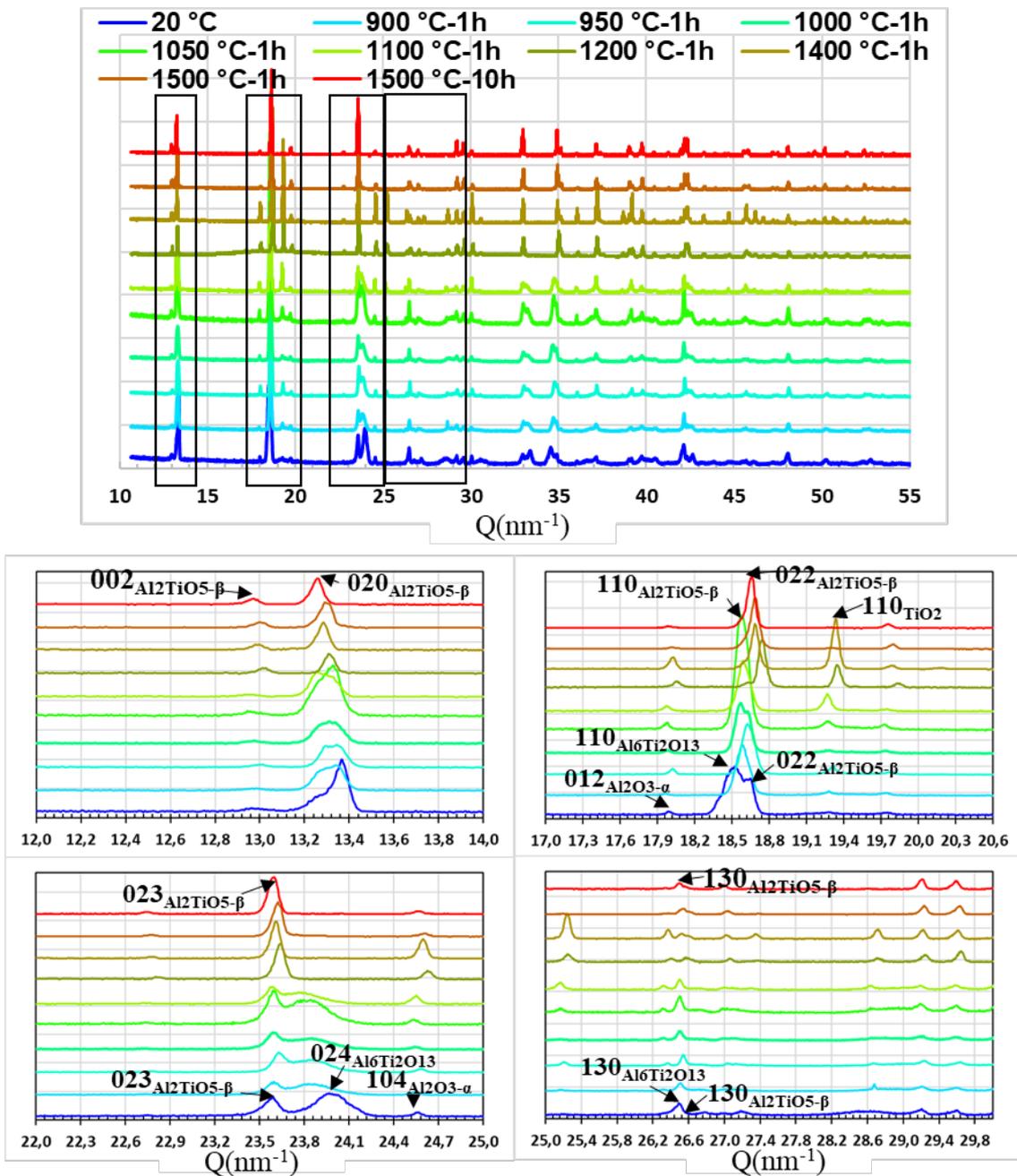


Figure 51 : diagrammes de diffraction des rayons X sur la poudre Merck et zoom sur certaines parties d'intérêt de ces diagrammes.

Les mesures de spectroscopie en dispersion d'énergie (EDS) sur les zones 1, 2 et 3 repérées sur la figure 52b nous montre que les zones 1 et 2 ont presque la même teneur en aluminium 28 %At. (zone 1) respectivement 32 %At. (zone 2) et la teneur en titane est à peu près la moitié de celle de l'aluminium (tableau 14). Les zones 1 et 2 correspondent aux cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5-\beta$  contrairement à la zone 3 où l'on a une teneur en titane (41 %At.) plus élevée que

celle de l'aluminium (23 %At.) marquant ainsi fortement la présence des cristaux  $TiO_2$ -rutile. Les éléments C et Pt dans le tableau 14 proviennent de la métallisation. En déterminant la distribution de la taille des particules par granulométrie (figure 52c), on peut conclure que la plupart des particules  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  ont une taille inférieure à 50  $\mu m$  après un traitement thermique à 1500 °C pendant 1 heure, presque proche de la taille des cristaux avant broyage. Notons que la taille des particules déterminée par granulométrie avant le traitement thermique était inférieure à 5  $\mu m$  (figure 50f) et qu'après le traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures cette taille passe à 50  $\mu m$  (figure 52c). On a bien une croissance des particules par coalescence (figure 52a-b).

Tableau 14 : quantification élémentaire obtenue par EDS sur les zones marquées sur les images MEB des échantillons MkP\_1500°C-1h, MkP\_1500°C-10h, CP\_Si\_1400 °C, SGP\_Mg-Si-Zr et MP\_Fe-Si\_F (figure 52, figure 53 et figure 54).

MkP_1500°C-1h		Zone 1	Zone 2	Zone 3
<b>Eléments</b>	<b>Raies</b>	%At.		
O	K $\alpha$	48	59	29
Al	K $\alpha$	28	32	24
Ti	K $\alpha$	14	7	41
C	K $\alpha$	8	1	4
Pt	L $\alpha$	2	1	3
		<b>MkP_1500°C-10h</b>	<b>CP_Si_1400 °C EDS 1</b>	<b>CP_Si_1400 °C EDS 2</b>
<b>Eléments</b>	<b>Raies</b>	%At.		
O	K $\alpha$	62	54	68
Al	K $\alpha$	35	32	22
Ti	K $\alpha$	3	12	9
Si	K $\alpha$		1	1
		<b>SGP_Mg-Si-Zr EDS 3</b>	<b>SGP_Mg-Si-Zr EDS 4</b>	<b>MP_Fe-Si_F</b>
<b>Eléments</b>	<b>Raies</b>	%At.		
O	K $\alpha$	64	51	61
Al	K $\alpha$	17	27	28
Ti	K $\alpha$	17	17	10
Mg	K $\alpha$	3	4	1
Si	K $\alpha$	0	1	1
Zr	L $\alpha$	0	0	

Le traitement thermique, effectué de la température ambiante jusqu'à 1500 °C pendant 1 heure, nous a permis d'observer la disparition de la phase  $Al_6Ti_2O_{13}$  par décomposition en phases  $Al_2TiO_5$ - $\beta$ ,  $Al_2O_3$ - $\alpha$  et  $TiO_2$  à la température ambiante. Afin de n'avoir que des cristaux de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$ , nous avons réalisé un traitement thermique à 1500 °C pendant 10 heures afin que le reste des cristaux de  $TiO_2$  réagissent avec les cristaux  $Al_2O_3$ - $\alpha$  pour former des cristaux de  $Al_2TiO_5$ - $\beta$ . Cependant, après ce traitement thermique, il restait encore une proportion de phase  $Al_2O_3$ - $\alpha$ .

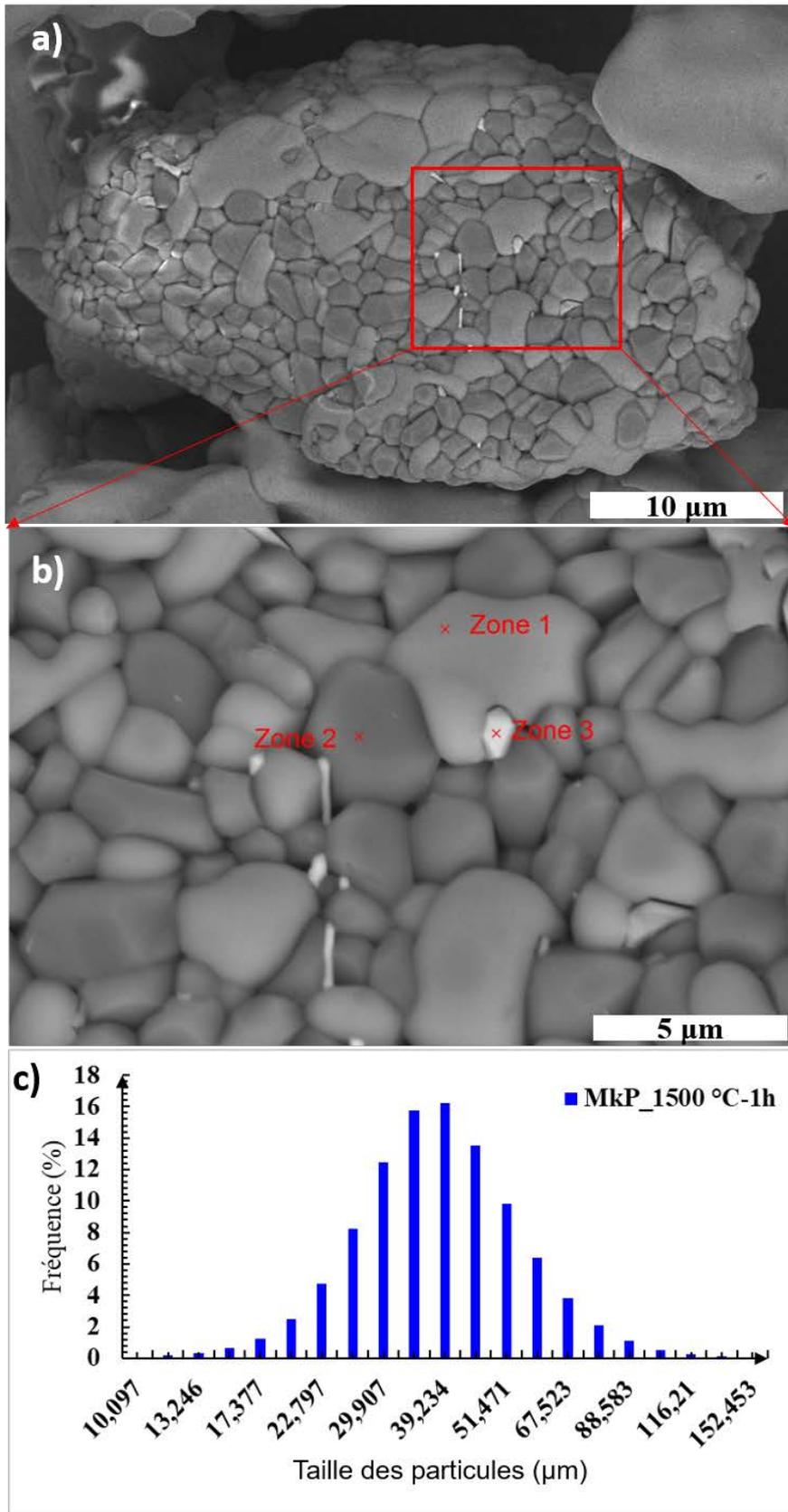


Figure 52 : a) image MEB de la coalescence dans la poudre MkP de titanate d'aluminium, b) zoom sur une région de l'image a), c) distribution de la taille des particules de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  obtenue par granulométrie.

En effet, après affinement de Rietveld du diagramme de diffraction des rayons X sur l'échantillon traité thermique à 1500 °C pendant 10 h et nommé MkP\_1500 °C-10h, on observe une disparition totale de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  ainsi que de la phase  $\text{TiO}_2$ -rutile au profit de 91 %vol. de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  et 9 %vol. de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ .

La disparition totale de la phase  $\text{TiO}_2$ -rutile laisse supposer que certains cristaux d'alumine  $\alpha$  ont réagi au cours du traitement thermique pour donner des cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  tandis que les cristaux  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  se sont décomposés en phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  donnant ainsi au total à peu près le triple de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  et le double  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  de ce que l'on a dans la poudre brute sans traitement thermique (MkP). Le fait que la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  ne se soit pas totalement transformée est probablement dû au fait que la proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  en solution était trop élevée par rapport à celle de la phase  $\text{TiO}_2$ -rutile contrairement à celle où l'on obtiendrait probablement uniquement de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  (proportion 50%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  et 50%  $\text{TiO}_2$ -rutile [12]) à haute température.

Sur les figures 53a et 53b, on peut observer ces cristaux d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  transformés après un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures, ayant des formes variées. La figure 53a nous montre un ensemble de cristaux dont la composition mesurée par EDS (tableau 14) est celle de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$ . Toutefois, par granulométrie (figure 53c) après ce traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures, on peut voir que la plupart des cristaux ont une taille inférieure à 70  $\mu\text{m}$  (entre 20  $\mu\text{m}$  et 100  $\mu\text{m}$ ) et supérieure à celle obtenue après un traitement thermique à 1500 °C pendant 1 heure (< 50 $\mu\text{m}$ ), traduisant ainsi la croissance des cristaux au cours de la durée du traitement thermique (10 h).

### III.2.2. Traitement thermique et évolution de la structure du titanate d'aluminium

Après un cycle de traitement thermique et mesure *ex situ* à des températures différentes par diffraction des rayons X sur la poudre MkP (figure 51), il en ressort que la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  du titanate d'aluminium est métastable à la température ambiante et se décompose après un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures au profit des phases  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  (91%vol.) et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  (9%vol.). Cette décomposition se traduit par la croissance continue des cristaux d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$ . Cette transformation de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  en phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  serait probablement due à la mise en ordre des défauts principalement les fautes d'empilement le long de l'axe  $c$  [10,18]. En effet, c'est sur cet axe qu'apparaît la phase d'intercroissance.

D'après le diagramme de phases du titanate d'aluminium (chapitre 1), la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  n'est présente qu'à partir de la température d'environ 1300 °C et est donc sous forme métastable à température ambiante. Un des points remarquables est qu'il n'existe pas dans la littérature, jusqu'à présent une structure de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  ordonnée (où les cations  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  occuperaient un seul site atomique). Cela n'est pas étonnant puisque l'entropie augmente avec la température à cause de la diffusion des atomes (principalement Al mais également Ti selon la température) dans la structure et cet état de désordre est due à la différence des valences cationiques (conduisant à une différence de potentiel de site) et de leur rayon ionique (pouvant varier en fonction de la température). L'équilibre thermodynamique est donc obtenu à haute température par le désordre cationique à site cationique préférentiel (Al préfère le site  $8f$  et Ti plutôt le site  $4c$ ) [1]. Skala *et al.* ont montré que la proportion d'occupation des sites des atomes d'aluminium augmentait avec la température de 65,2% à 71,5% dans le site M1, et de 69,4% à 73,3% dans le site M2 de la température ambiante à 1200°C [29].

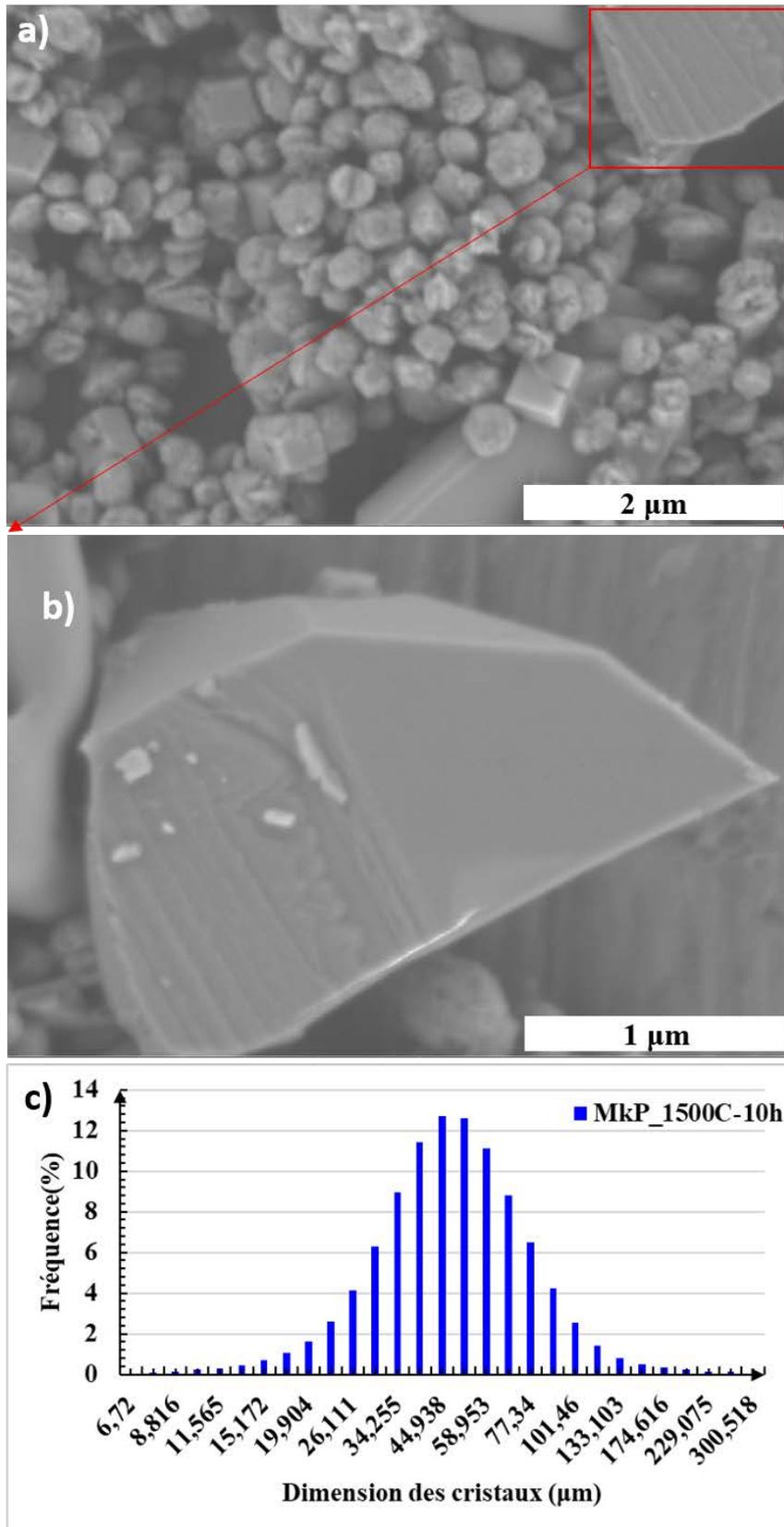


Figure 53 : a) image MEB sur un agglomérat de poudre Mkp\_1500 °C-10h traité thermiquement à 1500 °C pendant 10 h, b) zoom sur un cristal Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β dans cet agglomérat a), c) distribution de la taille des particules de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β obtenue par granulométrie.

Les auteurs notent également le pic de croissance de la proportion d'occupation des mêmes sites dans l'intervalle 800-1200 °C qui correspond à la zone de décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  en alumine  $\alpha$  et en rutile. Ils notent aussi, ainsi que Bayer [4], une croissance de certaines distances oxygène-M1 et oxygène-M2 en relation avec l'élongation des paramètres de maille  $b$  et  $c$  en fonction de la température.

Ils expliquent la variation du taux d'occupation dans les sites atomiques aluminium et titane par le fait qu'il s'agit de changements "pré-transformation" ou pré-eutectoïdes à l'échelle atomique qui peuvent améliorer la décomposition eutectoïde ultérieure lors du refroidissement [29]. Lors de la montée en température, le cristal se contracte fortement éjectant ainsi l'atome de titane, et l'aluminium restant dans l'alumine  $\alpha$ . Cet effet est également observé lors du refroidissement. Cependant, il est important de noter que Skala [29] a utilisé une poudre de titanate d'aluminium synthétisée en mélangeant en proportion équimolaire de l'alumine  $\alpha$  et du rutile puis frittée à 1550 °C pendant 4 heures et broyée. Il obtient une phase prédominante  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  avec une faible proportion d'alumine  $\alpha$  et de rutile à la température ambiante. Cela dit l'obtention d'une proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à la température ambiante nécessite des apports supplémentaires de contraintes qui peuvent être donnés par la température, le temps de frittage ainsi que le broyage.

Aussi, cet apport peut venir également d'un excès d'alumine  $\alpha$  ou de rutile, des dopants, etc. ceux-ci dans l'objectif d'empêcher la croissance des cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Ainsi ces cristaux vont croître car à la température ambiante, nous avons encore de l'alumine  $\alpha$  et du rutile qui peuvent réagir, se dilater et davantage se déformer élastiquement jusqu'à une taille où l'énergie de déformation va être inférieure à l'énergie thermique et cela va donc conduire à la décomposition eutectoïde. Cela est également vrai pour la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ . Le caractère de distorsion de la structure [1, 29] de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  se traduit au niveau des axes cristallographiques par l'allongement des axes  $\vec{c}$  et  $\vec{b}$  à la montée en température et en réponse, l'axe  $\vec{a}$  se contracte [29] afin que l'équilibre thermodynamique soit maintenu. Par contre, au cours du refroidissement  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  se contractent. Dans les deux cas de figure, il existe une énergie pour laquelle il y a décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Ainsi, le mécanisme de stabilisation revient à empêcher ou réduire l'expansion le long de l'axe  $\vec{c}$  ce qui est probablement ce qui se produit dans le cas de la poudre MkP. L'excès d'alumine  $\alpha$  au cours de la synthèse de la poudre MkP a pour but de contraindre la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à la température ambiante par formation principalement d'une phase intermédiaire  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  métastable en forte proportion et une proportion de phase d'alumine  $\alpha$ .

La figure 51 et le tableau 13 nous montrent à la fois la décomposition de la phase métastable  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  au cours du traitement thermique en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et alumine  $\alpha$  puis la décomposition et la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  au cours du traitement thermique. En effet, lors du traitement thermique au-delà de 1100 °C pendant 1 heure, on observe une décomposition de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (restant des résidus ~4%vol.) et la formation de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  essentiellement. Puis pour un traitement thermique 1200 °C pendant 1 heure, il y a une décomposition presque totale de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ . Cependant, pour un traitement thermique plus long à 1500 °C pendant 10 heures, on observe une formation presque totale de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ .

La seule explication de ce processus de décomposition pourrait être la forte mobilité des atomes d'aluminium qui est compatible avec la forte croissance des distances interatomiques

parallèles aux axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  [4,29,30]. Il est important de noter que c'est la première fois que la transformation totale de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et la croissance de cristaux  $\beta$  après un traitement thermique à 1500 °C pendant 10h est observée et quantifiée. Il est possible que cette phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  ne soit pas présente dans les échantillons de poudres dopées et leurs massifs. Il se pourrait que les contraintes induites par le dopage et la microstructure empêchent la présence de la phase intermédiaire  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  dans nos échantillons. Néanmoins, il est apparu qu'un broyage intense pourrait induire la présence de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  (figure 57 du paragraphe III.2.1).

### III.2.3. Contrainte locale induite par le dopage et présence de la phase d'intercroissance

La présence de la phase d'intercroissance dans l'échantillon MkP non traité thermiquement, qui disparaît après un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures, traduit le fait que cette phase est métastable et donc qu'il se pourrait que sous l'effet d'une contrainte interne locale ou externe (microstructure), elle ne se forme pas. Dans le but de vérifier cette dernière hypothèse, nous avons choisi des échantillons de poudre CP\_Si\_1400 °C, SGP\_Mg-Si-Zr, MP\_Fe-Si\_F et massifs CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF dopés. Ces échantillons diffèrent à la fois par le traitement thermique de frittage et les dopants.

Sur les échantillons de poudre CP\_Si\_1400 °C observés par MEB, les cristaux ont une forme arbitraire. Leur teneur en élément est à peu près de 2 Al pour 1 Ti (tableau 14), ce qui est caractéristique des cristaux d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  (figure 54a, EDS1 et EDS2). Les cristaux d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  observés dans l'échantillon CP\_Si\_1400 °C ont une taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$  (figure 54a) comme le montre également la distribution en tailles des particules  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  obtenue par granulométrie (figure 54d). Les échantillons de poudres SGP\_Mg-Si-Zr et MP\_Fe-Si\_F sont constitués de cristaux de formes et tailles variées. Les analyses EDS réalisées sur l'échantillon SGP\_Mg-Si-Zr (figure 54b) dans deux zones, une de couleur gris foncé (EDS3) et l'autre de couleur gris clair (EDS4) donnent respectivement une forte teneur en titane proche de la teneur en aluminium (EDS3) plus caractéristique des cristaux rutilite et une teneur en élément 2 Al pour 1 Ti caractéristique des cristaux d' $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  (EDS4). Les cristaux  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dans l'échantillon SGP\_Mg-Si-Zr ont une taille inférieure à 6  $\mu\text{m}$  (figure 54b) qui est en accord avec les tailles mesurées par granulométrie (figure 54e). Les échantillons de poudre MP\_Fe-Si\_F obtenus par broyage en voie humide donnent deux populations de cristaux de tailles variées : une de taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$  et une autre de taille inférieure à 52  $\mu\text{m}$  (figures 54c et 54f). Ce dernier échantillon est constitué uniquement de cristaux de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dopés par du fer et contient la phase  $\text{SiO}_2$  (tableau 14).

Les échantillons massifs sont constitués en plus de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  (gris clair) d'une phase vitreuse (gris foncé) entourant les grains (figure 55). Le massif CM\_Si\_1400 °C comprend plusieurs phases en plus de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et de la phase vitreuse : la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  (gris) et  $\text{TiO}_2$  (rutilite) (blanc). Ce massif comporte beaucoup plus de fissures que tous les autres massifs. Les massifs MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF ont été frittés dans des conditions différentes (1500 °C-1h pour MM\_Fe-Si\_NF, 1600 °C-8h pour MM\_Fe-Si\_F et 1600 °C-16h pour MM\_Fe-Si\_VF) mais sont de même composition. Ils sont constitués de cristaux de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  entourés par une phase vitreuse (figure 55b-d). La taille des grains de

l'échantillon CM\_Si\_1400 °C est inférieure à 30 µm et celle de l'échantillon MM\_Fe-Si\_NF est inférieure à 20 µm tandis que celles de MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF sont respectivement inférieures à 150 µm et 200 µm. Ces échantillons comprennent quelques microfissures. L'échantillon MM\_Fe-Si\_NF est le moins microfissuré (figure 55b). Les cristaux dans ces massifs ont tendance à s'allonger dans une certaine direction de croissance (figure 55d).

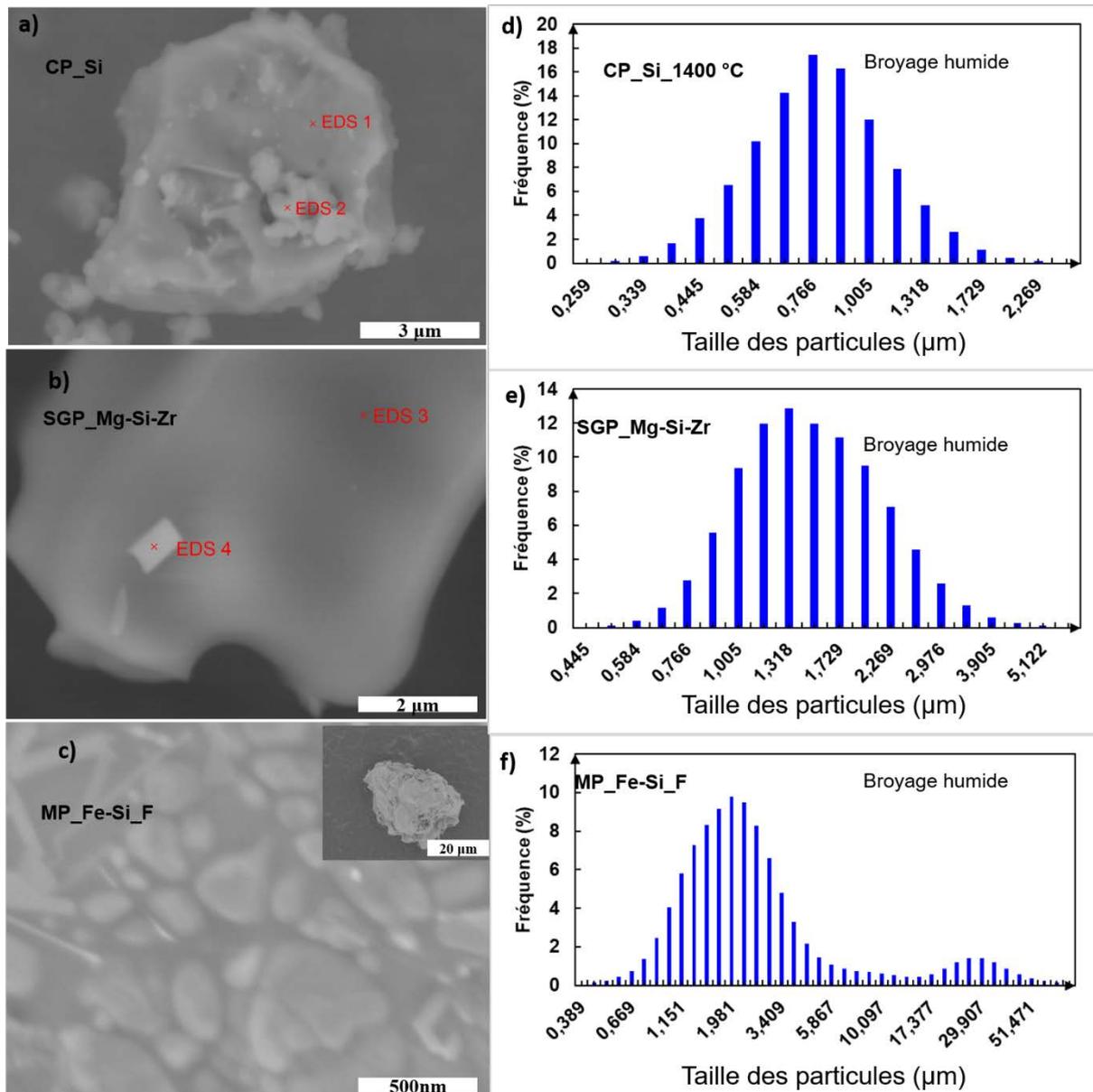


Figure 54 : images MEB de : a) échantillon de poudre CP\_Si\_1400 °C contenant les phases  $Al_2TiO_5-\beta$  et  $TiO_2$ , b) échantillon de poudre SGP\_Mg-Si-Zr contenant les phases  $TiO_2$  (EDS3) et  $Al_2TiO_5-\beta$  (EDS4), c) échantillon de poudre MP\_Fe-Si\_F. Distribution de la taille des cristaux obtenue par granulométrie sur les échantillons de poudre de titanate d'aluminium : d) CP\_Si\_1400 °C, e) SGP\_Mg-Si-Zr, f) MP\_Fe-Si\_F.

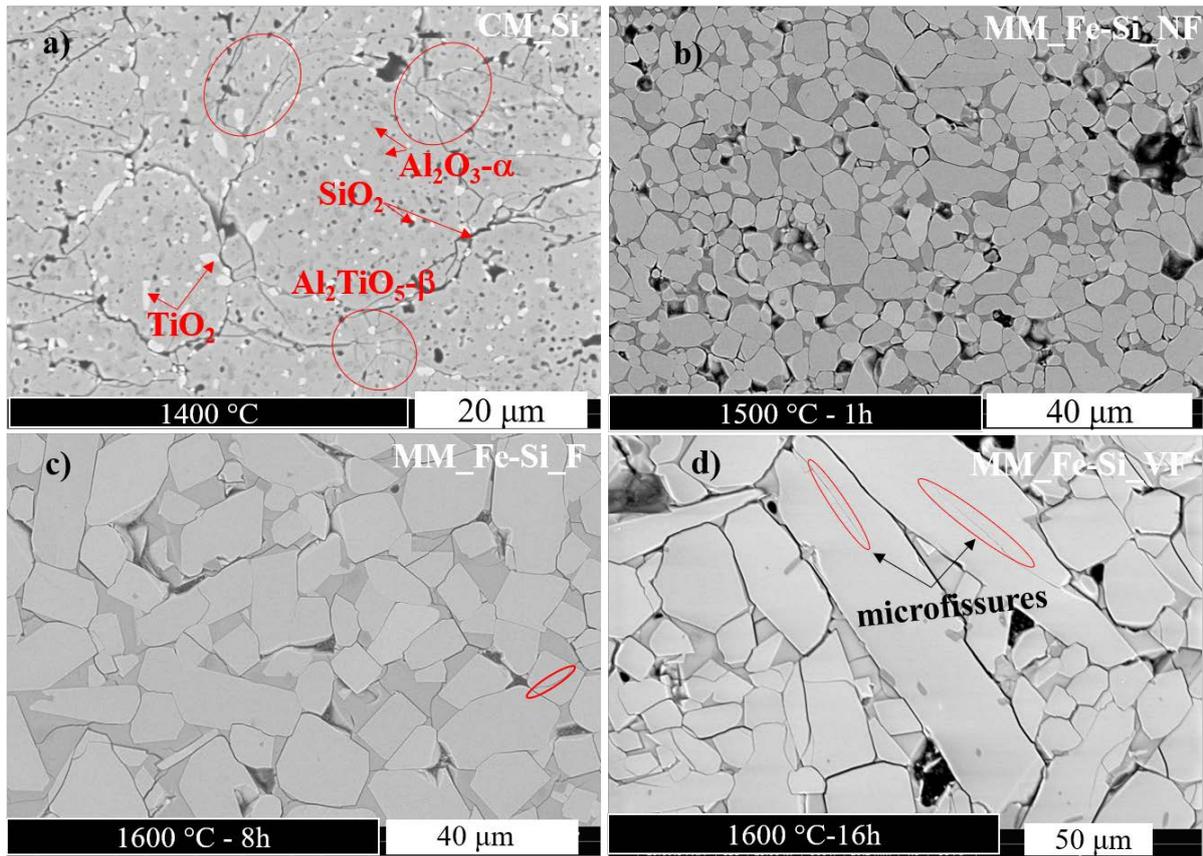


Figure 55 : images MEB des échantillons massifs : a) CM\_Si\_1400 °C constitué de plusieurs phases : titanate d'aluminium  $\beta$  (gris clair), alumine  $\alpha$  (gris sombre), rutile (blanc), phase vitreuse (gris foncé) et contenant plusieurs microfissures, b) MM\_Fe-Si\_NF constitué du titanate d'aluminium  $\beta$  (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé) et contenant très peu de microfissures, c) MM\_Fe-Si\_F constitué du titanate d'aluminium  $\beta$  (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé), d) MM\_Fe-Si\_VF constitué du titanate d'aluminium  $\beta$  (gris clair) et de la phase vitreuse (gris foncé) et contenant quelques microfissures.

Des diagrammes de diffraction des rayons X mesurés à l'aide du diffractomètre de laboratoire sur ces échantillons de poudres et massifs dopés sont donnés à la figure 56. On observe sur cette figure l'absence de la phase d'intercroissance ( $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ ) dans les poudres dopées CP\_Si\_1400 °C, SGP\_Mg-Si-Zr et MP\_Fe-Si\_F (figure 56a) et massifs dopés CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF comme dans la poudre non dopée MkP\_1500 °C-10h (diagramme bleu sur la figure 56). On observe que :

- la poudre CP\_Si\_1400 °C ainsi que le massif CM\_Si\_1400 °C (figure 56b) contiennent en plus de la phase principale  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , les phases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2\text{-rutile}$ ,
- la poudre SGP\_Mg-Si-Zr contient en plus de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , la phase  $\text{TiO}_2\text{-rutile}$ ,
- la poudre dopée MP\_Fe-Si\_F et les massifs MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF contiennent uniquement la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ .

La présence de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à température ambiante dans ces poudres et massifs dopés est due d'une part à la formation de solutions solides par le dopage cationique et d'autre part à la présence de contraintes externes induites par la présence des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ ,  $\text{TiO}_2\text{-rutile}$  ainsi que de la phase vitreuse.

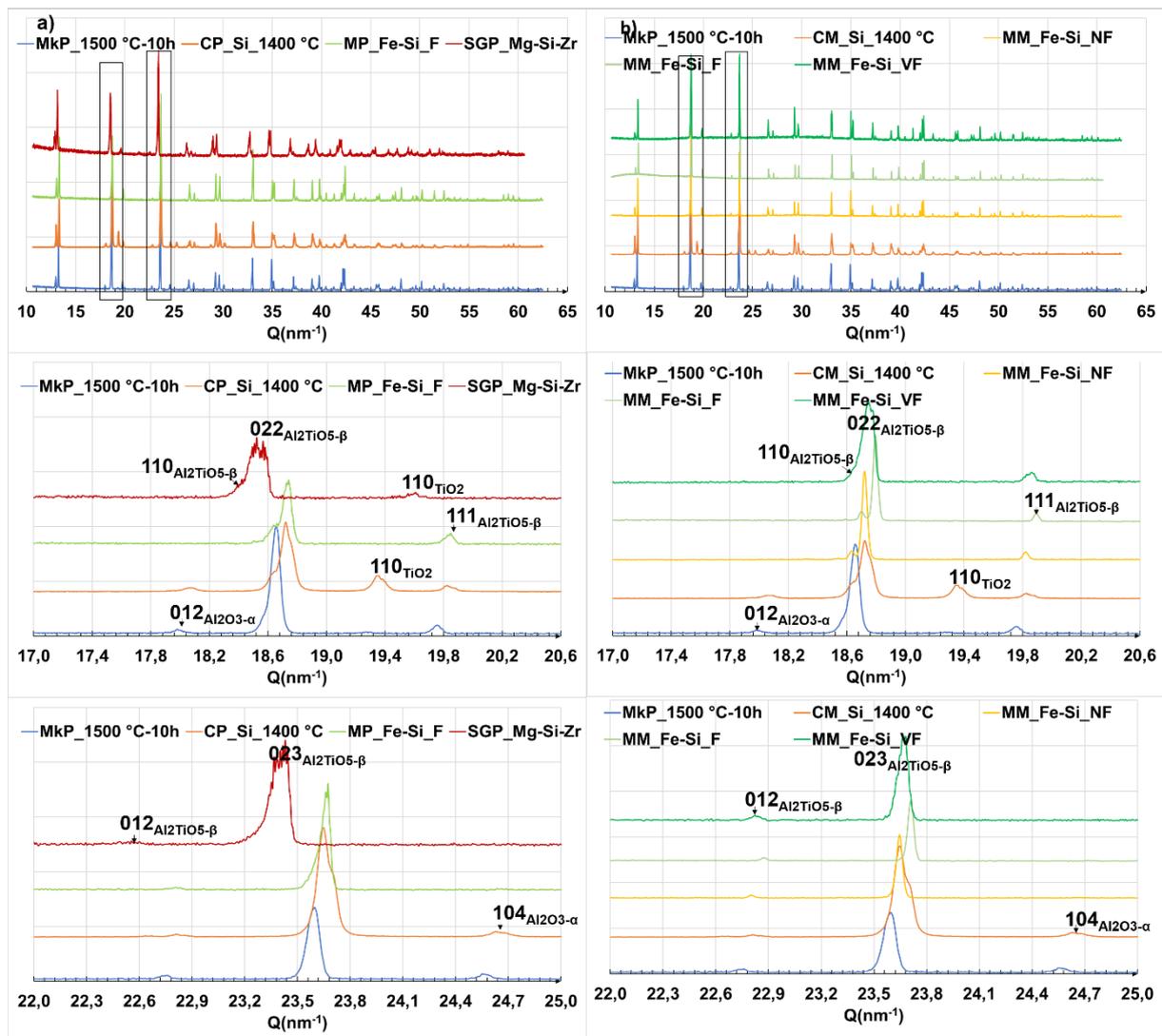


Figure 56 : diagrammes de diffraction des rayons X : a) sur la poudre pure Mkp\_1500 °C-10h (bleu) et sur les poudres dopées CP\_Si\_1400 °C et MP\_Fe-Si\_F. b) sur les massifs CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_VF, MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F.

### III.3. Etude *in situ* en fonction de la température

D'une manière générale, les études qui suivent supposent que la structure de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium pur est connue et nous étudions les écarts à la structure *i.e.* les défauts (ex. microdéformations) *in situ* en fonction de la température. Dans cet objectif, nous allons déterminer dans un premier temps le comportement de cette phase en fonction de la température dans les poudres, puis la variation des paramètres de maille moyennés sur plusieurs cristaux dans les poudres et les massifs, et enfin les massifs et les poudres vont être comparés afin de déterminer les déformations résiduelles moyennes.

### III.3.1. Evolution de la phase $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ *in situ* en température dans les échantillons de poudres

Le suivi de la présence des différentes phases, de la température ambiante jusqu'à 1300 °C, puis durant le refroidissement est illustré par les diagrammes de diffraction des rayons X mesurés *in situ* sur la ligne BM02 à l'ESRF sur les échantillons MkP\_1500 °C-10h (figure 57) et MP\_Fe-Si\_F (figure 59). Le montage a été décrit au chapitre 2.

Dans les diagrammes obtenus sur l'échantillon MkP\_1500 °C-10h, on voit bien que de 100 °C à 1000 °C, la phase principale est la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  suivie d'une faible présence de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et quelques résidus de la phase  $\text{TiO}_2$  (figure 57). A 1200 °C, on a décomposition d'un certain nombre de cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , ce qui se traduit par la croissance des pics des phases alumine  $\alpha$  et  $\text{TiO}_2$ -rutile. Cette décomposition n'est pas totale dans cet échantillon car la proportion d'alumine  $\alpha$  introduite au départ pour la synthèse de cette poudre est supérieure à la stoechiométrie nécessaire à la formation de la phase  $\beta$  du titanate d'aluminium. A 1300 °C, où on s'attendait à avoir une forte proportion de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  puisque celle-ci est *a priori* selon la littérature [11,12,19] stable aux environs de cette température, nous avons observé une diminution de la phase  $\beta$  et l'apparition de la phase d'intercroissance  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  ainsi qu'une forte présence des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2$ ; la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  demeure quant à elle lors du refroidissement jusqu'à la température ambiante (figure 57a-b). Ces évolutions de la quantité de phases  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2$  lors de la montée en température de la température ambiante à 1200 °C dans l'échantillon MkP\_1500 °C-10h sont regroupées dans la figure 58a. La mesure à 1300 °C et la descente en température étant difficile à quantifier à cause de la présence de la phase d'intercroissance, nous ne les avons pas considérées. Il a été possible de quantifier les phases dans l'échantillon CP\_Si\_1400 °C lors de la montée en température jusqu'à 1300 °C (cela est similaire à l'échantillon MkP\_1500 °C-10h) et le retour à la température ambiante. Le fait que nous ayons pu quantifier les phases est probablement lié à la présence de la phase vitreuse ou du fait que cet échantillon n'est pas totalement libre de contrainte puisqu'il est issu du broyage du massif CM\_Si\_1400 °C contrairement à l'échantillon MkP\_1500 °C-10h qui a été synthétisé chimiquement. De 1200 °C à 1300 °C lors de la montée en température, il est observé une chute du taux de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  qui passe de 95%vol. (à 1200 °C) aux alentours de 80%vol. (à 1300 °C) (figure 58b).

Lors de la descente en température de 1300 °C à la température ambiante, on a de manière globale une légère décomposition de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  qui passe de 80%vol. (à 1300 °C) à 70%vol. (à 20 °C) et une augmentation progressive des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2$ -rutile (figure 58b).

Une chose peut expliquer l'apparition de la phase d'intercroissance à 1300 °C dans l'échantillon MkP\_1500 °C-10h. Le fait que la composition globale corresponde à plus d'alumine  $\alpha$  que de rutile implique que l'on ne peut avoir la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  seule. Il est toutefois possible d'avoir une composition eutectoïde avec une forte proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et une faible proportion de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  provenant du fait que toute la phase  $\text{TiO}_2$ -rutile réagit avec une partie de la phase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  pour donner la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Ainsi entre 1000 °C et 1200 °C, seules les deux phases  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  à 91%vol. et  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  à 9%vol. sont présentes, comme nous l'avons déjà rencontré avec la même poudre mais mesuré à la température ambiante après un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 heures (tableau

13). Au voisinage supérieur à 1200 °C et aux alentours de 1300 °C, les cristaux d'Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β se transforment en phase Al<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, ce qui est typiquement le comportement de ce composé à composition variationnelle [6]. Dans l'échantillon de poudre CP\_Si\_1400 °C, on a une décomposition de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β en phases Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-α et TiO<sub>2</sub>-rutile.

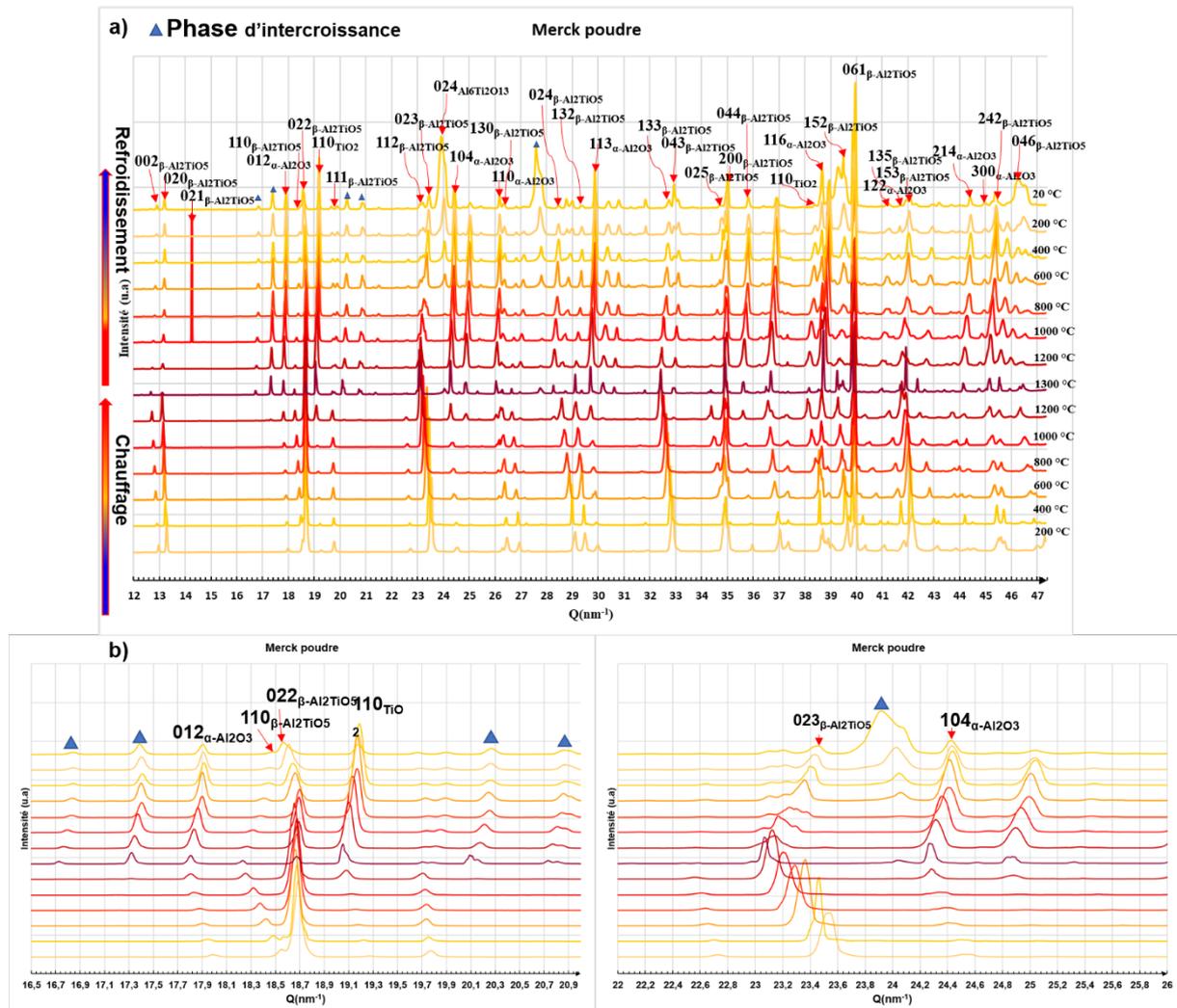


Figure 57 : a) diagrammes de diffraction des rayons X *in situ* à la montée et la descente en température sur un échantillon de poudre MkP\_1500 °C-10h, b) zoom sur deux zones des diagrammes a) montrant la présence de la phase d'intercroissance (triangle bleu).

Il est apparu après broyage en voie humide du massif MM\_Fe-Si\_F une déstabilisation à température ambiante de la phase Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β et une apparition de la phase Al<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub>. Ceci peut être observé sur les diagrammes de diffraction des rayons X de la figure 59 (pics entourés en rouge). On observe sur la figure 59 entre 200 °C et 400 °C, une forte présence de la phase d'intercroissance Al<sub>6</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>13</sub> qui, lors de la montée en température à 600 °C disparaît totalement au profit de la phase unique Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-β jusqu'à 1200 °C. A 1300 °C, il apparaît les phases rutile et alumine α traduisant une décomposition légère de la phase β. Au cours du refroidissement

à 1200 °C, on a à peu près les mêmes phases présentes qu'à 1300 °C. Cependant à 1000 °C lors du refroidissement, on assiste à une brusque apparition de la phase d'intercroissance ainsi qu'une forte présence des phases alumine  $\alpha$  et rutile jusqu'à 200 °C où la phase  $Al_6Ti_2O_{13}$  devient prépondérante, rendant l'affinement de Rietveld à l'aide de MAUD pratiquement impossible.

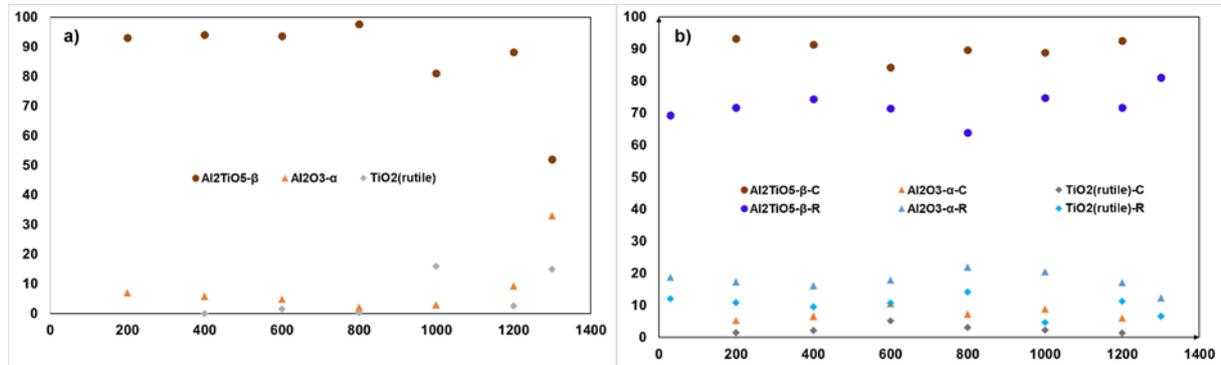


Figure 58 : quantification des phases dans les poudres de titanate d'aluminium : a) évolution des phases lors de la montée en température dans l'échantillon MkP\_1500 °C-10h b) évolution des phases lors de la montée (C pour chauffage) et la descente (R pour refroidissement) en température dans l'échantillon CP\_Si\_1400 °C.

Le broyage en voie humide a donc détruit la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  du titanate d'aluminium en introduisant des défauts (fautes d'empilements) et ainsi créant la phase d'intercroissance  $Al_6Ti_2O_{13}$ . Cette phase existe en lien avec les fautes d'empilements le long du paramètre de maille  $c$  [6,10]. Cependant la montée en température conduit à une résorption des défauts et une disparition totale de la phase d'intercroissance jusqu'à 1300 °C au profit de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$ . Lors du refroidissement à 1000 °C, on a une réapparition de la phase d'intercroissance ainsi que des phases  $Al_2O_3$ - $\alpha$  et  $TiO_2$ -rutile montrant la décomposition de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$ . Plus on refroidit, plus il y a création de défauts et décomposition, donnant ainsi à la température ambiante, une forte proportion de la phase d'intercroissance  $Al_6Ti_2O_{13}$  (figure 59).

### III.3.2. Dilatation thermique au sein d'échantillons pulvérulents

Nous avons étudié la variation des paramètres de maille *in situ* en température de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  du titanate d'aluminium par diffraction des rayons X sur la poudre pure MkP\_1500 °C-10h et les poudres dopées MP\_Fe-Si\_F, CP\_Si\_1400 °C, SGP\_Mg-Si-Zr. L'objectif étant de déterminer les paramètres de maille de référence de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  du titanate d'aluminium qui nous permettront d'effectuer une comparaison avec les paramètres de maille des massifs afin notamment de mettre en évidence l'éventuelle présence de contraintes résiduelles dans les échantillons massifs.

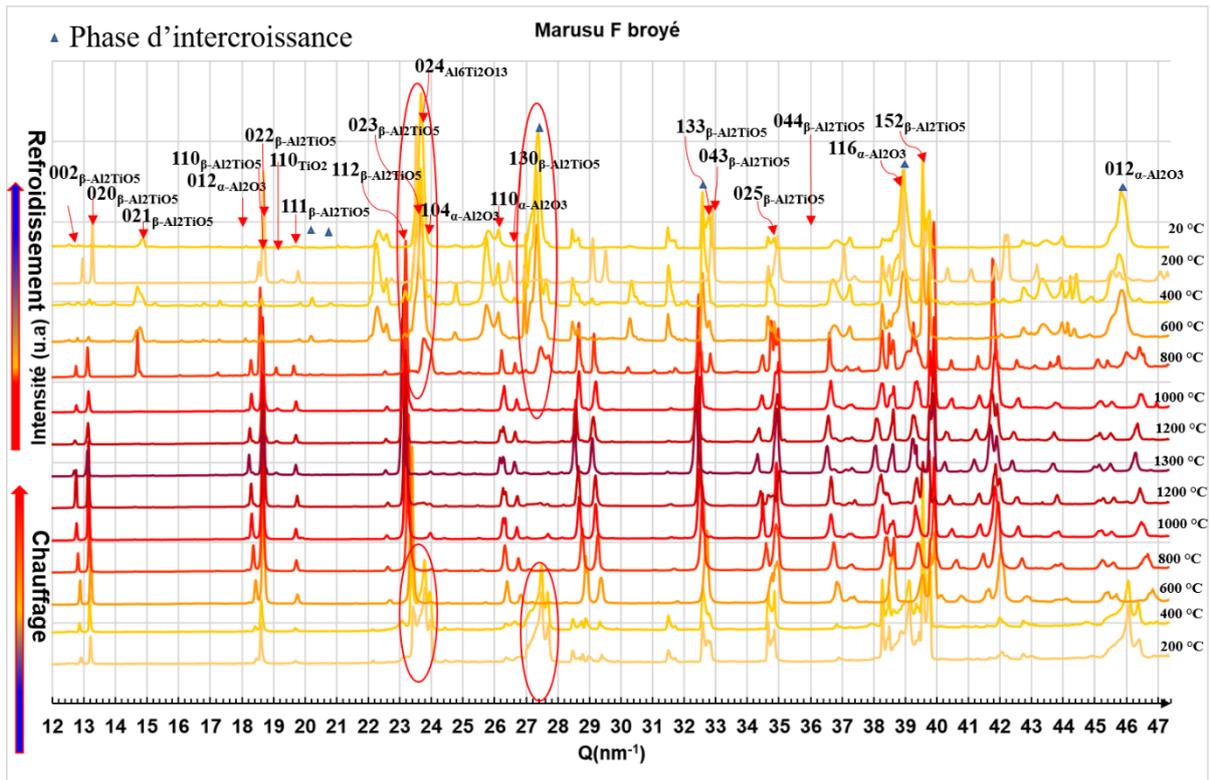
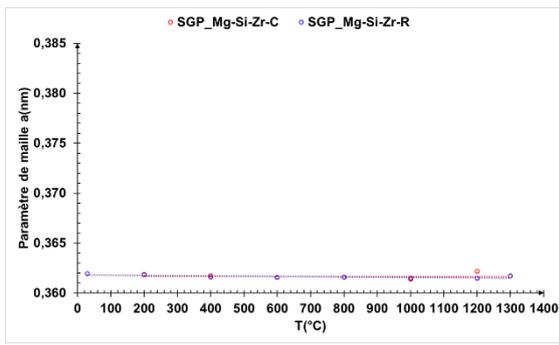
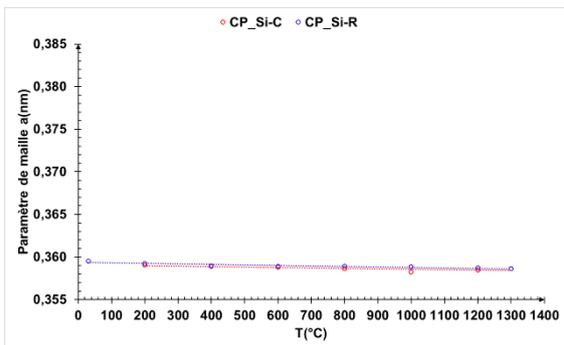
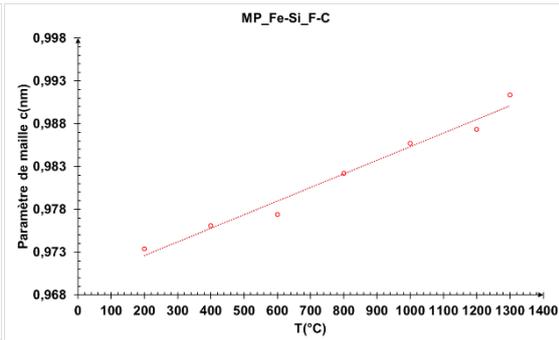
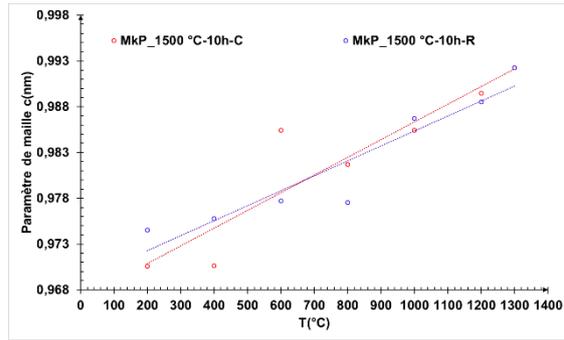
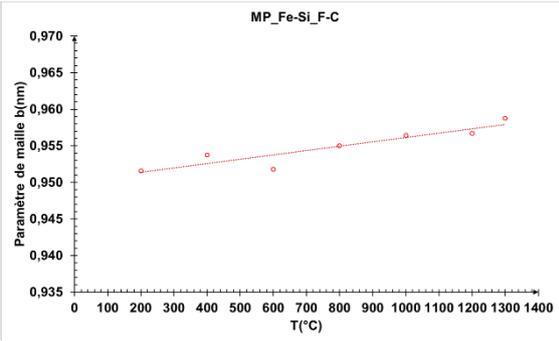
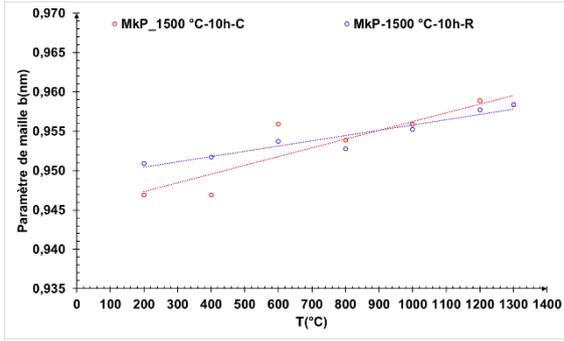
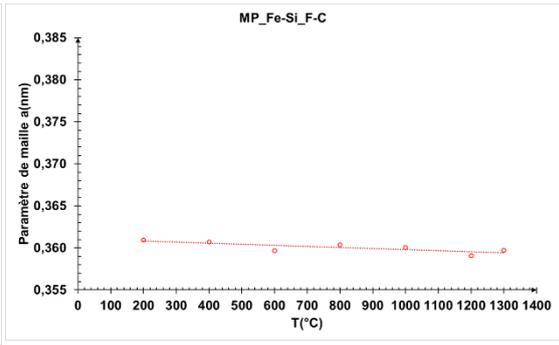
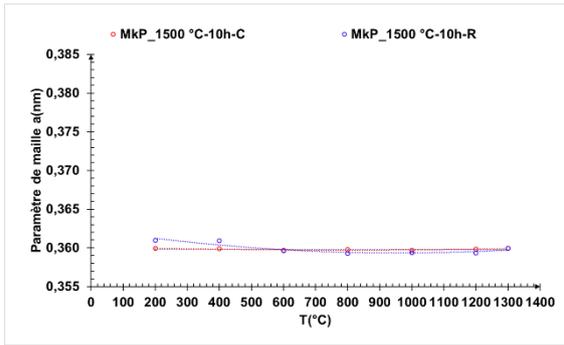


Figure 59 : diagrammes de diffraction par un faisceau des rayons X synchrotron monochromatique *in situ* à la montée et la descente en température sur un échantillon de poudre MP\_Fe-Si\_F. La mesure est faite de 200 °C jusqu'à 1300 °C (du premier diagramme du bas vers le haut), puis retour à 200 °C.

Les lois d'expansion, présentées dans le tableau 15, de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium lors de la montée et la descente en température de la température ambiante à 1300 °C permettent de comparer le comportement des échantillons sous forme de poudre. De manière générale, il existe une plus forte expansion thermique le long des axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  lors du refroidissement que lors du chauffage. Lors de la montée en température, le paramètre de maille  $a$  se contracte faiblement et tend même à être constant dans le cas des échantillons MkP\_1500 °C-10h et SGP\_Mg-Si-Zr (figure 60 et tableau 15). Tandis que les paramètres de maille  $b$  et  $c$  se dilatent fortement ( $c$  se dilatant le plus) lors du chauffage mais il semblerait que l'expansion (contraction) soit légèrement affaiblie lors du refroidissement. Par exemple, on passe de  $11,11 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  lors du chauffage à  $6,72 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  le long du paramètre de maille  $b$  lors du refroidissement dans l'échantillon MkP\_1500 °C-10h (tableau 15) (la référence lors du refroidissement étant prise à 1300 °C). Ces différences d'expansion thermique, entre la montée et la descente en température dans ces échantillons de poudre, pourraient traduire la création des défauts (fautes d'empilement) et la décomposition lors du refroidissement qui entraîne la relaxation des paramètres de maille.



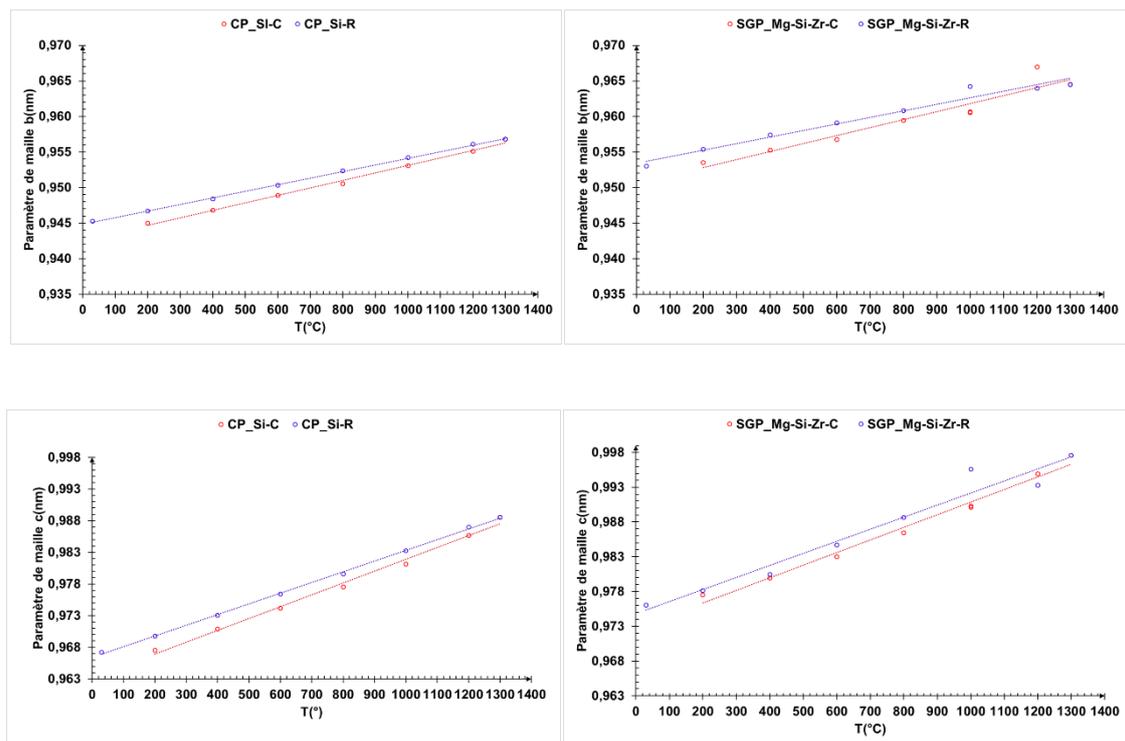


Figure 60 : variation des paramètres de maille de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  en fonction de la température pour des échantillons pulvérulents (C→Chauffage, R→Refroidissement).

Les dopants présents dans les échantillons entraînent une réduction plus ou moins prononcée du coefficient d'expansion de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium. Cela explique le fait que l'échantillon pur MkP\_1500 °C-10h a la plus forte expansion thermique des paramètres de maille  $b$  et  $c$  lors du chauffage ( $11,75 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  respectivement  $20,03 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ), proche de celle trouvée dans la littérature (tableau 5). Cet échantillon a également la plus forte contraction des paramètres de maille  $b$  et  $c$  lors du refroidissement, excepté SGP\_Mg-Si-Zr qui a une tendance à avoir la dilatation du paramètre de maille  $b$  légèrement plus élevée lors du chauffage. Le paramètre de maille  $a$  dans les échantillons MkP\_1500 °C-10h et SGP\_Mg-Si-Zr a une tendance à se contracter plus fortement que pour les autres échantillons. L'échantillon ayant la plus faible contraction du paramètre de maille  $a$  et la plus faible dilatation des paramètres de maille  $b$  et  $c$  lors du chauffage est l'échantillon MP\_Fe-Si\_F. Cela peut être dû à la présence du cation  $\text{Fe}^{3+}$ . Néanmoins, le coefficient de contraction du paramètre de maille  $a$  est très proche de celui trouvé par Morosin [2] ( $-1,4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) de même que celui de l'échantillon CP\_Si\_1400°C ( $-1,48 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) (tableau 15).

Les coefficients de dilatation des paramètres de maille  $b$  et  $c$  dans l'échantillon CP\_Si\_1400°C sont légèrement plus faibles que celui de l'échantillon MkP\_1500 °C-10h lors de la montée en température. Cela peut être dû à la forte présence de la phase  $\text{SiO}_2$  qui a pour rôle de stabiliser la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  en réduisant l'expansion des cristaux. Le mécanisme d'action de la phase  $\text{SiO}_2$  n'étant pas bien connu dans la littérature, je dirais que son action est plus importante à la température ambiante qu'à haute température où l'on se situe dans la zone de stabilité de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  et donc la phase est stable. Lors du refroidissement, on a aussi une contraction des paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  légèrement plus faible par rapport à l'échantillon de poudre pure MkP\_1500 °C-10h (tableau 15). Tous les échantillons pulvérulents ont presque

tous une loi d'expansion thermique anisotrope linéaire (tableau 15) lors de la montée et la descente en température exceptée la poudre MkP\_1500 °C-10h qui a un comportement atypique polynomial (tableau 15) le long du paramètre de maille  $a$  lors du refroidissement et ceci est probablement dû aux défauts générés (principalement les fautes d'empilements le long de l'axe  $c$ ) qui induisent la présence de la phase d'intercroissance).

Tableau 15 : lois d'expansion thermique de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$  dans les échantillons pulvérulents de titanate d'aluminium et coefficients d'expansion thermique de nos échantillons et ceux trouvés dans la littérature. Les indices C et R représentent respectivement le chauffage et le refroidissement.

Label des échantillons	Loi d'expansion thermique (°C)	Coefficient d'expansion thermique ( $10^{-6}$ /°C)	Coefficient d'expansion thermique dans la littérature ( $10^{-6}$ /°C)
MkP_1500 °C-10h	$a_C(T) = 0,3598 - 0,0287 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3624 - 6,358 \times 10^{-6}T + 3,314 \times 10^{-8}T^2$	$\alpha_{aC} = -0,08$	Skala et al [29] (20 °C-1200 °C): $\alpha_a = -2,38 \pm 0,32$
	$b_C(T) = 0,9451 + 11,110 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9491 + 6,716 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 11,75$ $\alpha_{bR} = 7,08$	$\alpha_b = 11,97 \pm 0,6$
	$c_C(T) = 0,9670 + 19,368 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9690 + 16,355 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 20,03$ $\alpha_{cR} = 16,88$	$\alpha_c = 20,80 \pm 0,57$
CP_Si_1400 °C	$a_C(T) = 0,3591 - 0,5310 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3594 - 0,5628 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{aC} = -1,48$ $\alpha_{aR} = -1,57$	Morosin et al [2] (20 °C-600 °C) $\alpha_a = -1,4$
	$b_C(T) = 0,9426 + 10,537 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9449 + 9,253 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 11,18$ $\alpha_{bR} = 9,79$	$\alpha_b = 9,8$
	$c_C(T) = 0,9632 + 18,708 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9664 + 16,920 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 19,42$ $\alpha_{cR} = 17,51$	$\alpha_c = 20,6$
MP_Fe-Si_F	$a_C(T) = 0,3611 - 1,265 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{aC} = -3,50$	Bayer et al [4] (20 °C-1020°C), Buessem et al [3](20 °C-1000 °C) $\alpha_a = -3 \pm 0,3$ $\alpha_a = -2,6$
	$b_C(T) = 0,9502 + 5,965 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 6,28$	$\alpha_b = 11,8 \pm 0,6$ $\alpha_b = 11,8$
	$c_C(T) = 0,9695 + 15,880 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 16,38$	$\alpha_c = 21,80 \pm 1,1$ $\alpha_c = 19,4$
SGP_Mg-Si-Zr	$a_C(T) = 0,3617 - 0,021 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3618 - 0,248 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{aC} = -0,06$ $\alpha_{aR} = -0,69$	Bayer et al [4] (20 °C-520 °C) $\alpha_a = -2,9 \pm 0,2$
	$b_C(T) = 0,9506 + 11,197 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9534 + 9,199 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 11,78$ $\alpha_{bR} = 9,65$	$\alpha_b = 10,3 \pm 0,6$
	$c_C(T) = 0,9728 + 18,108 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9750 + 17,344 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 18,61$ $\alpha_{cR} = 17,79$	$\alpha_c = 20,1 \pm 1$

L'incertitude sur les paramètres de maille de la phase  $Al_2TiO_5-\beta$  du titanate d'aluminium dans l'échantillon MkP\_1500 °C-10h obtenue sur le logiciel MAUD est de l'ordre de  $10^{-6}$  (nm) lors de la montée en température le long du paramètre de maille  $a$  et de  $10^{-5}$  (nm) le long des paramètres de maille  $b$  et  $c$ . Ceci peut être dû à la difficulté de l'analyse de Rietveld. Au cours de la descente en température l'incertitude sur le paramètre de maille  $a$  est de l'ordre de  $10^{-5}$  (nm), et l'incertitude sur  $b$  et  $c$  est de l'ordre de  $10^{-4}$ (nm), soit pratiquement un facteur 10 par rapport à la situation lors du chauffage.

Après l'étude des échantillons de poudre de phase principale  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , nous allons par la suite étudier les cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  situés au sein de matériaux massifs et donc potentiellement sous contraintes internes.

### III.3.3. Variation des paramètres de maille dans des matériaux massifs denses

Les échantillons massifs étudiés dans ce paragraphe ont déjà été décrits dans le paragraphe III.2. Il n'est pas question de discuter des procédés de fabrication de ces échantillons polycristallins denses. Toutefois, on retient que le massif CM\_Si\_1400 °C qui a été obtenu par frittage à 1400 °C et comprend en plus de la phase principale de titanate d'aluminium  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , les phases alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et rutile  $\text{TiO}_2$  ainsi qu'une phase vitreuse riche en silice (figure 55a). Les cristaux constituant ce matériau sont d'une taille inférieure à 50  $\mu\text{m}$  et l'on observe la présence des microfissures intergranulaires et intergranulaires (tableau 16). Les trois autres échantillons massifs MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF diffèrent par la taille de leurs cristaux (< 20  $\mu\text{m}$ , < 150  $\mu\text{m}$  et < 200  $\mu\text{m}$  respectivement) obtenus lors de traitements thermiques de frittage différents : 1500 °C-1h, 1600 °C-8h et 1600 °C-16h (tableau 16).

Tableau 16 : traitement thermique de frittage, tailles des cristaux et degré de fissuration dans les échantillons polycristallins massifs CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF

Traitement thermique de frittage	Taille des cristaux	Degré de fissuration
1400 °C	< 50 $\mu\text{m}$	Plus forte fissuration
1500 °C-1h	< 20 $\mu\text{m}$	Faible microfissuration
1600 °C-8h	< 150 $\mu\text{m}$	Moyenne microfissuration
1600 °C-16h	< 200 $\mu\text{m}$	Forte microfissuration

Dans ces massifs, la phase vitreuse occupe les interfaces entre les cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  de titanate d'aluminium. Au cours du traitement thermique de frittage, il y a croissance des cristaux de forme anisotrope dans ces massifs de titanate d'aluminium. On observe également la présence de quelques microfissures principalement après le traitement thermique de frittage réalisé à la température la plus élevée (1600 °C pendant 16h). L'échantillon massif CM\_Si\_1400 °C est celui contenant le plus de fissures (figure 55a) ce qui est probablement dû au fait que la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  n'est pas dopée car les dopants (par exemple  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}_2$ ) améliorent les propriétés de résistance thermique à la rupture [13] en agissant sur l'expansion thermique et la croissance de la phase  $\beta$ . Ces échantillons développent donc au cours du cycle thermique de frittage plus ou moins des microfissures selon le dopage et en général, la température et la durée du traitement thermique auquel ils ont été soumis.

Etant données les températures élevées auxquelles sont soumis ces matériaux, ils acquièrent un excès d'énergie stockée sous forme élastique provenant du chargement thermique et cette dernière est déstockée successivement de manière brutale dans le matériau lors du refroidissement en réponse au chargement thermique et crée ainsi d'avantage de microfissures et ceci surtout pour des cristaux de grande taille [15]. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle on a plus de microfissures dans le massif noté MM\_Fe-Si\_VF fritté à 1600 °C

pendant 16 heures que celui noté MM\_Fe-Si\_F fritté à 1600 °C pendant 8 heures, ce qui est dû au grand volume des cristaux. Au cours d'un cycle thermique supplémentaire, il y a fermeture des microfissures et cela se traduit par une augmentation des propriétés mécaniques (le module d'Young obtenu par échographie ultrasonore ainsi que le coefficient de dilatation augmentent avec la température, figure 61a-b). L'énergie de cohésion du matériau décroît généralement en fonction de la température dans la plupart des matériaux non microfissurés [14].

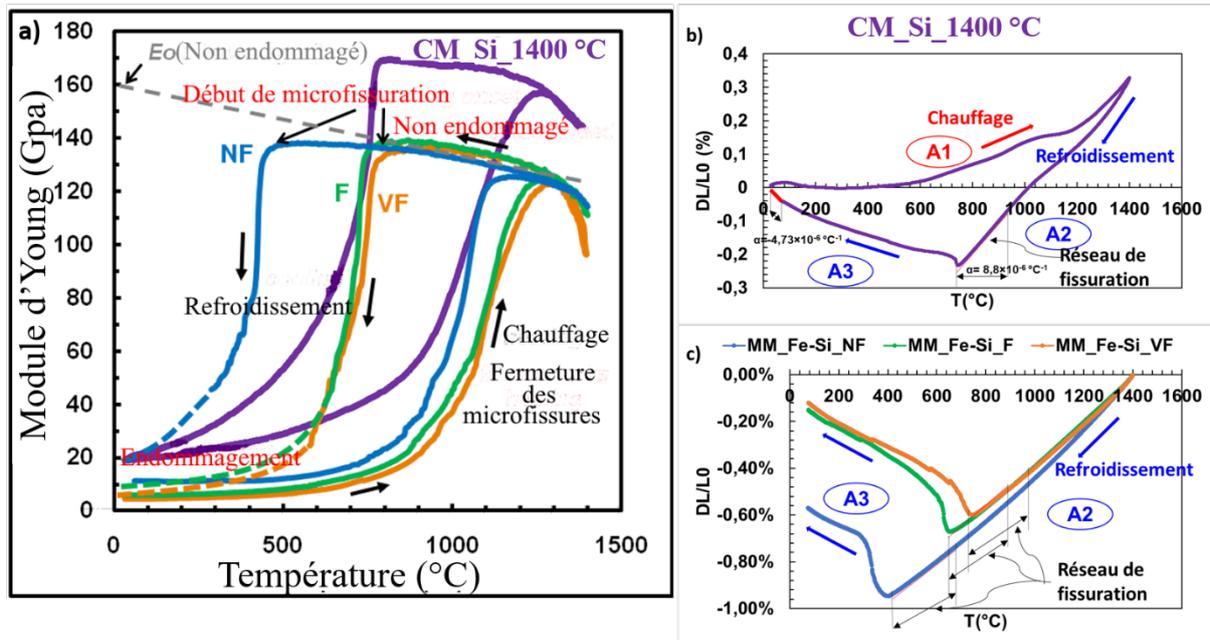


Figure 61 : a) variation du module d'Young en fonction de la température dans les massifs CM\_Si\_1400 °C (violet), MM\_Fe-Si\_NF (bleu), MM\_Fe-Si\_F (vert) et MM\_Fe-Si\_VF (orange) de phase principale  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Expansion thermique macroscopique : b) CM\_Si\_1400 °C [31], c) MM\_Fe-Si\_NF [14].

De même, au cours du refroidissement, à cause des microfissures, le module d'Young décroît et devient faible à la température ambiante (figure 61a) [31]. Le signe du coefficient de dilatation de ces matériaux devient positif jusqu'à une température où il y a formation d'un réseau de fissuration qui entraîne une relaxation du matériau par microfissuration, se traduisant par un changement de signe du coefficient de dilatation du matériau qui devient négatif à la température ambiante (figure 61b-c).

La faible expansion thermique de ces matériaux de titanate d'aluminium est due à la création et la fermeture des microfissures. On passe d'une valeur absolue du coefficient d'expansion thermique de  $8,8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  avant leur création à  $4,73 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  après (figure 61b). La phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium est stable à haute température et dans un état métastable à la température ambiante, contraint dans le cas du massif CM\_Si\_1400 °C par la présence de la phase vitreuse et des cristaux voisins. Dans le cas des massifs MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F, la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  est stabilisée par la formation d'une solution solide incluant le cation  $\text{Fe}^{3+}$  et par l'existence de contraintes intergranulaires.

Tous les mécanismes apparaissant à l'échelle macroscopique dans les massifs de titanate d'aluminium résultent de processus qui se développent à l'échelle micrométrique de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ . Les paragraphes suivants donnent un résultat tout à fait nouveau sur l'évolution des paramètres de maille de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dans des massifs dopés  $\text{Fe}^{3+}$  (MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F) et non dopés (CM\_Si\_1400 °C) mais contenant une proportion de phase vitreuse et des phases  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$  et  $\text{TiO}_2\text{-rutile}$ .

Comme dans les poudres, on observe une anisotropie d'expansion thermique dans tous les échantillons massifs à la fois pendant la montée et la descente en température (figure 62). Lors de la montée en température de 200 °C à 1300 °C, on a une contraction le long de l'axe  $\vec{a}$  et une dilatation le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et la tendance est linéaire comme le montre la figure 62 et le tableau 8. Ce comportement anisotrope d'expansion lors de la montée en température est connu dans la littérature et est une propriété de la structure de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  du titanate d'aluminium [1-4]. Au cours du refroidissement de 1300 °C à 20 °C, on a une très forte contraction le long de  $\vec{a}$  de 1300 °C à 600 °C dans l'échantillon CM\_Si\_1400 °C, de 1300 °C à 400 °C dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_NF et de 1300 °C à 700 °C dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_F mais également une contraction le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . On observe le long de l'axe  $\vec{a}$ , une forte tendance non linéaire durant le refroidissement et l'écart à la linéarité est accentuée de 1000 °C à 200 °C dans ces échantillons (tableau 17).

Nous remarquons que les valeurs des paramètres de maille le long de  $\vec{a}$  lors du refroidissement dans les massifs est inférieure à celles lors du chauffage. Au contraire, les valeurs des paramètres de maille le long de  $\vec{c}$  lors du refroidissement sont plutôt supérieures à celles lors du chauffage. Les valeurs des paramètres de maille le long de  $\vec{b}$  dans l'échantillon massif CM\_Si\_1400 °C lors du refroidissement sont supérieures à celles lors du chauffage et sont parfois supérieures et parfois inférieures dans les échantillons MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F (figure 62). La différence des valeurs des paramètres de maille le long de  $\vec{b}$  dans les échantillons massifs MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F peut être observée sur la figure 63. Trois valeurs mesurées pendant le refroidissement sont supérieures à celles déterminées durant le chauffage.

La description du processus de refroidissement tout à fait nouveau que nous proposons est la suivante. Au cours du refroidissement de 1300 °C à la température ambiante, à partir de 1200 °C ou un peu plus haut (selon l'échantillon), ces matériaux de titanate d'aluminium de phase principale  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  commencent à développer des contraintes internes anisotropes (il y a contraction le long de  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  et  $\vec{a}$ ) en réponse au chargement thermique et cela induit à 1000 °C une légère relaxation due soit aux nouvelles microfissures créées soit aux microfissures non fermées lors du chauffage. Ces microfissures évoluent en ce combinant en fonction de la température jusqu'à 800 °C (CM\_Si\_1400 °C), 600 °C (MM\_Fe-Si\_F), 400 °C (MM\_Fe-Si\_NF) où il y a création de nouvelles microfissures conduisant alors à la relaxation des contraintes par microfissuration dans le plan  $(\vec{c}, \vec{b})$  et dès lors à une dilatation le long de  $\vec{a}$ . C'est cette relaxation des contraintes par microfissuration dans le plan  $(\vec{c}, \vec{b})$  qui fait que l'on a un comportement linéaire (contraction) des paramètres de maille selon ces axes.

Toutefois, ce processus dépend du taux de microfissures initial et de la taille des cristaux dans le massif. A ce sujet, l'échantillon CM\_Si\_1400 °C formé de cristaux de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  qui ne sont pas dopés a tendance à développer plus de microfissures lors du refroidissement que les

échantillons MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F, qui eux contiennent des cristaux de titanate d'aluminium dopés (figure 55). Les études de Buessem sur l'hystérésis de l'expansion thermique du titanate d'aluminium lui ont permis de déduire que le paramètre de maille  $a$  qui se contracte lors de la montée en température dans le cristal est le seul qui n'est pas affecté par les fissures [3] c'est à dire qui retient le matériau jusqu'à la température ambiante au cours du refroidissement mais cela n'a jamais été démontré. Le comportement non linéaire que l'on observe le long du paramètre de maille  $a$  est un comportement inélastique que développe la phase  $\beta$  du titanate d'aluminium en réponse à la création des microfissures lors du refroidissement dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . On peut remarquer que le comportement le long de  $\vec{a}$  lors de la montée et la descente en température dans la phase  $\beta$  (figure 62) est similaire au comportement du coefficient de dilatation thermique macroscopique (figure 61)

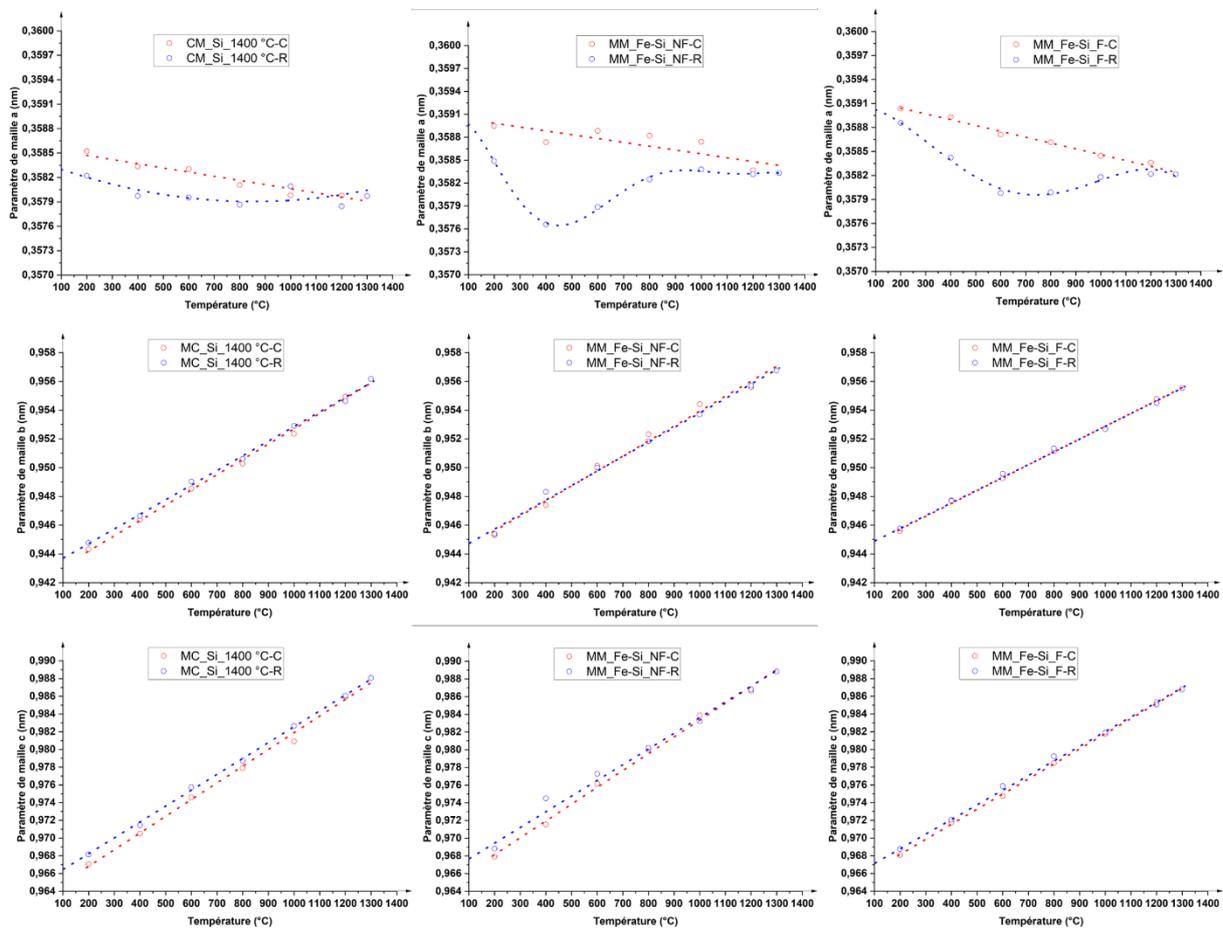


Figure 62 : variation des paramètres de maille de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dans des échantillons massifs dopés et non dopés. C indique le chauffage et R le refroidissement.

Ce comportement varie également en fonction du dopant, de la température et de la durée du frittage. Cela peut être observé sur la figure 62 où l'on remarque la tendance non linéaire le long du paramètre de maille  $a$  au cours du refroidissement. Dans l'échantillon  $\text{CM\_Si\_1400 } ^\circ\text{C}$  on a un comportement non linéaire moins prononcé que celui observé pour les échantillons  $\text{MM\_Fe-Si\_NF}$  et  $\text{MM\_Fe-Si\_F}$  (tableau 17).

Une proposition de description de ce comportement de l'échantillon massif de titanate d'aluminium observé à la figure 62 est la suivante. Les trois matériaux massifs contiennent après frittage plus ou moins de microfissures. L'échantillon CM\_Si\_1400 °C est celui qui en comporte le plus (figure 55a), vient ensuite MM\_Fe-Si\_F (figure 55c) puis MM\_Fe-Si\_NF (figure 55b) qui n'est que très légèrement microfissuré. Lors de la montée en température jusqu'à 1300 °C, il y a fermeture des microfissures mais pas toutes, plus particulièrement en ce qui concerne l'échantillon CM\_Si\_1400 °C car il contient plus de fissures à la température ambiante (figure 55) et de plus au cours du refroidissement un peu plus tard, il est celui qui se relaxe le plus tôt (figure 63). Au cours du refroidissement de 1300 °C à 1000 °C, on a une contraction le long des axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  (figure 62), puis de 1000 °C à environ la température de fissuration maximale ( $T_f$ ), le paramètre de maille le long de  $\vec{a}$  commence à augmenter correspondant à la dilatation du matériau (figure 62). Nous pensons qu'il y a dans cet intervalle à la fois réouverture et regroupement des microfissures et ce, selon l'état de microfissuration initial dans l'échantillon. Selon l'état initial de ces matériaux, il y a réouverture et recombinaison des microfissures de 1000 °C jusqu'à 800 °C dans le massif CM\_Si\_1400 °C, de 1000 °C jusqu'à 400 °C dans le massif MM\_Fe-Si\_NF et de 1000 °C jusqu'à 600 °C dans le massif MM\_Fe-Si\_F. A  $T_f$  plus précisément, on a atteint le taux maximal de fissures et il y a relaxation des paramètres de maille par fissuration et cette relaxation continue jusqu'à la température ambiante. Ceci se traduit sur la figure 62 par une diminution du paramètre de maille  $a$  et les paramètres de mailles  $b$  et  $c$  se rapprochent de ceux de cristaux libres de contrainte. Ce comportement du paramètre de maille  $a$  est typiquement celui obtenu par dilatométrie à l'échelle macroscopique sur ces mêmes échantillons massifs au cours du refroidissement (figure 61b-c) et décrit par trois étapes par Mouiya *et al.* [31] A1 : fermeture des microfissures au cours de la montée en température, A2 : contraction thermique du matériau lors du refroidissement de 1400 °C jusqu'à environ 700 °C et A3 : réouverture des microfissures de 700 °C jusqu'à la température ambiante. Ainsi, l'évolution du paramètre de maille  $a$  permet la description du comportement expansif du matériau fait à base de titanate d'aluminium de phase principale  $Al_2TiO_5-\beta$  au cours de la montée et la descente en température. Cela montrerait pour la première fois le comportement résistant aux microfissures du titanate d'aluminium le long de l'axe  $\vec{a}$ . La présence des microfissures selon la littérature [3] étant perpendiculaire à l'axe  $\vec{a}$  c'est-à-dire dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ , nous investiguerons dans la partie suivante les microdéformations suivants ces axes.

La contribution des dopants reste à être étudiée dans ces massifs et pourrait faire l'objet d'une autre étude.

Pour confirmer l'hypothèse sur la fermeture et l'ouverture des microfissures en fonction de la température dans ces massifs polycristallins de titanate d'aluminium, il serait nécessaire de quantifier le taux de microfissures en fonction de la température. Ceci fait partie d'une autre expérience dont on pourrait par exemple suivre l'évolution de la surface spécifique de ces massifs *in situ* en température par diffusion centrale des rayons X. Une autre possibilité serait de faire une modélisation mécanique pour voir si l'on retrouve le comportement nonlinéaire du paramètre de maille  $a$ .

Dans l'objectif de cartographier les distributions de déformations apparaissant dans les cristaux dans les poudres et les massifs à la température ambiante et en fonction de la température, nous avons étudié les poudres et les massifs par microdiffraction de Laue et cela est présenté dans les paragraphes suivants.

Tableau 17 : lois d'expansion thermique et coefficient d'expansion thermique de la phase  $Al_2TiO_5$ - $\beta$  au sein des échantillons massifs polycristallins : CM\_Si\_1400 °C, MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F.

Label échantillon	Lois d'expansion thermique (°C)	Coefficient d'expansion thermique ( $\times 10^{-6} C^{-1}$ )
CM_Si_1400 °C	$a_C(T) = 0,3586 - 0,5127 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3584 - 1,225 \times 10^{-6}T + 6,685 \times 10^{-12}T^2$	$\alpha_{aC} = -1,43$
	$b_C(T) = 0,9421 + 10,636 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9427 + 10,185 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 11,29$ $\alpha_{bR} = 10,80$
	$c_C(T) = 0,9630 + 18,854 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9641 + 17,910 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 19,57$ $\alpha_{cR} = 18,58$
	$a_C(T) = 0,3591 - 0,5029 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3617 - 2,456 \times 10^{-5}T + 5,127 \times 10^{-8}T^2 - 4,191 \times 10^{-11}T^3 + 1,19 \times 10^{-15}T^4$	$\alpha_{aC} = -1,40$
MM_Fe-Si_NF	$b_C(T) = 0,9435 + 10,409 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9438 + 10,044 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 11,03$ $\alpha_{bR} = 10,64$
	$c_C(T) = 0,9643 + 19,013 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9660 + 17,674 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 19,72$ $\alpha_{cR} = 18,30$
	$a_C(T) = 0,3592 - 0,7294 \times 10^{-6}T$ $a_R(T) = 0,3590 + 6,995 \times 10^{-7}T + 1,103 \times 10^{-8}T^2 + 1,524 \times 10^{-11}T^3 - 5,817 \times 10^{-15}T^4$	$\alpha_{aC} = -2,03$
	$b_C(T) = 0,9440 + 8,949 \times 10^{-6}T$ $b_R(T) = 0,9438 + 8,836 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{bC} = 9,47$ $\alpha_{bR} = 9,36$
MM_Fe-Si_F	$c_C(T) = 0,9648 + 17,031 \times 10^{-6}T$ $c_R(T) = 0,9655 + 16,465 \times 10^{-6}T$	$\alpha_{cC} = 17,65$ $\alpha_{cR} = 17,05$

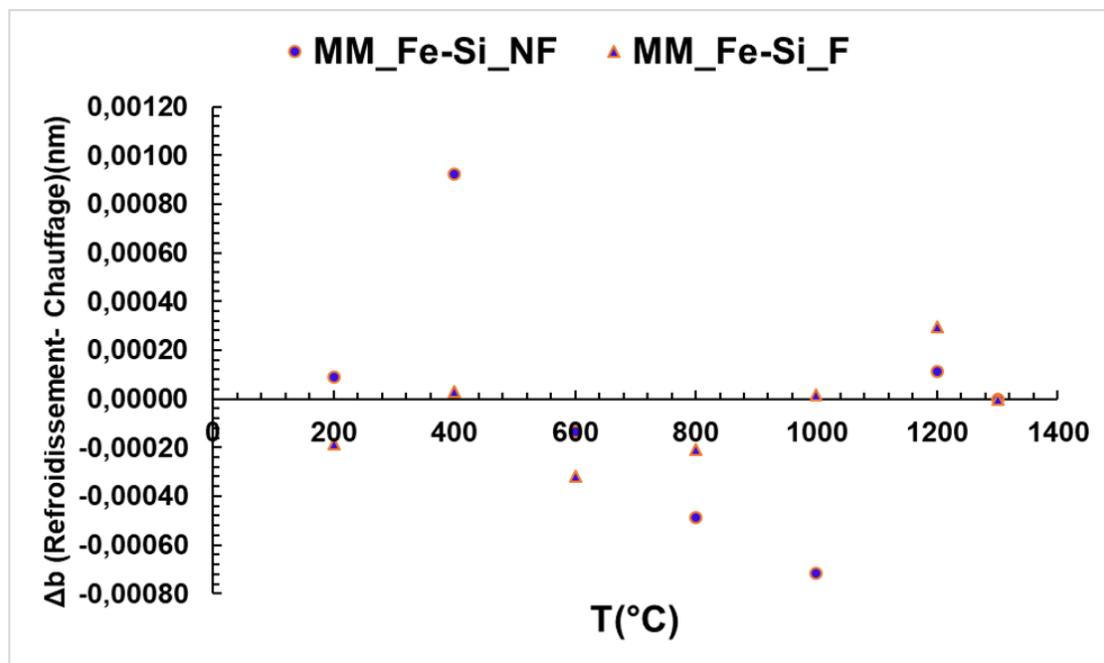


Figure 63 : différence des paramètres de maille  $b$  entre le refroidissement et le chauffage dans les massifs MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F.

### III.4. Distribution de déformations et microfissures

Dans le paragraphe précédent, les mesures étaient moyennées sur un ensemble de cristaux. Dans les paragraphes qui suivent, dans un ensemble de cristaux tant contraints (massifs) que non contraints (poudre), nous avons choisi un cristal que nous sonderons par microdiffraction de Laue (chapitre 2). Cette approche permet d'obtenir la distribution des paramètres de maille relatifs  $b/a$  et  $c/a$  en fonction de la température et donc la distribution de déformations élastiques.

#### III.4.1. Etude à température ambiante

Comme déjà mentionné dans le paragraphe III.2, nos matériaux ont été obtenus par plusieurs méthodes de frittage différentes nécessitant des températures élevées. Ce premier cycle thermique génère des contraintes dites 'résiduelles' et la présence de microfissures. Il est question dans ce paragraphe d'une part de comparer l'état de déformation entre un cristal au sein d'une poudre ou dans un massif de même nature. Pour cette partie, nous avons utilisé les mêmes échantillons que dans le paragraphe III.2. Nous avons cependant ajouté un nouvel échantillon noté MM\_Fe-Si\_VF obtenu par frittage à 1600 °C pendant 16 heures, de même composition chimique que MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F, dont le frittage a entraîné la croissance des cristaux comme le montre la figure 55d. Les cristaux de  $Al_2TiO_5-\beta$  ont par ailleurs une forme très anisotrope.

Comme mentionné précédemment, la microdiffraction de Laue permet de mesurer les ratios  $b/a$  et  $c/a$  mais pas les paramètres de maille eux-mêmes. Il convient donc de fixer la valeur du paramètre  $a$ . Nous avons fixé cette valeur correspondante, à la valeur moyenne obtenue pour chaque température et discutée dans les paragraphes III.2.1 et III.2.2 (tableau 15 et tableau 17). Dans le cas particulier de MM\_Fe-Si\_VF, nous avons utilisé la valeur donnée dans la référence (0,3605 nm) [1] car la mesure par diffraction sur la ligne BM02 (diffraction avec un faisceau monochromatique) n'a pas été possible du fait de la grande taille des cristaux (100-250  $\mu m$ ) (figure 55d) par rapport au volume irradié lors de ce type de mesure (section droite du faisceau : 35  $\mu m(H) \times 360 \mu m(V)$ ) qui conduit à un nombre de cristaux diffractant trop faible.

##### III.4.1.1. Hétérogénéité des déformations dans un massif et dans une poudre

Les images optiques des zones sondées, pour tous les échantillons massifs et poudres, sont données dans les figures 64, 65 et 66. Ces zones ont été choisies selon l'intérêt de la mesure. Par exemple pour limiter les contributions des autres cristaux, nous avons choisi à chaque fois un cristal le plus possible isolé dans le cas d'une poudre et de grande taille dans le cas d'un massif. Dans le cas de la relaxation des déformations résiduelles dans un massif par fissuration, on choisira un cristal fissuré au préalable de la mesure.

En ce qui concerne l'observation de la relaxation des déformations par broyage, nous avons utilisé les échantillons massifs polycristallins de phase  $Al_2TiO_5-\beta$ , MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF, ainsi que les poudres issues de leur broyage. Plusieurs cristaux dans différentes régions, tant dans les massifs que dans la poudre, ont été sondés par un faisceau polychromatique de rayons X de section droite  $0,3 \times 0,3 \mu m$  sur des zones cartographiées observées sur les images optiques avec un pas de mesure de 0,3  $\mu m$  pendant 40 minutes par cartographie (les zones sondées sont sur les images optiques).

Ces cartographies bidimensionnelles mettent en évidence de fortes inhomogénéités de déformation tant dans les échantillons massifs que dans les poudres. Il est important de noter qu'en particulier pour observer la microfissuration dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF, nous avons choisi de plutôt représenter les cartographies 2D des rapports  $b/a$  et  $c/a$  au lieu des cartographies 2D des écarts des paramètres de maille  $b$  et  $c$  comme c'est le cas pour les autres échantillons. Cela ne change en rien l'inhomogénéité que l'on observe car cela est intrinsèque à l'échantillon. Ces hétérogénéités sont illustrées par les cartographies spatiales (2D) des paramètres de maille  $b$  et  $c$  (figures 64 et 65) et des rapports  $b/a$  et  $c/a$  (figure 66). Il est important de noter que la mesure étant volumique (dû à la pénétration du faisceau), il est en principe difficile de savoir, pour les massifs, si la cartographie est celle d'un cristal localisé à la surface de l'échantillon ou en profondeur (l'incertitude absolue étant de l'ordre de  $10^{-3}$ ). Néanmoins, cette cartographie permet de savoir quel cristal a été mesuré par sa forme et son orientation cristallographique.

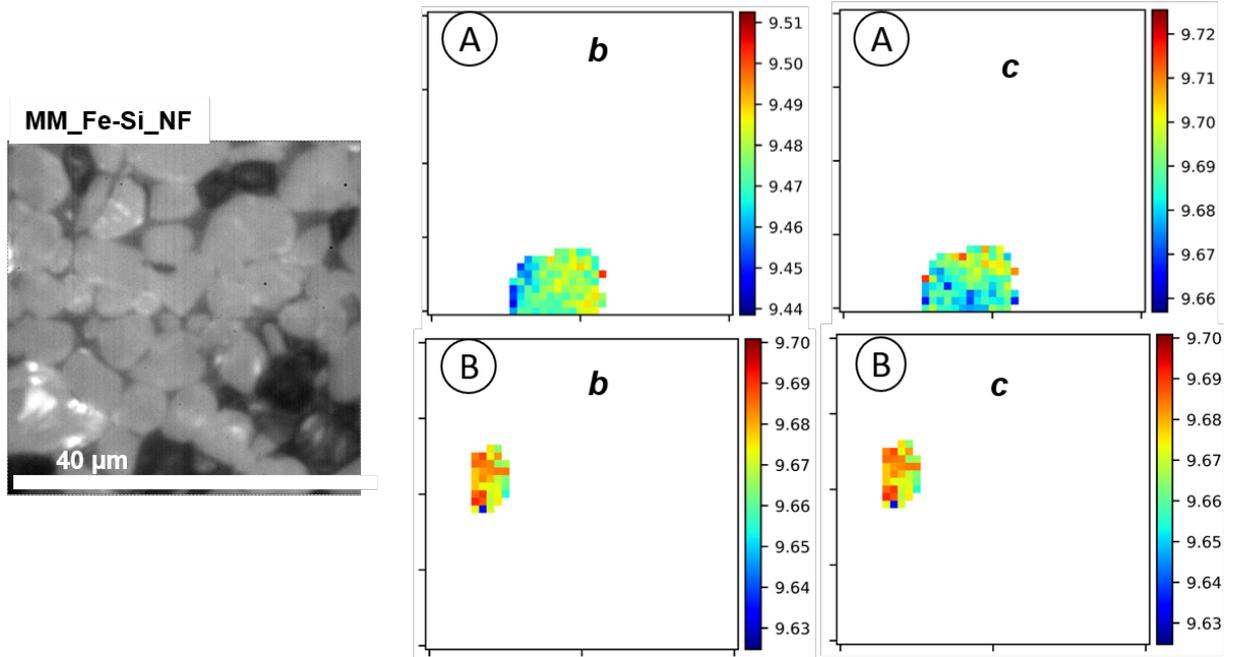
De toutes les cartographies bidimensionnelles du cristal, on détermine les distributions des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans un cristal. Sur les figures 67, 68 et 69, l'axe des abscisses représente les microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et sur l'axe des ordonnées la densité de probabilité de chaque microdéformation mesurée. La courbe en rouge représente le fit gaussien des données.

En observant les graphiques des figures 67, 68 et 69, on remarque que la distribution des microdéformations  $b$  et  $c$  dans les cristaux du massif MM\_Fe-Si\_NF (figure 67A et figure 67B) présente une largeur à mi-hauteur plus élevée que pour les cristaux des massifs MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF (tableau 18), à l'exception de la largeur de la distribution des microdéformations le long de  $\vec{b}$  dans le cristal (A) dans le massif MM\_Fe-Si\_F (figure 68A).

Tableau 18 : largeur à mi-hauteur des distributions des microdéformations  $b$  et  $c$  à la température ambiante dans les échantillons massifs et poudres : MM\_Fe-Si\_NF, MP\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F, MP\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_VF et MP\_Fe-Si\_VF. La nomenclature des échantillons est donnée au tableau 2.

Désignation de l'échantillon	Température de mesure (°)	Fig. de distribution correspondante	FWHM(%) le long de $b$	FWHM(%) le long de $c$
MM_Fe-Si_NF	Ambiante	Figure 67A	0,187	0,195
MM_Fe-Si_NF	Ambiante	Figure 67B	0,273	0,343
MP_Fe-Si_NF	Ambiante	Figure 67C	0,212	0,195
MP_Fe-Si_NF	Ambiante	Figure 67D	0,197	0,218
MM_Fe-Si_F	Ambiante	Figure 68A	0,225	0,133
MM_Fe-Si_F	Ambiante	Figure 68B	0,156	0,147
MM_Fe-Si_F	Ambiante	Figure 68C	0,099	0,112
MP_Fe-Si_F	Ambiante	Figure 68D	0,029	0,063
MM_Fe-Si_VF_R1	Ambiante	Figure 69A	0,082	0,109
MP_Fe-Si_VF	Ambiante	Figure 69B	0,030	0,045

## MM\_Fe-Si\_NF



## MP\_Fe-Si\_NF

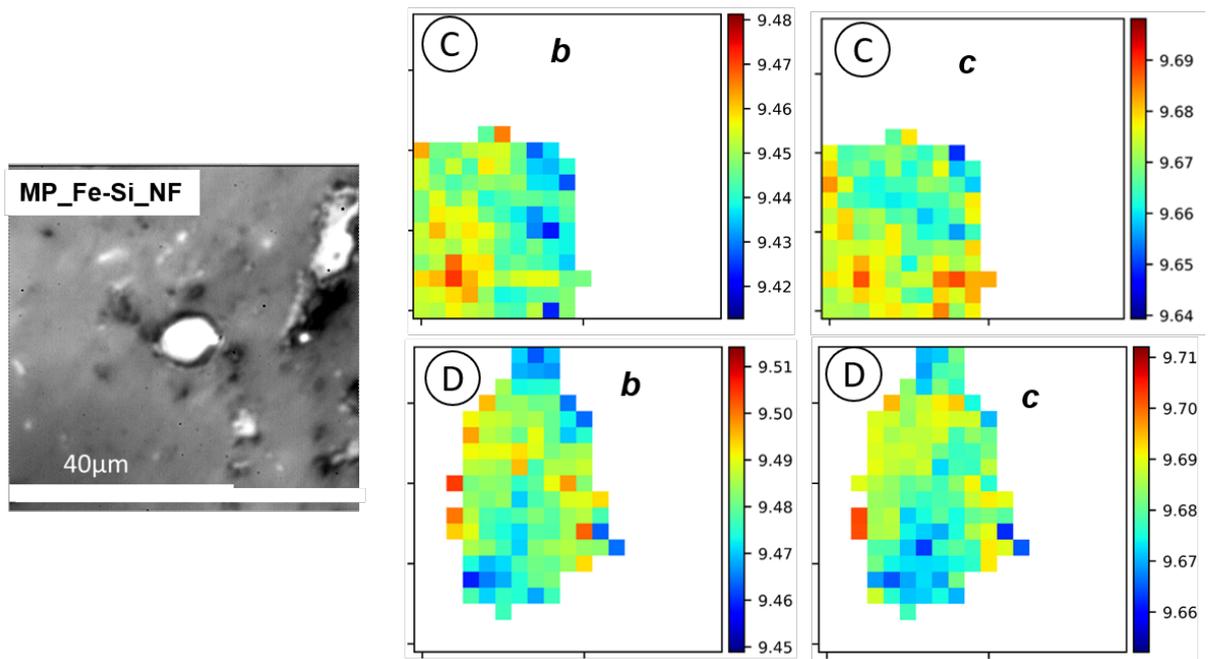


Figure 64 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D des rapports  $b/a$  (noté  $b$  sur la figure) et  $c/a$  (noté  $c$ ) dans deux cristaux (A et B) dans le massif MM\_Fe-Si\_NF et dans deux cristaux (C et D) dans la poudre MP\_Fe-Si\_NF. Mesures à température ambiante.

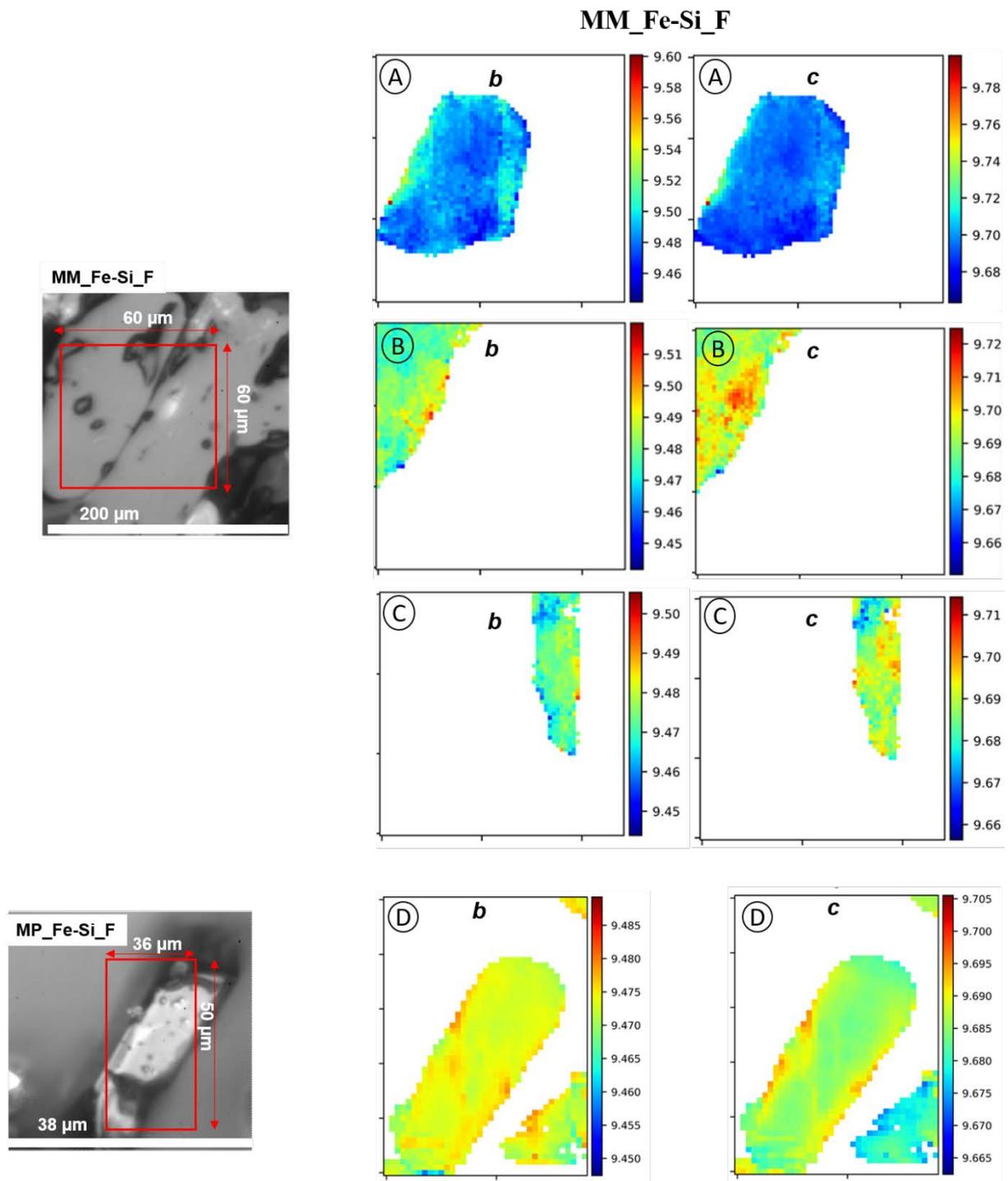


Figure 65 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans trois cristaux (A, B et C) dans le massif MM\_Fe-Si\_F à la température ambiante et dans deux cristaux (D) dans la poudre MP\_Fe-Si\_F à la température ambiante.

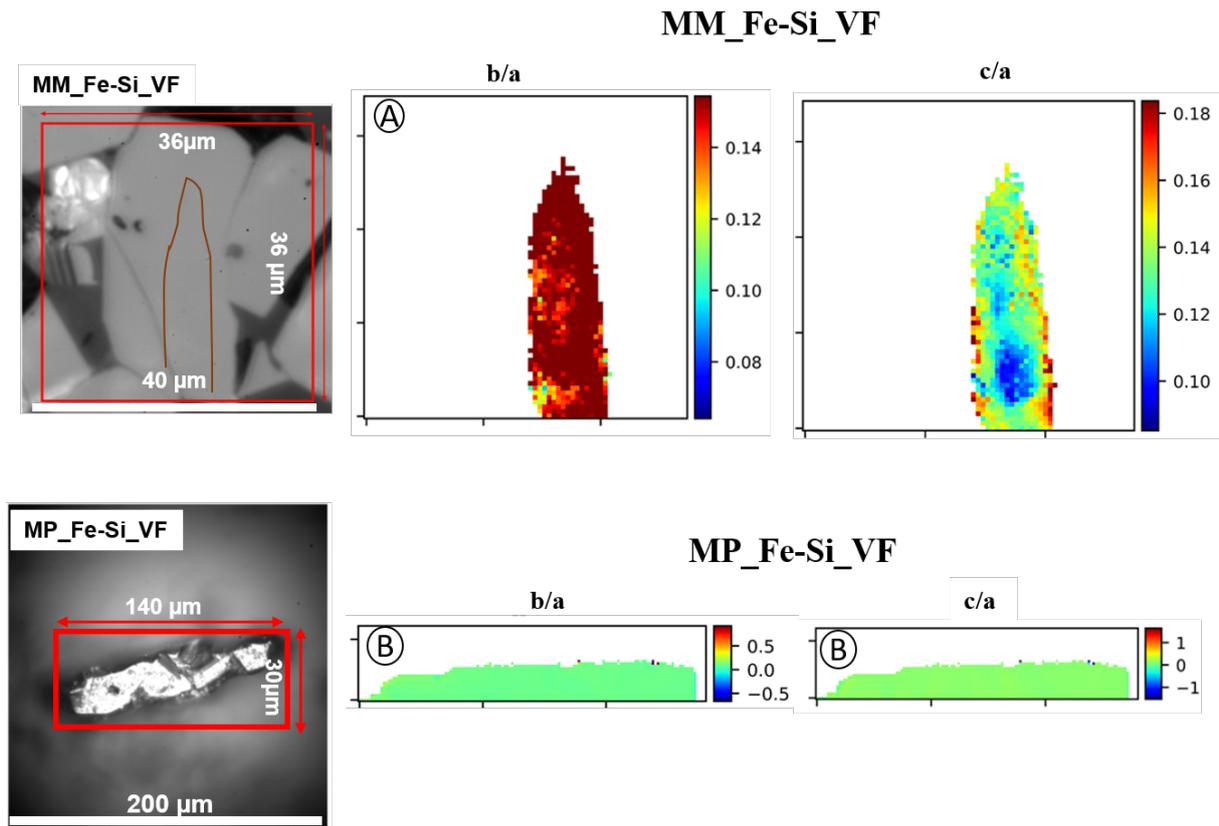


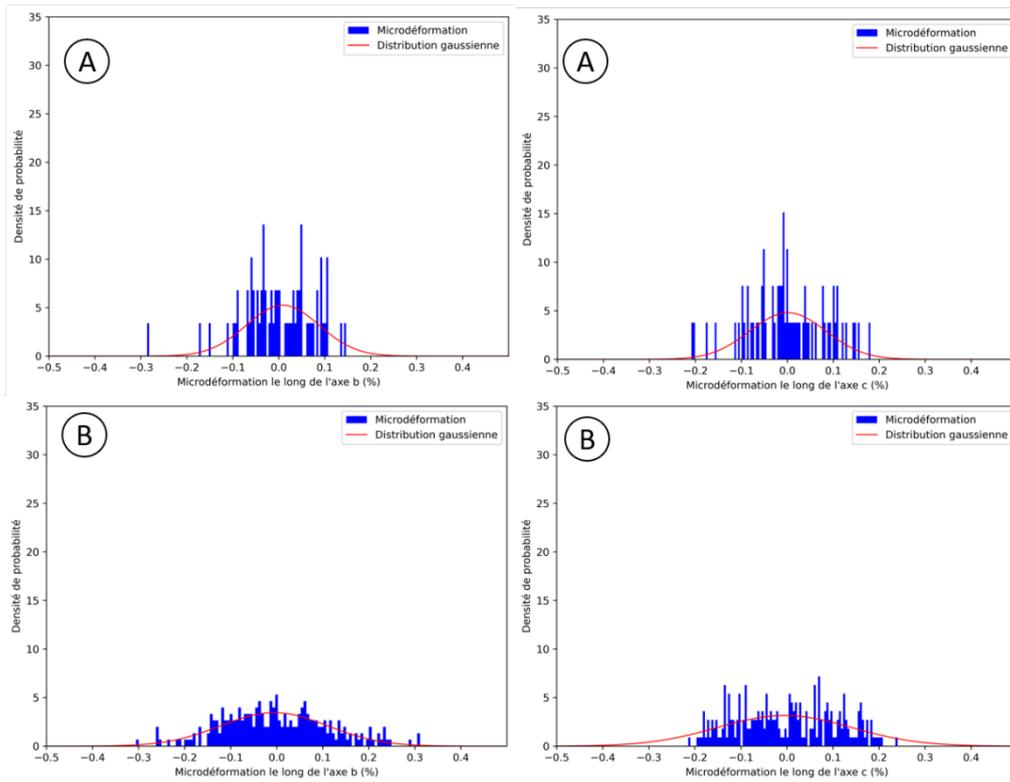
Figure 66 : images optiques des régions des échantillons sondés par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D du rapport  $b/a$  et  $c/a$  d'un cristal dans le massif MM\_Fe-Si\_VF (A) et dans la poudre MP\_Fe-Si\_VF (B).

Pour l'échantillon MP\_Fe-Si\_VF, le broyage n'a pas eu d'effet notable sur la largeur de la distribution de déformations qui est sensiblement la même que l'échantillon soit massif soit broyé.

On observe cependant que le broyage a eu un effet notable pour les matériaux MP\_Fe-Si\_VF(D) et MP\_Fe-Si\_VF(B). En effet, la largeur des distributions des microdéformations décroît fortement lorsque ces échantillons sont broyés (tableau 19). Notons également une certaine variation de la distribution des microdéformations d'un cristal à un autre dans les massifs MM\_Fe-Si\_VF et MM\_Fe-Si\_VF et poudre MP\_Fe-Si\_VF, observée par la variation de la largeur de la distribution des microdéformations (tableau 19) d'un cristal à un autre dans un même massif ou poudre et traduisant des hétérogénéités de déformations au sein d'un même massif polycristallin.

Le fait que certains cristaux dans la poudre (échantillon MP\_Fe-Si\_VF, cristal C) présentent une hétérogénéité de déformation supérieure à celle de certains cristaux du massif (échantillon MM\_Fe-Si\_VF, cristal A) peut être dû au fait que la poudre n'est pas totalement libre de contrainte après le broyage, *i.e.* que certains cristaux dans l'agglomérat de poudre MP\_Fe-Si\_VF sont encore sous contrainte.

## MM\_Fe-Si\_NF



## MP\_Fe-Si\_NF

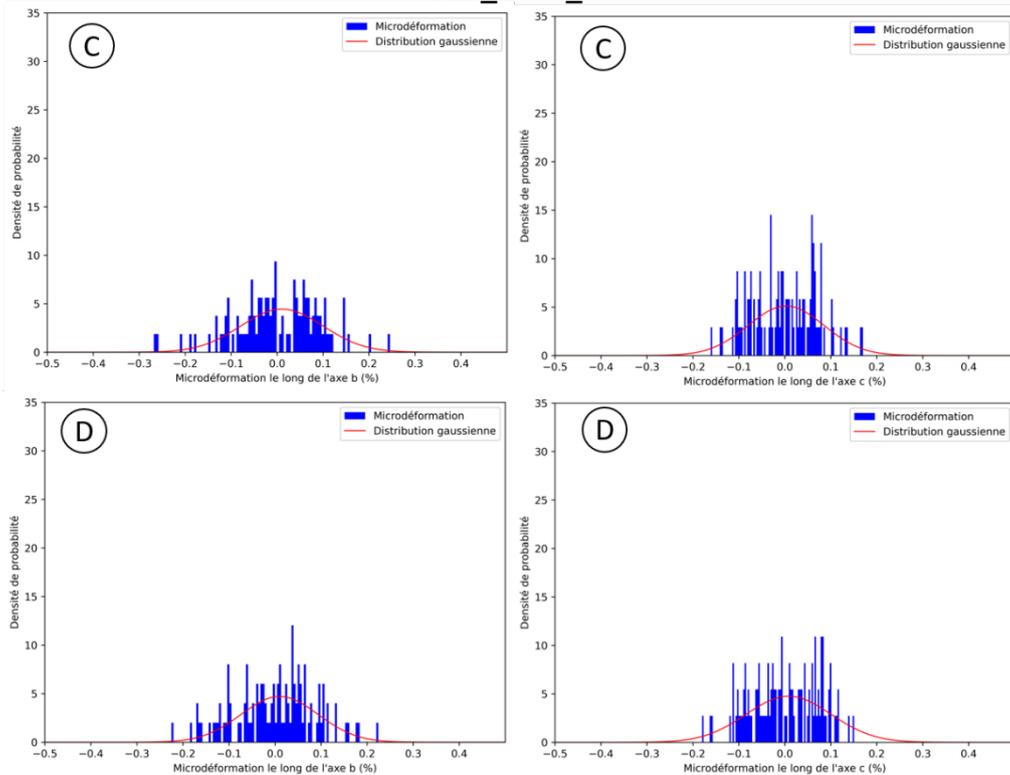


Figure 67 : distribution des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans deux cristaux (notés A et B) du massif MM\_Fe-Si\_NF et deux cristaux (C et D) de la poudre MP\_Fe-Si\_NF. Mesures à température ambiante. Distributions centrées sur la moyenne.

## MM\_Fe-Si\_F

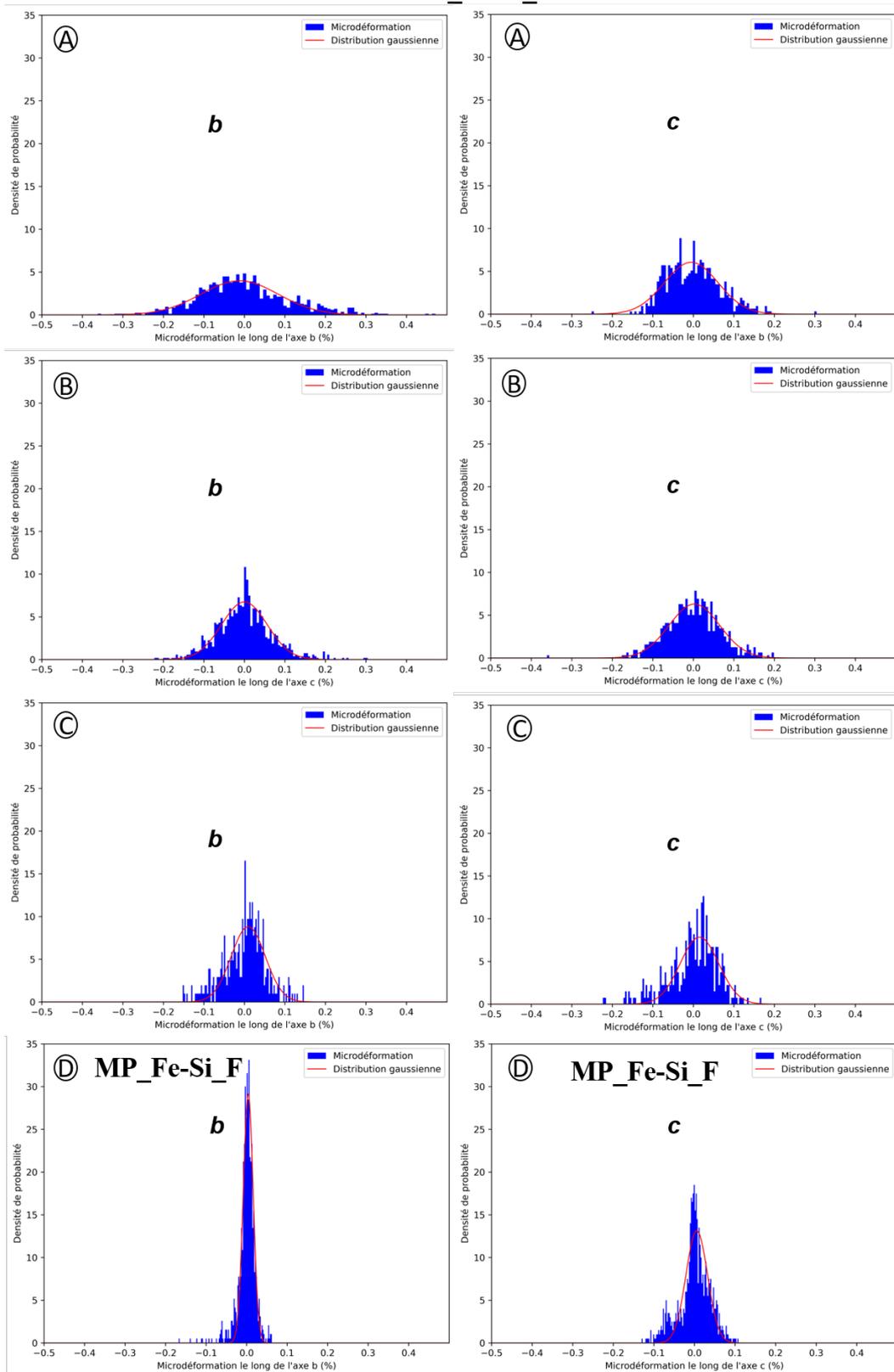


Figure 68 : distribution des microdéformations dans trois cristaux différents du massif MM\_Fe-Si\_F (A, B et C) et deux cristaux dans la poudre MP\_Fe-Si\_F (D). Distributions centrées sur la moyenne

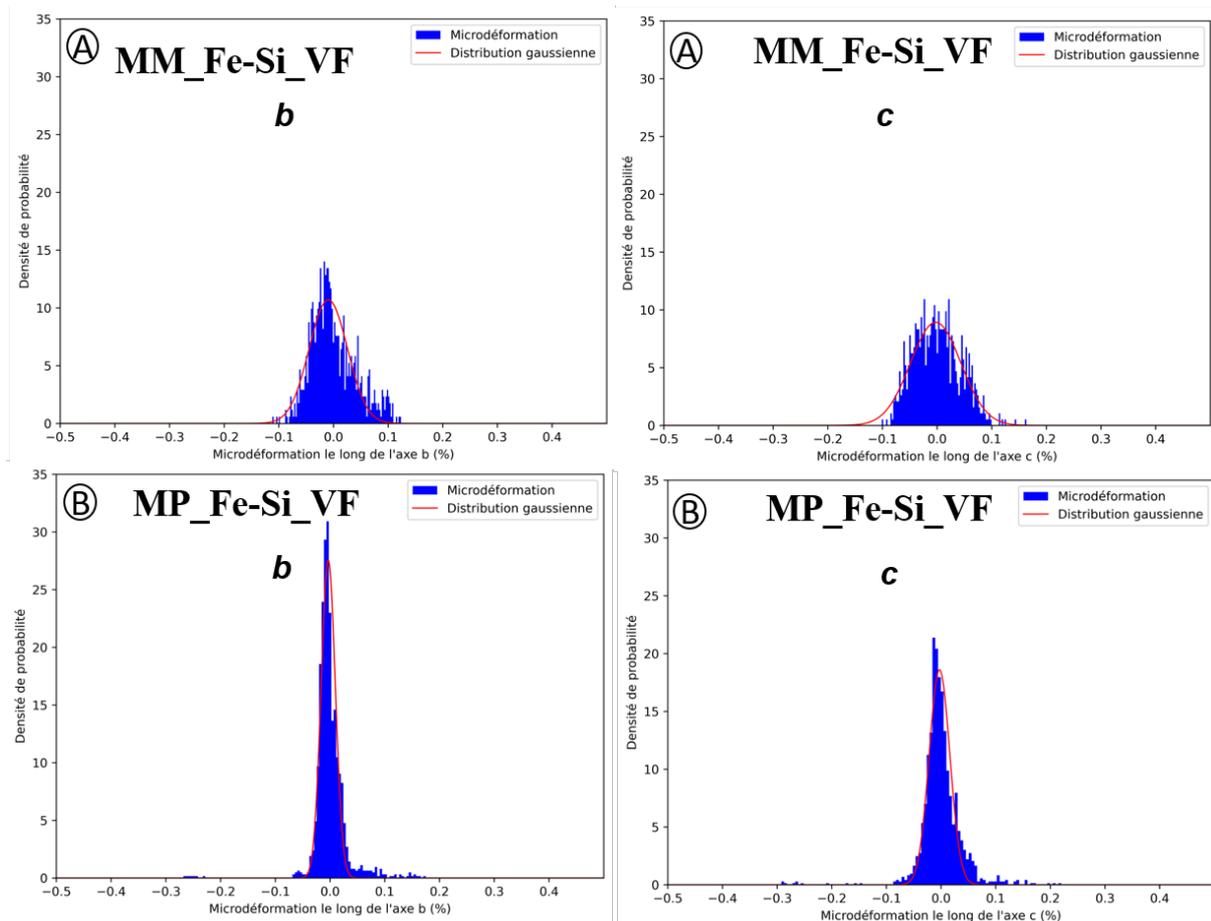


Figure 69 : distribution des microdéformations dans un cristal du massif MM\_Fe-Si\_VF (A) dans la région R1 indiquée sur l'image optique (figure 66) et un cristal dans la poudre MP\_Fe-Si\_VF (B). Distributions centrées sur la moyenne.

L'état de contrainte dans les cristaux varie d'un cristal à un autre dans un même massif et les différents massifs entre eux. Le broyage a permis de réduire la largeur des distributions de déformations dans le massif MM\_Fe-Si\_VF et on a ainsi une distribution des microdéformations dans le cristal dans un agglomérat de poudre qui est particulièrement fine (figure 68D) le long des deux axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  et en particulier le long de  $\vec{b}$ . Ceci pourrait être lié à la faible expansion thermique selon l'axe  $\vec{b}$  par rapport à  $\vec{c}$  (tableau 17) qui n'est qu'une propriété intrinsèque de la phase  $\beta$  et laisser penser qu'au cours du refroidissement dans le massif MM\_Fe-Si\_VF, la rupture intervient en premier lieu selon une direction de fortes contraintes axiale  $\vec{c}$  et affecte enfin le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ .

La distribution des microdéformations résiduelles à température ambiante dans les cristaux dans les trois échantillons massifs MM\_Fe-Si\_VF (fritté à 1500 °C pendant 1 h), MM\_Fe-Si\_VF (fritté à 1600 °C pendant 8 h) et MM\_Fe-Si\_VF (fritté à 1600 °C pendant 16 h) varie selon les conditions de frittage. En effet, plus la température de frittage est élevée, plus les microdéformations sont faibles le long de l'axe  $\vec{b}$ . On passe de la largeur de la distribution des microdéformations de 0,273 (%) dans l'échantillon massif MM\_Fe-Si\_VF, à 0,225 (%) dans l'échantillon massif MM\_Fe-Si\_VF et enfin à 0,107 (%) dans l'échantillon massif MM\_Fe-Si\_VF. Cette décroissance est très probablement liée à la relaxation des déformations par création

de microfissures lors du frittage. Ceci peut être comparé à l'échelle macroscopique à la diminution du module d'Young au cours d'un traitement thermique de 11 GPa dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_NF, de 6 GPa dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_F et de 2,5 GPa dans l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF (figure 61a).

### III.4.1.2. Distribution des microdéformations dans un monocristal à la température ambiante, influence de la présence d'une fissure

Jusqu'à présent les cristaux choisis dans les massifs MM\_Fe-Si\_NF, MM\_Fe-Si\_F et MM\_Fe-Si\_VF ainsi que les cristaux dans les poudres MP\_Fe-Si\_NF, MP\_Fe-Si\_F et MP\_Fe-Si\_VF pour les mesures que l'on a effectuées dans le paragraphe précédent ne contenaient pas de fissures visibles. La question qui se pose est de voir comment la présence d'une fissure au sein d'un cristal influence son état de déformations locales.

L'image optique des cristaux sondés par les rayons X sur l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF ainsi que leur cartographie bidimensionnelle est donnée à la figure 70. La zone mesurée par microdiffraction Laue, de surface  $34\ \mu\text{m} \times 34\ \mu\text{m}$  et d'épaisseur  $\sim 500\text{nm}$ , comporte plusieurs cristaux et nous avons choisi d'en mesurer deux, l'un contenant une fissure notée 1 et l'autre ne contenant pas de fissure noté 2 (figure 70). Les distributions des déformations  $\epsilon_{22}$  et  $\epsilon_{33}$  ( $\epsilon_{22} = (b - \Delta b) / \Delta b$  et  $\epsilon_{33} = (c - \Delta c) / \Delta c$ ) de ces deux cristaux respectifs sont données sur les figures 71A et 71B, toujours en prenant pour référence les paramètres de maille d'un monocristal libre de contrainte donnés dans la référence (0,3605 nm) [1]. Par rapport à l'image optique de l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF (figure 70), on observe très bien la présence de la fissure dans la cartographie des microdéformations 2D du cristal fissuré (figure 70A).

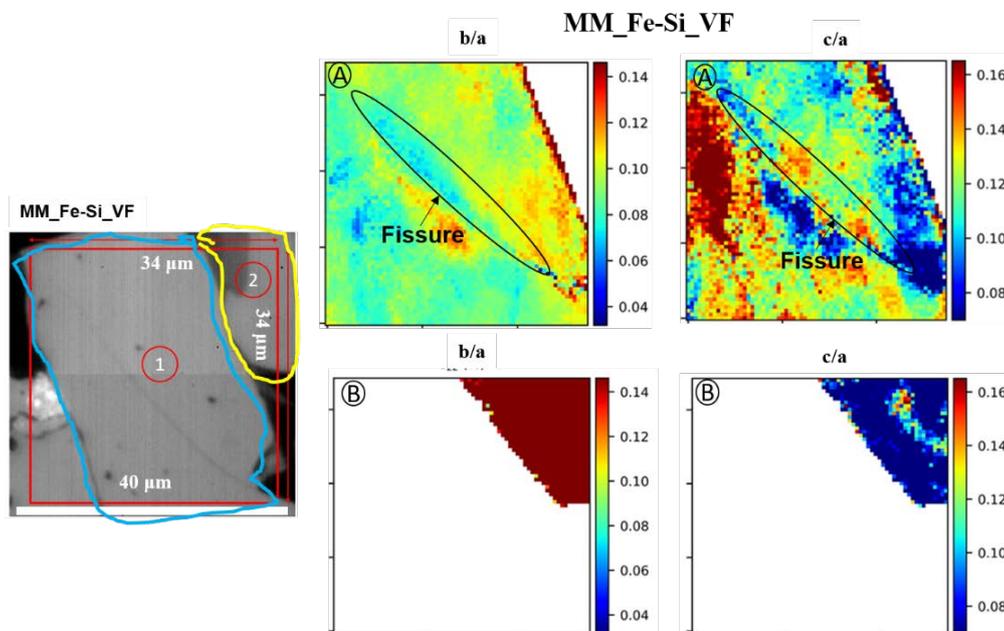


Figure 70 : image optique d'une région (R2) de l'échantillon contenant un cristal fissuré sondé par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique et cartographie 2D des cristaux dans le massif MM\_Fe-Si\_VF. Le paramètre de maille du cristal de référence pour la cartographie 2D des microdéformations est celui d'un cristal de la littérature [1]

Dans le paragraphe précédent, nous avons indiqué les distributions des microdéformations dans le même massif MM\_Fe-Si\_VF mais dans une région voisine, notée R1, ainsi que dans la poudre MP\_Fe-Si\_VF broyée provenant de ce massif.

Les distributions des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans ces deux cristaux dans la région 2 sont données à la figure 71. La distribution des déformations dans le cristal fissuré (A) est plus fine que dans le cristal non fissuré (B). La largeur de la distribution des déformations du cristal fissuré (tableau 19) se rapproche plus de celle de la poudre MP\_Fe-Si\_VF (tableau 18). En comparant aussi la largeur de la distribution des microdéformations dans le cristal non fissuré de la région 2 (figure 71B) avec le cristal non fissuré de la région 1 (figure 69A), on voit qu'elle est plus élevée dans le cristal non fissuré de la région 2 que le cristal non fissuré dans la région 1. Cela traduit l'inhomogénéité des déformations dans le massif MM\_Fe-Si\_VF.

### MM\_Fe-Si\_VF

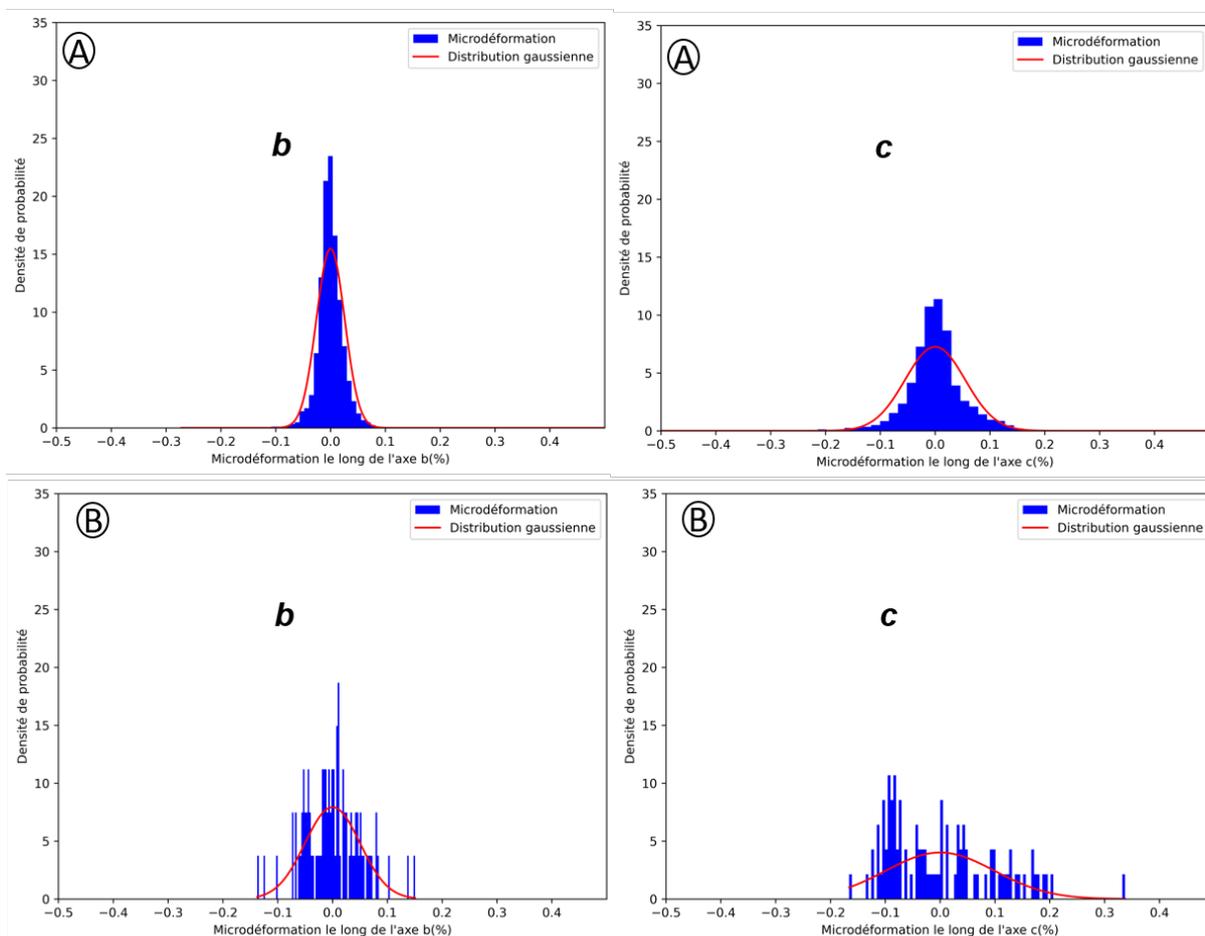


Figure 71 : distribution des microdéformations dans un cristal fissuré (A) et un cristal non fissuré (B) dans un massif MM\_Fe-Si\_VF (A) dans la région R2. Distributions centrées sur la moyenne.

Etant donné la distribution fine des déformations dans le cristal fissuré, on peut dire que la présence de la fissure dans le cristal 1 a conduit à la relaxation des microdéformations résiduelles le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

Tableau 19 : largeur à mi-hauteur des distributions des microdéformations le long des paramètres de maille  $b$  et  $c$  à la température ambiante d'un cristal fissuré (A) et d'un cristal non fissuré (B) dans une région 2 de l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF. La nomenclature des échantillons est donnée au tableau 2.

Désignation de l'échantillon	Température de mesure (°)	Fig. de distribution correspondante	FWHM(%) le long de $b$	FWHM(%) le long de $c$
MM_Fe_Si_VF_R2	Ambiante	Fig.71A	0,039	0,075
		Fig.71B	0,107	0,274

### III.4.2. Etude en fonction de la température de la distribution des microdéformations dans un monocristal d'un massif polycristallin dense

Dans le paragraphe précédent, la mesure était effectuée à température ambiante sur plusieurs échantillons tant massifs que poudres. Dans ce paragraphe, nous allons présenter la variation de la distribution des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans un monocristal de phase  $Al_2TiO_5-\beta$  dans son environnement massif en fonction de la température (cycle thermique de la température ambiante jusqu'à 1250 °C puis refroidissement jusqu'à la température ambiante).

La méthode de mesure (microdiffraction Laue) a été présentée dans le chapitre 2. Nous avons effectué la cartographie d'une zone de 80  $\mu m \times 320 \mu m$  avec un pas de 4  $\mu m$  sur un monocristal de phase  $\beta$  dans un massif polycristallin de titanate d'aluminium. L'enregistrement de chaque carte a duré en moyenne 25 minutes et on a obtenu chaque image en 0,9 s et au total 1701 diagrammes de Laue. Un exemple de diagramme de Laue est donné à la figure 72.



Figure 72 : diagramme de Laue. Les points blancs sont des spots de diffraction de Laue correspondant aux plans cristallins en condition de Bragg.

Par microdiffraction Laue, nous ne mesurons que des rapports de paramètres de maille  $b/a$  et  $c/a$ , il est donc nécessaire pour extraire les distributions de paramètres de maille  $b$  et  $c$  en fonction de la température, de connaître la valeur du paramètre de maille moyen  $a$  à chaque température. Le choix de l'étude de l'échantillon MM\_Fe-Si\_VF plutôt que les autres échantillons est dû au fait qu'il a une forte tendance à se microfissurer et les cristaux qui le constituent sont de grande taille ( $< 250 \mu\text{m}$ ). Il est ainsi possible de cartographier en détail un cristal préalablement choisi. La mesure de l'évolution en fonction de la température des paramètres de maille moyens est réalisée par diffraction des rayons X sur la ligne BM02 (III.2.2). Cependant, la taille très élevée des cristaux au sein de ce matériau massif MM\_Fe-Si\_VF rend cette mesure très difficile sur la ligne BM02. Le nombre de cristaux diffractant dans le volume irradié étant très faible, on sort des hypothèses classiques de la théorie cinématique de la diffraction. Nous avons donc décidé d'utiliser comme référence de paramètre de maille  $a$  les valeurs mesurées sur le matériau massif MM\_Fe-Si\_F. Seule la durée du traitement thermique isotherme est différente (8h au lieu de 16h) mais ceci conduit à une taille de cristaux significativement plus faible et le nombre de cristaux au sein du volume irradié devient acceptable. L'hypothèse, qui nous semble raisonnable, est donc que l'état de contrainte interne est peu modifié par cette différence de durée de traitement thermique. Le tableau 21 donne les valeurs des paramètres de maille moyen  $a$  obtenues sur ce matériau MM\_Fe-Si\_F.

L'évolution des cartographies 2D de distributions des paramètres de maille au sein du cristal étudié est donnée en fonction de la température (figures 73 et 74). On observe une nette variation de la distribution des paramètres de maille  $b/a$  et  $c/a$  lors de la montée en température (figure 73) et la descente en température (figure 74). Avec ces cartographies 2D du cristal mesuré à chaque température, nous sommes sûrs d'être sur le même cristal de la température ambiante jusqu'à  $1250 \text{ }^\circ\text{C}$  et le retour jusqu'à la température ambiante.

Tableau 20 : paramètres de maille  $a$  du massif MM\_Fe-Si\_F utilisé comme référence pour le calcul des distributions des déformations *in situ* en fonction de la température dans un cristal dans un massif MM\_Fe-Si\_VF. Le symbole C représente le chauffage et R le refroidissement. Certaines températures mesurées sur l'échantillon MM\_Fe-Si\_F étant différentes de la température de MM\_Fe-Si\_VF, nous avons pris les températures de mesure les plus proches possible et cela est mis en parenthèse dans le tableau.

Température lors du chauffage ( $^\circ\text{C}$ )	Paramètres de référence $a$ choisis lors du chauffage (nm)	Température lors du refroidissement ( $^\circ\text{C}$ )	Paramètres de référence $a$ choisis lors du refroidissement (nm)
30-C	0,3591(30 $^\circ\text{C}$ )	1100-R	0,3582 (1200 $^\circ\text{C}$ )
200-C	0,3590(200 $^\circ\text{C}$ )	950-R	0,3582 (1000 $^\circ\text{C}$ )
500-C	0,3589 (400 $^\circ\text{C}$ )	800-R	0,3580(800 $^\circ\text{C}$ )
800-C	0,3586 (800 $^\circ\text{C}$ )	650-R	3,5798 (600 $^\circ\text{C}$ )
1250-C	0,3584 (1200 $^\circ\text{C}$ )	500-R	0,3584 (400 $^\circ\text{C}$ )
		30-R	0,3591(30 $^\circ\text{C}$ )

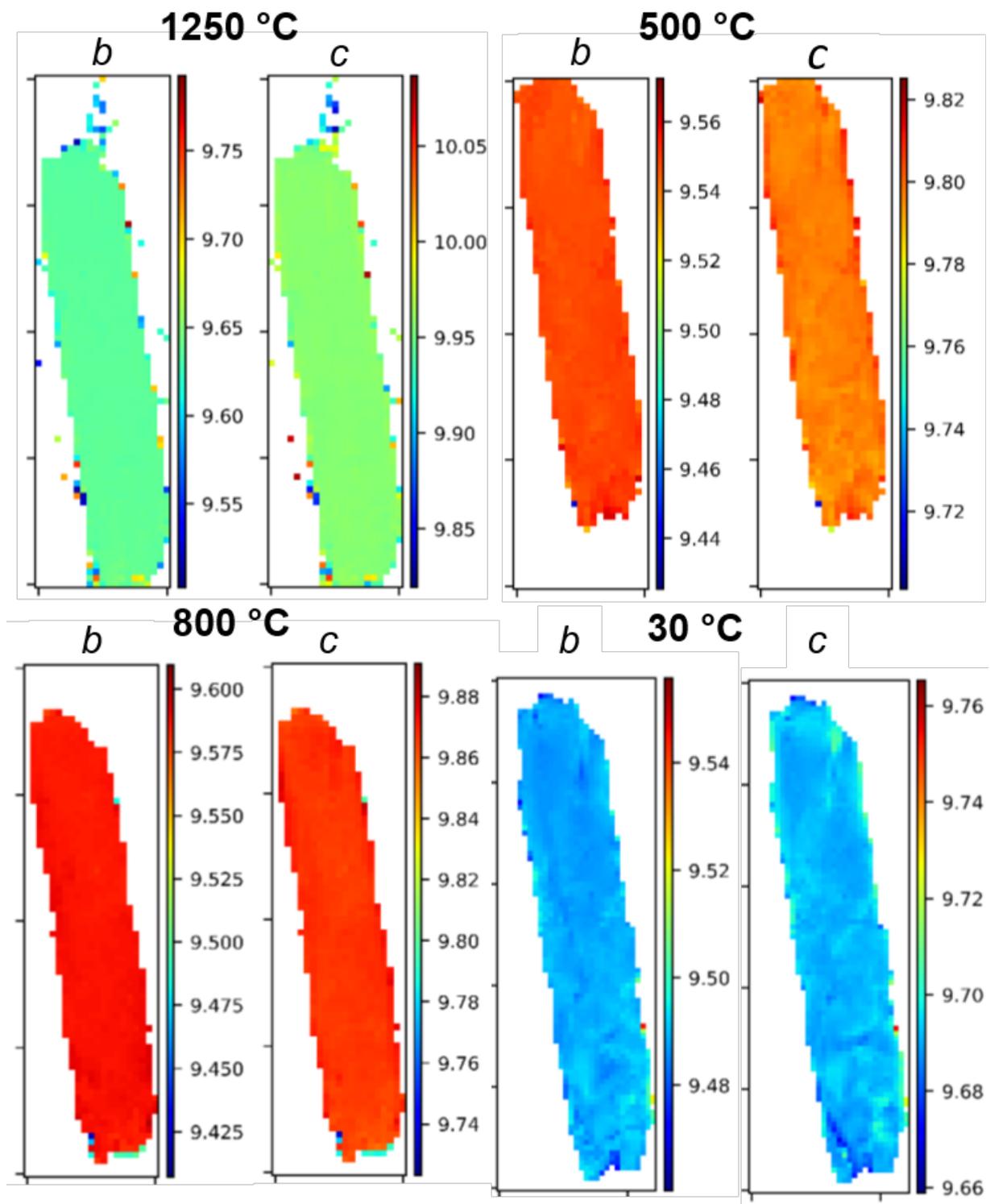


Figure 73 : cartographies 2D de la distribution des microdéformations déviatoriques  $\epsilon_{22}$  et  $\epsilon_{33}$  d'un cristal de MM\_Fe-Si\_VF lors de la montée en température de 30 °C à 1250 °C. La référence étant prise dans un cristal monocristal libre de contrainte ;  $a=3,605$ ,  $b=9,445$ ,  $c=9,653$  [1].

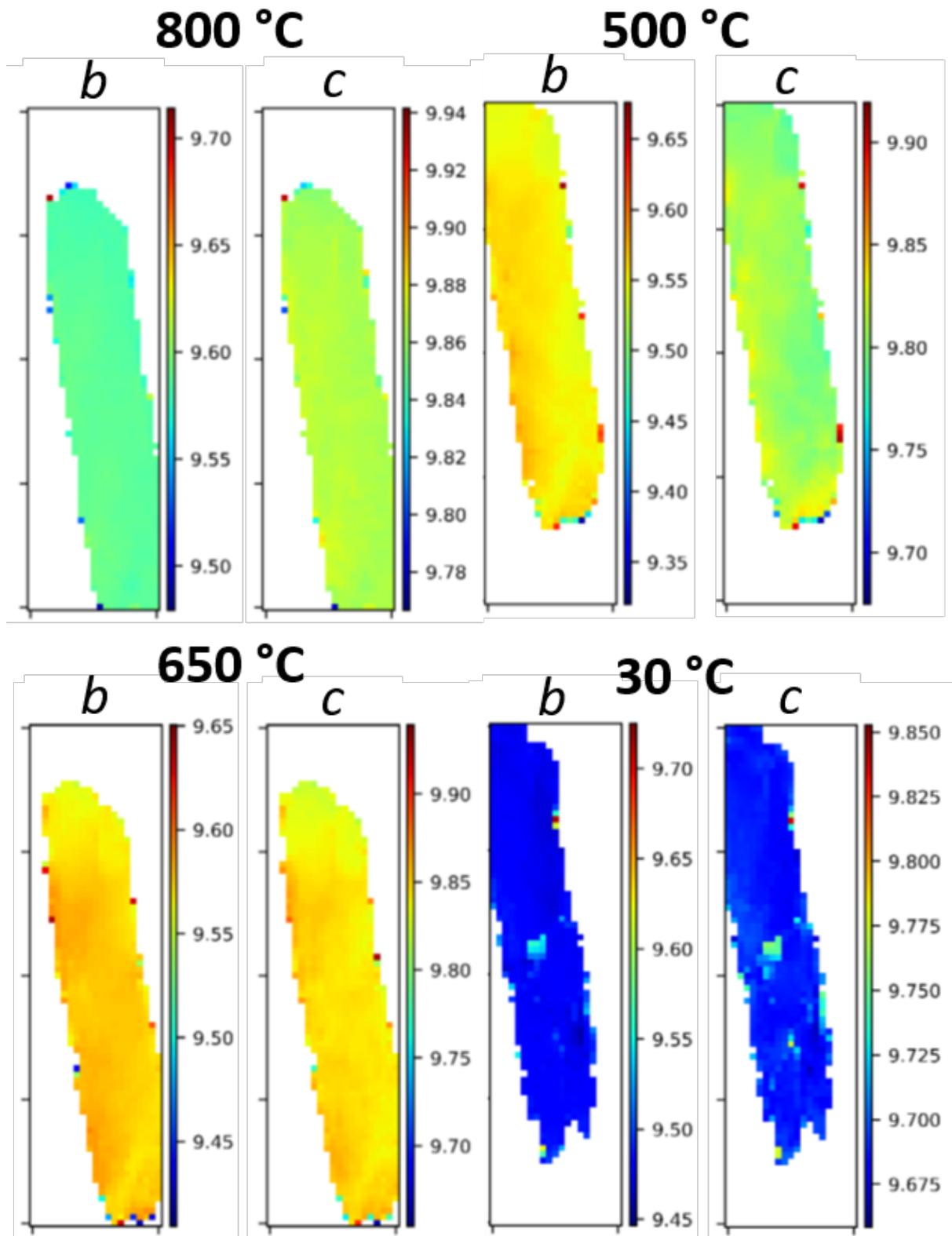


Figure 74 : cartographies 2D de la distribution des microdéformations déviatoriques  $\epsilon_{22}$  et  $\epsilon_{33}$  d'un cristal de MM\_Fe-Si\_VF lors du refroidissement de 800 °C à 30 °C. La référence étant prise dans un cristal monocristal libre de contrainte ;  $a=3,605$ ,  $b=9,445$ ,  $c=9,653$  [1].

Les figures 75, 76, 77 et 78 donnent les distributions des déformations le long des axes cristallographiques  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans ce même cristal lors du cycle thermique. L'axe des ordonnées représente la densité de probabilité des microdéformations dans ce cristal. Cette densité de probabilité varie avec la température et est différente lors de la montée et la descente en température. Les largeurs à mi-hauteur de ces distributions (fit gaussien) sont indiquées sur la figure 79.

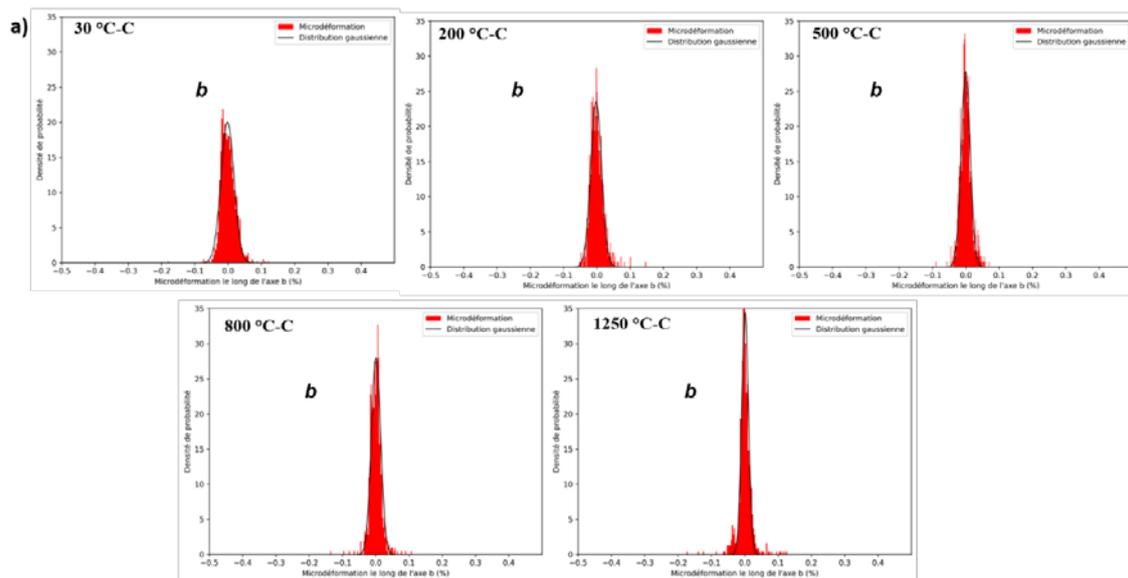


Figure 75 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM\_Fe-Si\_VF le long de l'axe  $\vec{b}$  lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne.

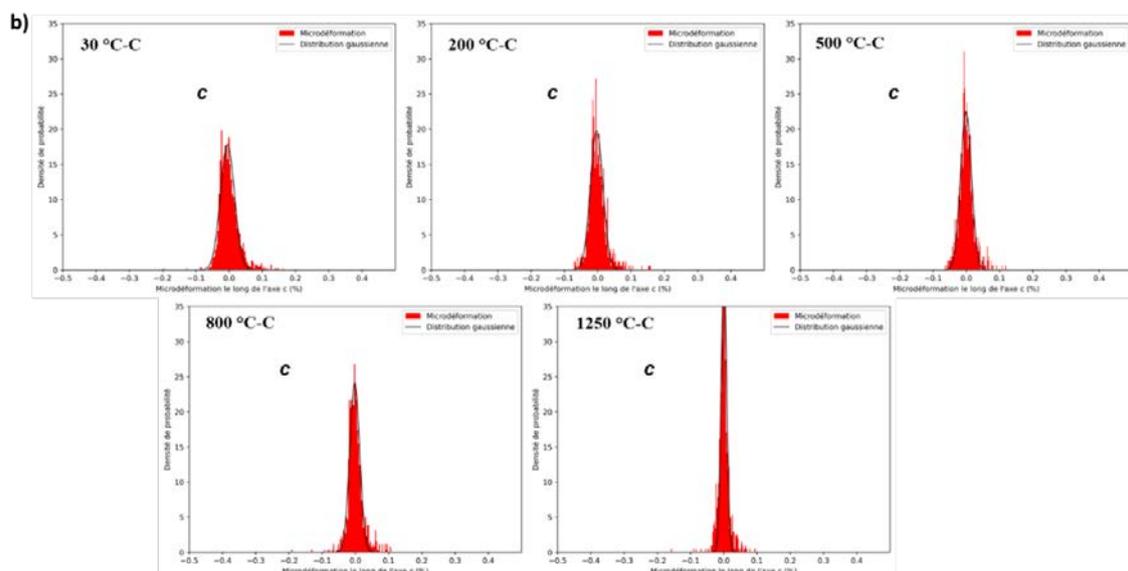


Figure 76 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM\_Fe-Si\_VF le long de l'axe  $\vec{c}$  lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne.

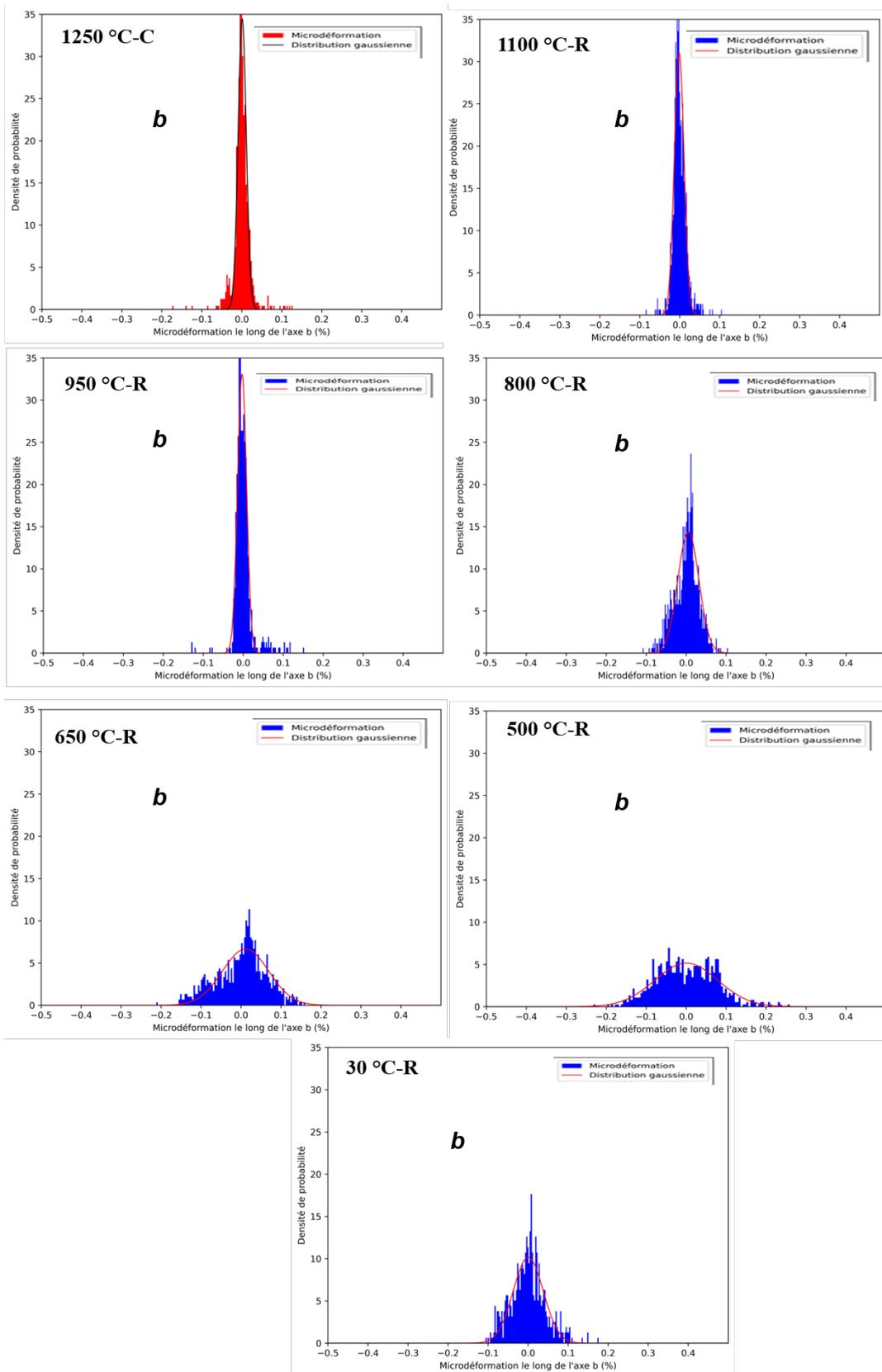


Figure 77 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM\_Fe-Si\_VF le long de l'axe  $\vec{b}$  lors du refroidissement de 1250 °C à la température ambiante. Distributions centrées sur la moyenne.

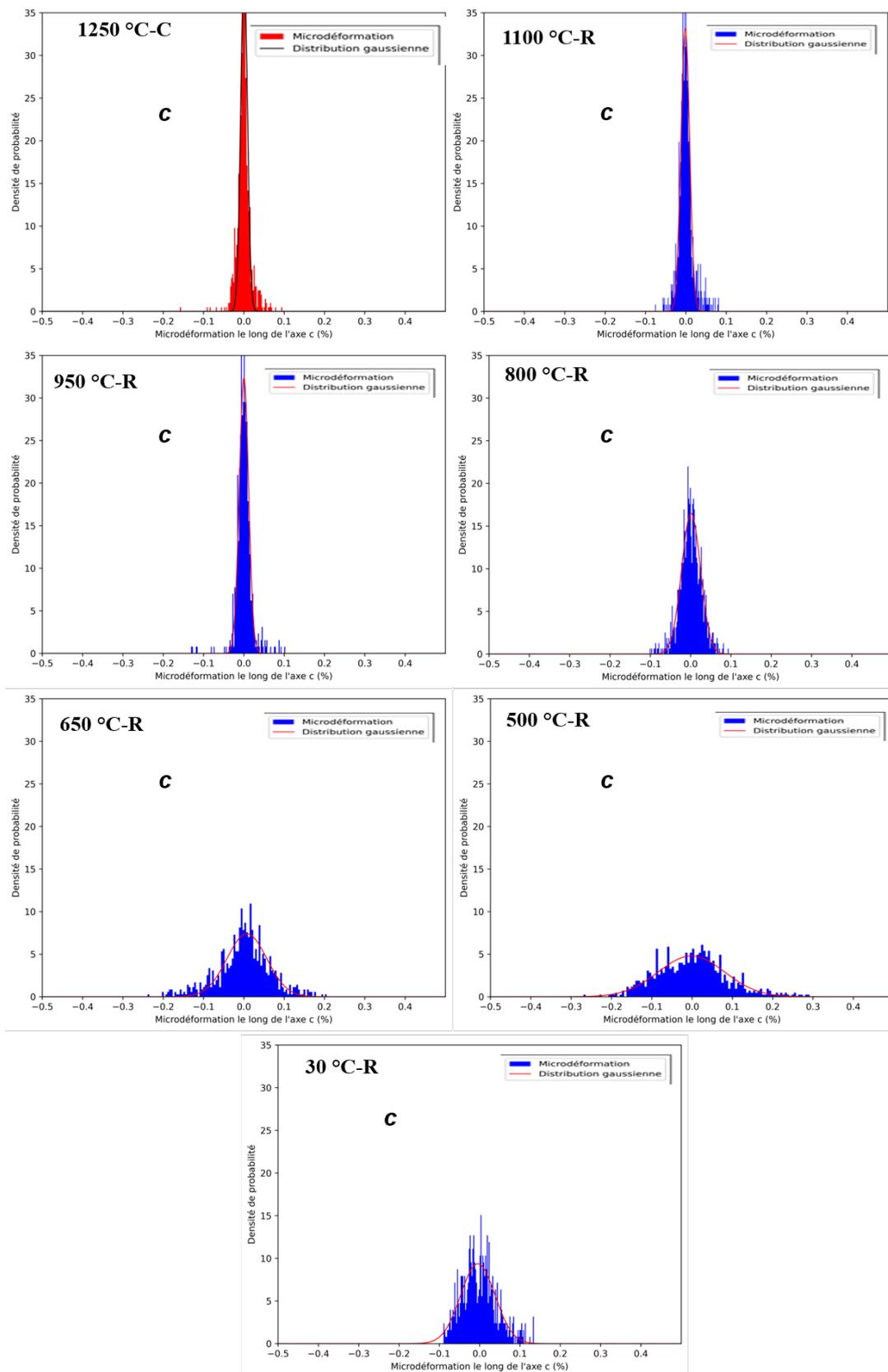


Figure 78 : distributions des microdéformations dans un monocristal du massif MM\_Fe-Si\_VF le long de l'axe  $\tilde{c}$  lors de la montée en température de la température ambiante jusqu'à 1250 °C. Distributions centrées sur la moyenne.

Lors de la montée en température de 30 °C à 1250 °C, les distributions des déformations restent fines et tendent même à diminuer légèrement avec la température le long des deux axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . Le phénomène marquant se situe lors du refroidissement de 1250 °C à 500 °C, puisque les largeurs des distributions des déformations augmentent très fortement vers 900 °C, puis décroissent en dessous de 500 °C. On pourra également noter que ces distributions sont assez bien décrites par une gaussienne.

Ce phénomène pourrait être expliqué par l'endommagement du cristal. La présence des microfissures est due à la forte anisotropie d'expansion thermique dans le cristal en réponse au chargement thermique. Buessem [3] mentionne qu'à la fin du refroidissement dans le massif de titanate d'aluminium, la contrainte maximale est celle le long de l'axe du coefficient d'expansion négatif (ici l'axe  $\vec{a}$ ) et des fissures parallèles au plan  $(\vec{b}, \vec{c})$ . On peut bien voir sur la figure 79 cette augmentation de la largeur de la distribution des déformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  traduisant probablement la forte présence des microfissures dans le massif MM\_Fe-Si\_VF.

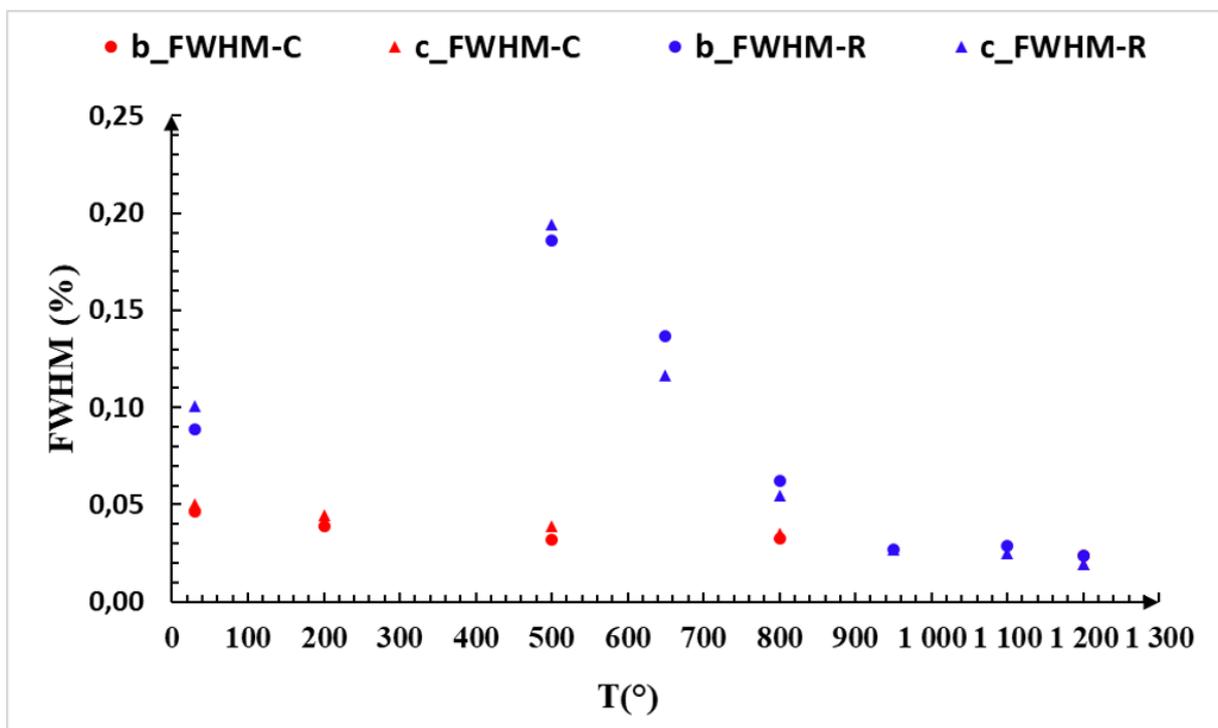


Figure 79 : évolution de la largeur à mi-hauteur de la distribution des microdéformations le long des paramètres de maille  $b$  et  $c$  *in situ* en fonction de la température. La couleur rouge et le symbole C désignent le chauffage et la couleur bleue et le symbole R désignent le refroidissement.

Une proposition de description du processus observé dans ce cristal peut être donnée comme suit.

Notre approche qui a consisté à sélectionner un cristal de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dans un massif polycristallin de titanate d'aluminium, *i.e.* contenant plusieurs cristaux de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , suggère que ce cristal soit le reflet d'une part de ses propriétés intrinsèques (ne dépendant pas de l'environnement du cristal) provenant de sa structure cristallographique et d'autre part

du comportement des cristaux voisins de phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$ , ou de la phase vitreuse ou encore des microfissures ou des pores. Ces contributions varient en fonction de la température. Cette approche est représentative si l'on prend chaque cristal dans plusieurs régions dans un même massif ou si l'on suppose que les résultats sont indépendants de la localisation du cristal étudié. Comme nous l'avons vu au travers des mesures à température ambiante dans le paragraphe précédent, la largeur de la distribution des microdéformations dans des cristaux non microfissurés, MM\_Fe-Si\_VF, peut varier très fortement d'un cristal à un autre.

Ainsi le cristal de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  a été choisi loin des pores, à priori, au début non microfissuré ou très peu microfissuré et cela peut être observé sur la cartographie 2D où l'on n'observe pas de fissures à la température ambiante (figure 73). A l'échelle macroscopique, l'hystérésis d'expansion du titanate d'aluminium est associée au processus de fermeture (lors du chauffage) et de l'ouverture (lors du refroidissement) des microfissures provenant des contraintes générées dans le matériau [3].

Une des questions légitimes est de savoir ce qu'il en est de ce mécanisme de fermeture et d'ouverture de microfissures à l'échelle du cristal  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  dans le massif polycristallin MM\_Fe-Si\_VF de titanate d'aluminium. Nous proposons l'explication suivante. Dans son état initial à 30 °C (figure 73), le cristal est peu, ou pas du tout, microfissuré mais il est soumis à des contraintes résiduelles introduites lors du frittage. Au cours de la montée en température, la largeur de la distribution de déformation diminue et devient très fine vers 1250 °C. Ceci traduit le fait que l'on tend vers un état relaxé où l'amplitude des microdéformations est faible. Ainsi plus on se rapproche de la température de stabilité de la phase  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-}\beta$  plus il y a relaxation des microdéformations. D'ailleurs à haute température, le module d'Young devient linéaire (figure 61a) [13] et on retrouve les propriétés d'élasticité du titanate d'aluminium.

Il est important de noter que durant la montée en température, il n'y a pas d'écart significatif de l'évolution des microdéformations selon les axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  mais de manière générale la largeur de la distribution de déformations le long de  $\vec{c}$  a tendance à être plus élevée au cours du chauffage que celle mesurée le long de  $\vec{b}$  (figure 79). Et lors du refroidissement de 1250 °C à 650 °C, les largeurs de la distribution des déformations le long de  $\vec{b}$  deviennent plus grandes que le long du paramètre de maille  $c$  avant de rechuter de 650 °C à la température ambiante où la largeur de la distribution des déformations le long de  $\vec{c}$  devient de nouveau plus élevées (figure 79). Lors du refroidissement de 1250 °C à 950 °C, on a une distribution des déformations dont la largeur tend à être fine car les contraintes dues au chargement thermique ne sont pas encore très élevées. Cependant à 800 °C, la distribution des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  commence à s'étendre et ceci peut traduire le début de la réouverture des microfissures comme le montre la variation du module d'Young en fonction de la température (figure 62a) ou la relaxation par contraction, *i.e.* l'étape 1 de relaxation des microdéformations par microfissuration (ou contraction) puis de 650 °C aux environs de 500 °C, on a création de nouvelles microfissures formant ainsi un réseau dense de microfissures soit par recombinaison des anciennes entre elles soit par création de toutes nouvelles ce qui entraînent de nouveau une relaxation des microdéformations par microfissuration (étape 2) et se traduit par le fort étalement de la distribution des microdéformations le long des axes  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  (figure 77 et figure 78).

En effectuant une évaluation rapide de l'énergie élastique, proportionnelle à la moyenne du carré des microdéformations pondérés par leur densité de probabilité ( $E \sim \sum f_i \varepsilon_i^2$ ), on obtient

des valeurs similaires à 500 °C (0,15%) et à 1250 °C (0,17%) lors du chauffage, mais des valeurs 10 fois supérieures lors du refroidissement vers 500 °C (1,14%), traduisant ainsi une énergie élastique stockée dans ce cristal  $\beta$  au cours du refroidissement.

Ensuite, il est possible qu'aux environs de 500 °C jusqu'à la température ambiante lors du refroidissement (étape 3) l'échantillon se fissure complètement en surface ou pas très loin de la surface, ce qui engendre une relaxation des microdéformations par fissuration dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  se traduisant par une tendance du cristal à retourner à son état initial (mais contenant des fissures). Ceci se traduit par une forte diminution de la largeur de distribution des microdéformations à la température ambiante (figure 79). C'est également ce que l'on observe avec la mesure du paramètre de maille moyen  $a$  sur la ligne BM02 sur les échantillons MM\_Fe-Si\_NF et MM\_Fe-Si\_F qui ont été décrits plus haut, ainsi que pour le coefficient de dilatation de ce même matériau (figure 61c).

Le comportement de dilatation thermique du titanate d'aluminium à l'échelle submicronique apporte une compréhension du comportement de ces matériaux à l'échelle macroscopique. Toutefois la compréhension totale de ces matériaux à l'échelle submicronique nécessite la connaissance du tenseur complet de déformation et ses variations en fonction de la température.

## **Conclusion**

*On retient de l'étude des échantillons polycristallins de titanate d'aluminium les points suivants :*

- *La phase  $\beta$  métastable existe à la température ambiante en lien avec un excès de phase alumine  $\alpha$ . Cet excès d'alumine  $\alpha$  conduit à la présence de la phase d'intercroissance métastable à la température ambiante qui se décompose totalement après un traitement thermique de 1200 °C pendant 1 h en alumine  $\alpha$  et titanate d'aluminium  $\beta$ . Au cours de ce traitement thermique, il y a également une décomposition de la phase  $\beta$  en alumine  $\alpha$  et rutile.*
- *Après un traitement thermique de 1500 °C pendant 10 h on a une croissance par coalescence de la phase  $\beta$  (91%vol.) et il y a encore de l'alumine  $\alpha$  (9%vol.).*
- *La phase d'intercroissance n'est pas présente dans les échantillons de poudre dopée et dans les massifs et existe en lien avec les contraintes dans nos matériaux.*
- *L'expérience in situ en température a permis d'observer la présence de la phase d'intercroissance à 1300 °C et au retour à la température ambiante au cours du refroidissement.*
- *Il existe une anisotropie d'expansion thermique dans le titanate d'aluminium au cours du refroidissement dans les massifs et poudres dopés.*
- *Au cours du refroidissement, le paramètre de maille  $a$  du titanate d'aluminium a un comportement d'expansion fortement non linéaire dans tous les massifs et est fonction de la présence des microfissures présentes dans le massif ou du traitement thermique de frittage.*

- *Nous avons observé une hétérogénéité des microdéformations dans les cristaux dans la poudre et dans les massifs.*
- *La présence d'une fissure dans un cristal dans un massif polycristallin de titanate d'aluminium entraîne la relaxation des microdéformation résiduelles.*
- *Dans un cristal dans le massif polycristallin dense de titanate d'aluminium au cours du refroidissement de 1300 °C, il y a élargissement de la largeur de la distribution des microdéformations jusqu'à 500 °C. A la température ambiante cette largeur a tendance à diminuer.*

## Références bibliographiques

---

- [1] S. T. Norberg, N. Ishizawa, S. Hoffmann, M. Yoshimura, « Redetermination of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  obtained by melt casting », *Acta Cryst. E*, 61 (2005) 160-162.
- [2] B. Morosin, R. W. Lynch, « Structure studies on  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  at room temperature and at 600 °C », *Acta Cryst. B*, 28 (1972) 1040-1046.
- [3] W. R. Buessem, N. R. Thielke, R. V. Sarakauskas, « Thermal Expansion Hysteresis of Aluminum Titanate », *Ceramic Age*, 60 (1952) 38-40.
- [4] G. Bayer, « Thermal expansion characteristics and stability of pseudobrookite-type compounds,  $\text{Me}_3\text{O}_5$  », *J. Common Met.*, 24 (1971) 129-138.
- [5] H. A. J. Thomas, R. Steven, « Engineering Properties and Thermal Stability », *Br. Ceram. Trans. J.*, 88 (1989) 184-190.
- [6] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, « Structural models for intergrowth structures in the phase system  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  », *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2897-2906.
- [7] V. Wartenberg, H. J. Reusch, « Schmelz-diagramme Hochstfeuerfester Oxyde, IV (Melting Diagrams of Highly Refractory Oxides: IV, Aluminum Oxide) » *Z. anorg. U Allgem. Chem.* 207 (1932) 1-20.
- [8] E. N. Bunting « Phase equilibria in the systems  $\text{TO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  », *Bur. Stand. J. Res.*, 11 (1933) 719-725.
- [9] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, « Melt synthesis of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  containing composites and reinvestigation of the phase diagram  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  » *J. Electroceram* 16 (2006) 327-330.
- [10] M.-H. Berger, A. Sayir, « Directional solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 2411-2419.
- [11] Y. J. Park, W. Y. Kim, Y.B. Kang, « Phase equilibria of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_x$  system under various oxygen partial pressure: Emphasis on stability of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\text{Ti}_3\text{O}_5$  pseudobrookite solid solution », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 41 (2021) 7362-7374.]
- [12] S. M. Lang, C. L. Fillmore, L. H. Maxwell, « The System Beryllia-Alumina-Titania: Phase Relations and General Physical Properties of Three-Component Porcelains », *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 48 (1952) 298-312.
- [13] H. A. J. Thomas, R. Steven, « Aluminum Titanate- A Literature Review, Part 1: Microcracking Phenomena », *Br. Ceram. Trans. J.*, 88 (1989) 144-151.
- [14] M. Huger, « Elasticité à haute température de matériaux céramiques : effet des hétérogénéités », *HDR., Université de Limoges*, 2008.
- [15] E. A. Bush, F. A. Hummel, « High-Temperature Mechanical Properties of Ceramic Materials: II, Beta-Eucryptite », *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (1959) 388-391.
- [16] E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, « Decomposition temperature of  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  », *J. Am. Ceram. Soc.*, 63 (1980) 355-356.
- [17] I. M. Low, Z. Oo, B. H. O'Connor « Effect of atmospheres on the thermal stability of aluminum titanate », *Phys. B* 385-386 (2006) 502-504.

- [18] I. M. Low, D. Lawrence, « Factors controlling the thermal stability of aluminum titanate Ceramics in Vacuum », *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (2005) 2957-2961.
- [19] S. T. Norberg, S. Hoffmann, M. Yoshimura, N. Ishizawa, «  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , a new phase in the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  system », *Acta Cryst. C*, 61 (2005) 35-38.
- [20] S. Hoffmann, S. T. Norberg, M. Yoshimura, « Structural models for intergrowth structures in the phase system  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  », *J. Solid State Chem.*, 178 (2005) 2897-2906.
- [21] M.-H. Berger, A. Sayir, « Directional solidification of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  system », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28 (2008) 2411-2419.
- [22] J. Chen, L. Yin, G. Feng, F. Jiang, Q. Zhao, S. Lan, M. Liu, F. Zhong, Z. Huang, J. Liu, Q. Hu, W. Jiang, « Research progress of magnesium stabilized aluminum titanate and new application of it in pigment », *J. Moder. Phys.*, 11 (2020) 1874-1890.
- [23] T. Korim, « Effect of  $\text{Mg}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions on formation mechanism of aluminum titanate », *Ceram. Intern.*, 35 (2009) 1671-1675.
- [24] H. R. Rezaie, R. Naghizadeh, N. Farrokhnia « The effect of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  addition on tialite formation », *Ceram. Intern.*, 35 (2009) 679-684.
- [25] D. D. Gulamova, M. Kh. Sarkisova, « Effect of the microstructural features on the stability of aluminate titanate », *Refract. Ind. Ceram.*, 32 (1991) 215-218.
- [26] P. Pena, S. de Aza, J. S. Moya, «Microstructure and mechanical properties of an  $\text{Al}_2\text{TiO}_5\text{-mullite-ZrO}_2$  composite obtained by reaction sintering. », *Ceram. Microstructure*, 86 (1987) 847-857.
- [27] L. Jiang, X.-Y. Chen, G.-M. Han, Y. Meng, « Effect of additives on properties of aluminum titanate ceramics », *Trans. Nonferrous. Met. Soc. China*, 21 (2011) 1574-1579.
- [28] M. Fukuda, T. Yokoo, M. Takahashi, « Effect of  $\text{SiO}_2$  addition on thermal properties of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramics », *J. Soc. Mater. Sci. Jap.*, 64 (2015) 609-612.
- [29] R. D. Skala, D. Li, I. Low, « Diffraction, structure and phase stability studies on aluminum titanate », *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29 (2009) 67-75.
- [30] A. Doncieux, K. Ninomiya, N. Ishizawa, T. Ota, M. Huger, « Structural Basis for the Anisotropic Thermal Expansion of Aluminum Titanate,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , at Elevated Temperatures », 11. (non publié)
- [31] M. Mouiya, N. Tessier-Doyen, Y. Tamraoui, J. Alami, M. Huger, «High temperature thermomechanical properties of a microcracked model refractory material: A silica-doped aluminum titanate », *Ceram. Inter.* 49 (2023) 24572-24580.





## Chapitre IV. Analyse *in situ* de l'expansion thermique, de la transition de phase et de la relaxation des microdéformations dans la zirconne pure en fonction de la température

---

### IV.1. Introduction

La zirconne est un composé capable d'adopter à pression atmosphérique trois structures cristallines bien définies en fonction de la température [1-5]. A pression ambiante lors du refroidissement à partir de la température de fusion, la zirconne cristallise à 2700 °C sous une structure cubique de groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  puis elle se transforme en structure quadratique à 2300 °C de groupe d'espace  $P4_2/nmc$  et enfin à 1170 °C en structure monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  [1]. Tandis que la transition de phase cubique  $\rightleftharpoons$  quadratique est de second ordre [5] (existence d'une relation groupe-sous-groupe entre  $Fm\bar{3}m$  et  $P4_2/nmc$ ), la transition de phase quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique est quant à elle du premier ordre [5]. Cette dernière transition entraîne une forte expansion volumique qui a été observée dans des monocristaux [6-8] ou au sein de polycristaux dense [8-10]. Ceci conduit dans le cas d'un monocristal à sa rupture [7] et à la création des microfissures dans le cas d'un polycristal dense lors du retour à la température ambiante. Cette transition  $q \rightleftharpoons m$  est dépendante de la taille des cristaux concernés [3, 6, 11]. L'amélioration des propriétés de résistance à la rupture dans les matériaux de zirconne au cours de la transition de phase  $q \rightarrow m$  s'effectue principalement par dopage [12-17]. Cette transition  $q \rightleftharpoons m$  dans la littérature apparaît comme entraînant un maclage lors de la descente en température [8, 14, 16]. Ainsi un cristal quadratique présent dans la microstructure induit au cours de la transformation  $q \rightarrow m$  des variants monocliniques (8 variants) et 24 au total à partir de la phase cubique (en prenant en compte les deux transitions  $c \rightarrow q$  et  $q \rightarrow m$ ) [2]) pouvant prendre plusieurs orientations possibles [2, 4] par rapport à la phase quadratique initiale [6].

Notre étude consiste à observer dans l'espace réciproque la transformation de phase  $q \rightleftharpoons m$  lors du chauffage et du refroidissement dans un matériau dense et polycristallin de zirconne pure.

Nous allons dans un premier temps présenter les résultats obtenus sur une poudre (standard IUCr) nous permettant d'affiner les valeurs des paramètres de maille des phases monoclinique et quadratique, en fonction de la température. Puis, nous présenterons les résultats des cartographies 3D dans l'espace réciproque montrant le processus de transition de phase et de maclage dans la zirconne pure polycristalline en fonction de la température obtenu par diffraction des rayons X avec un faisceau monochromatique. Enfin, nous présenterons les tous premiers résultats obtenus par microdiffraction de Laue sur les mêmes échantillons en fonction de la température. Les résultats obtenus selon ces deux approches seront comparés.

### IV.2. Description des échantillons et stratégie de mesure

Nous avons utilisé des échantillons élaborés par électrofusion, développé par l'entreprise Saint-Gobain [18]. La particularité du procédé d'électrofusion dont une description succincte est donnée ci-dessous (figure 80a) est que l'on obtient à l'ambiante des matériaux polycristallins de zirconne pure (non dopés), denses, formés de dendrites monocliniques provenant des transitions de phase solide successives  $c \rightarrow q \rightarrow m$  et entourés par une matrice de verre silicaté (gris foncé sur la figure 81) contenant quelques impuretés (aluminium,

baryum, yttrium). Il est important de noter que par ce procédé contrôlé, la forte expansion volumique associée à la transformation de phase  $q \rightarrow m$  au cours du refroidissement n'entraîne pas la rupture du matériau. Ceci est dû au processus de fabrication. Ce processus est constitué de plusieurs étapes dont la plus importante est le refroidissement lent. En effet, ce procédé débute par la fonte des matières premières à des températures élevées (proches de 2700 °C) dans un four électrique (figure 80a) et après affinage, le liquide en fusion est coulé dans un moule avant de subir un refroidissement lent et contrôlé (durant plusieurs jours) appelé recuisson. Une fois refroidis, les blocs sont usinés en plaques (figure 80b et figure 81) en fonction de la direction de coulée pour une étude microstructurale [19,20].

Pour éviter l'effet de bords et avoir de la zirconne pure dense dans une forme de dendrites monocliniques capable de résister à la transition de phase  $q \rightarrow m$  au cours du refroidissement sans destruction de nos échantillons, nous avons choisi la plaque du centre (figures 80-81, plaque B). Dans cette plaque (B), nous avons coupé au centre dans le plan (xz) des échantillons d'environ 1 cm<sup>2</sup> de section avec une épaisseur d'environ 0,5 mm le long de l'axe  $\vec{y}$  (figure 81). Ces échantillons (millimétriques) ayant subi une seule fois les transitions de phase  $c \rightarrow q \rightarrow m$  sont constitués à la température ambiante de plusieurs millions de cristaux monocliniques dans des dendrites qui comportent des microfissures [3, 4].

L'objectif des mesures réalisées est de suivre *in situ* en fonction de la température l'évolution du signal de diffraction au travers de la transition de phase  $q \rightleftharpoons m$  dans un échantillon massif dense polycristallin de zirconne pure. Ceci a été réalisé par cartographie tridimensionnelle de l'espace réciproque en diffraction des rayons X au voisinage de certains nœuds avec un faisceau monochromatique. Nous avons notamment suivi l'évolution de l'intensité diffractée autour du nœud 111 de la zirconne quadratique lors du refroidissement, de 1250 °C à 30 °C.

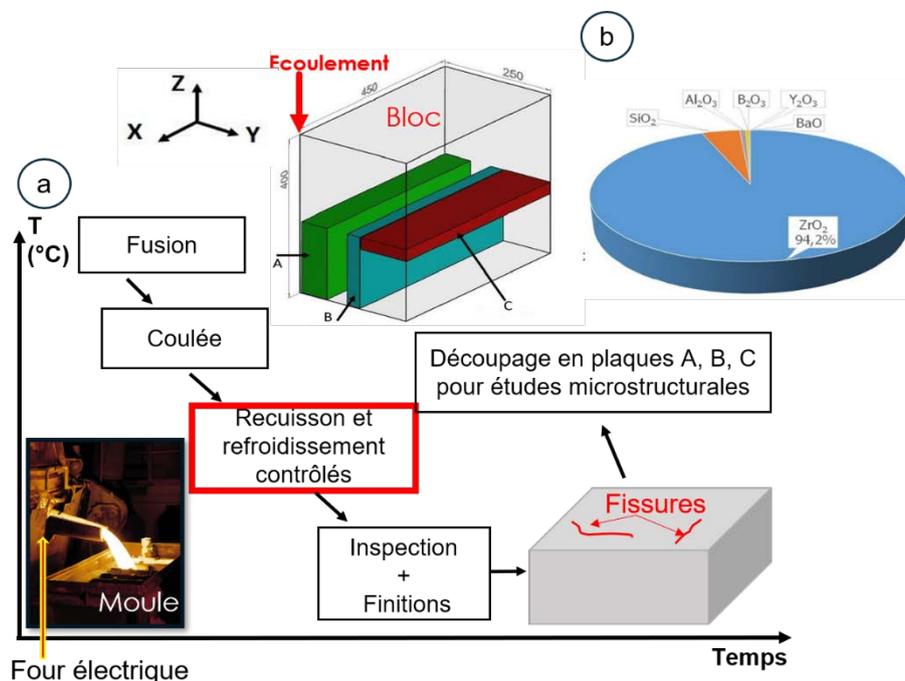


Figure 80 : a) procédé d'électrofusion ; b) plan de découpe des plaques de zirconne pure et composition chimique en moyenne en % massique du matériau de zirconne [4-19].

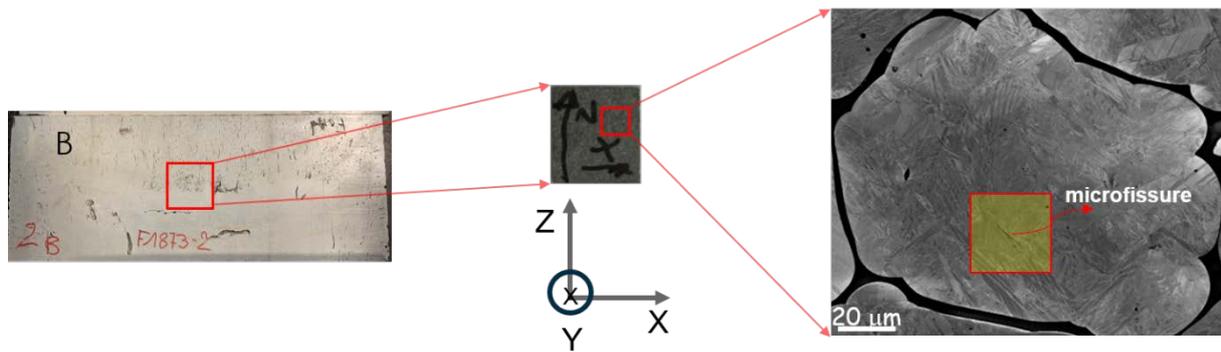


Figure 81 : découpe des échantillons selon le repère d'écoulement (XYZ)

### IV.3. Mesure de l'expansion thermique dans une poudre de zircon pure

Dans le but de déterminer les paramètres de maille de la zircon pure libre de contrainte qui pourront être utile à l'avenir comme référence pour la détermination des déformations résiduelles dans la zircon pure massive dense polycristalline, nous avons effectué une mesure de diffraction des rayons X à très haute résolution sur des échantillons de poudre de zircon pure synthétisée par voie chimique puis étudié à température ambiante au début des années 90 dans le cadre d'un test international de simulation de Rietveld organisé sous l'égide de l'Union International de Cristallographie (IUCr) [20]. La poudre synthétisée à cette occasion a été distribuée à un certain nombre de laboratoires et nous en disposons au sein de l'IRCER. La mesure a été effectuée à l'ESRF à Grenoble sur la ligne haute résolution ID22 [21]. Le dispositif expérimental et la configuration du montage sont décrits dans le chapitre 2.

La température de l'échantillon a été estimée à l'aide de la position du pic de diffraction 111 du capillaire en platine (Pt), et du paramètre de maille du Pt en fonction de la température [22, 23]. La figure 82 illustre la variation de la température de l'échantillon mesurée par la position du pic 111 du platine par rapport à la température de consigne. On observe une différence entre ces deux températures d'environ 10 °C lors de la montée et en moyenne 30 °C lors de la descente en température.

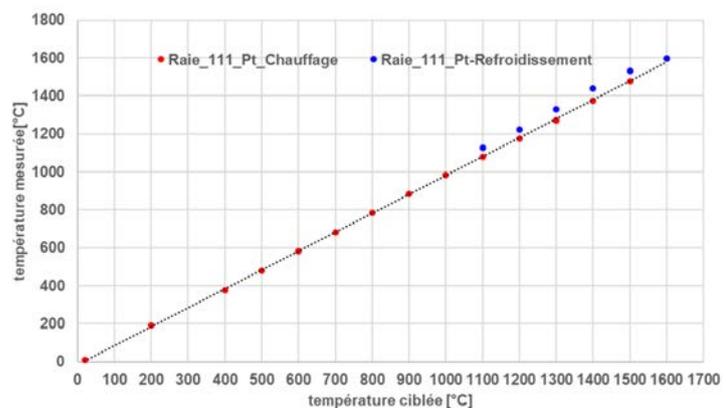


Figure 82 : température de l'échantillon de poudre de zircon pure estimée avec le pic 111 du capillaire en platine lors de la montée (points rouge) et la descente (points bleu) en température.

La variation des paramètres de maille en fonction de la température jusqu'à 1450 °C dans notre échantillon de zircon pure monoclinique est présentée à la figure 83a et a été obtenue par affinement de Rietveld par A. Souesme lors de son stage de 2<sup>ème</sup> année de master dans le cadre du projet HoTMiX. D'autres valeurs issues

de la littérature sont reportées sur la figure 83b. L'allure des évolutions des paramètres de maille de la zirconite monoclinique (figure 83a) est presque similaire à celle observée par Patil *et al* [24] (figure 83b) sur une poudre de zirconite contenant quelques impuretés. On a une forte anisotropie d'expansion thermique dans la phase monoclinique de la zirconite pure. Cela se traduit par une croissance avec la température des paramètres de maille  $c$  et  $a$ , celle le long de  $c$  étant plus prononcée et une très faible évolution du paramètre de maille  $b$ . On assiste dans nos échantillons de poudre à environ 1300 °C à une tendance à la transformation de la zirconite monoclinique en zirconite quadratique et le paramètre de maille  $a$  se rapproche du paramètre de maille  $b$ . Cette même observation est faite dans l'article de Patil *et al* [24] à environ 1150 °C. Cette différence de température de transition peut être due à la taille des cristaux qui dans la poudre que nous avons utilisée est proche de 200 nm à température ambiante.

#### IV.4. Transition de phase

La phase cubique est caractérisée par un axe de symétrie d'ordre 3 autour de la direction [111]. La transition  $c \rightarrow q$  induit la perte de l'axe de symétrie d'ordre 3 *i.e.* le passage du groupe ponctuel  $m\bar{3}m$  au groupe ponctuel  $4/m\bar{m}m$  et cela donne lieu à l'apparition de trois variants quadratiques.

Lorsque la température diminue, la transition de phase  $q \rightarrow m$  donne lieu à l'apparition de 8 variants monocliniques d'orientations différentes. Dans nos échantillons denses polycristallins de zirconite pure, cette transition s'étend sur un intervalle en température d'au moins 1000 °C [3].

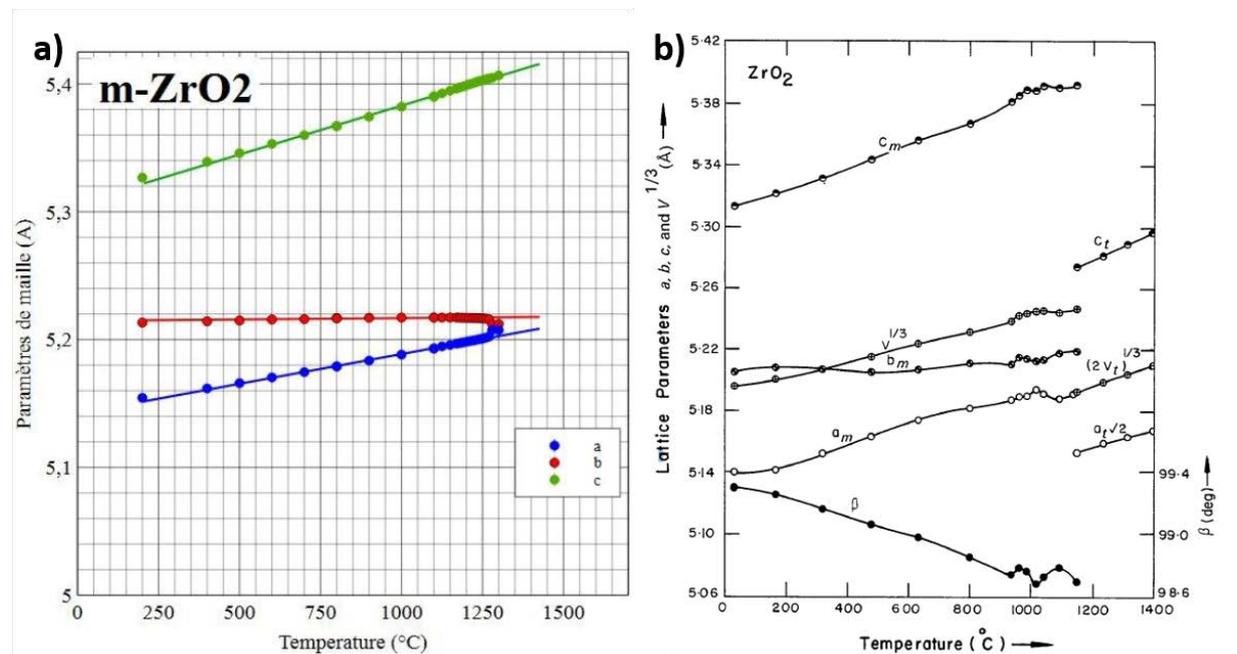


Figure 83 : a) variation des paramètres de maille de la poudre de zirconite pure monoclinique (échantillon de l'IUCr [21]) ; b) variation des paramètres de maille des phases monocliniques et quadratique dans la poudre de zirconite contenant quelques impuretés en fonction de la température [24].

Les transitions de phase  $c \rightarrow q \rightarrow m$  ont déjà été décrites dans la zircon pure de manière théorique et observées par microscopie électronique en transmission et diffraction des rayons X (voir chapitre 1). Toutefois, l'observation *in situ* en fonction de la température de cette transition par cartographie 3D de l'espace réciproque *in situ* n'avait pas encore été réalisée.

#### IV.4.1. Cartographie 3D de l'espace réciproque en fonction de la température

L'étude par cartographie 3D de l'espace réciproque en fonction de la température de la transition  $q \rightleftharpoons m$  *in situ* en fonction de la température montre d'une part qu'il existe dans l'échantillon un état dans lequel la phase mère métastable et la phase fille coexistent. Les matériaux élaborés par la société Saint-Gobain présentent de ce point de vue plusieurs avantages. En premier lieu, ils sont constitués de zircon pure et ceci évite de prendre en compte l'influence des dopants cationiques. Par ailleurs, leur microstructure particulière dans laquelle les dendrites de zircon sont entourées d'un verre très déformable aux températures considérées au regard des caractéristiques élastiques de la zircon, font que l'accroissement de volume à la transition de phase n'induit pas la rupture du matériau. D'autre part, nous avons montré que les cristaux observés dans une zone comme celle reportée figure 81 proviennent d'un seul et même cristal cubique [2].

Nous avons utilisé pour ces mesures le dispositif expérimental de la ligne D2AM de l'ESRF décrit dans le chapitre 2, avec un faisceau de rayons X d'énergie en dessous du seuil K d'absorption du zirconium (17,5 keV) et de dimension  $300 \times 30 \mu\text{m}^2$  et une distance échantillon-détecteur optimisée de 0,8 m. L'échantillon était placé dans le four QMAX lui-même positionné sur la tête du goniomètre (six axes). Sa surface a été alignée parallèlement au faisceau de rayons X. On obtient sous angle d'incidence d'environ  $5^\circ$  une surface irradiée par les rayons X de  $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  et pour cette énergie de 17,5 keV, la profondeur de pénétration du faisceau est de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ . Le volume sondé est donc de  $9 \times 10^6 \mu\text{m}^3$  et il contient des millions de nanocristaux quadratiques ou monocliniques selon la température. En utilisant les translations du porte-échantillon localisé au-dessous de la tête du goniomètre, il a été possible de sélectionner la zone sondée de sorte qu'elle corresponde à un seul cristal cubique initial.

Les cristaux sondés diffractent selon la loi de Bragg et on observe l'intensité diffractée sur des anneaux de Debye-Scherrer (figure 84b). En choisissant sur les anneaux  $(\bar{1}11)_m$ ,  $(111)_m$  et  $(111)_q$ , *i.e.* la zone rectangulaire tracée en rouge sur la figure 84b, et en transférant l'intensité dans l'espace réciproque en fonction des composantes  $q_x$  et  $q_y$  du vecteur de diffraction on obtient une distribution bidimensionnelle de l'intensité diffractée autour de ces nœuds (figure 84c). En collectant un ensemble de cartes 2D de ce type, on obtient une distribution tridimensionnelle de l'espace réciproque. Nous avons réalisé ces cartographies en enregistrant typiquement de 500 à 1000 cartes 2D pour une durée totale d'acquisition à chaque température d'environ 20 minutes.

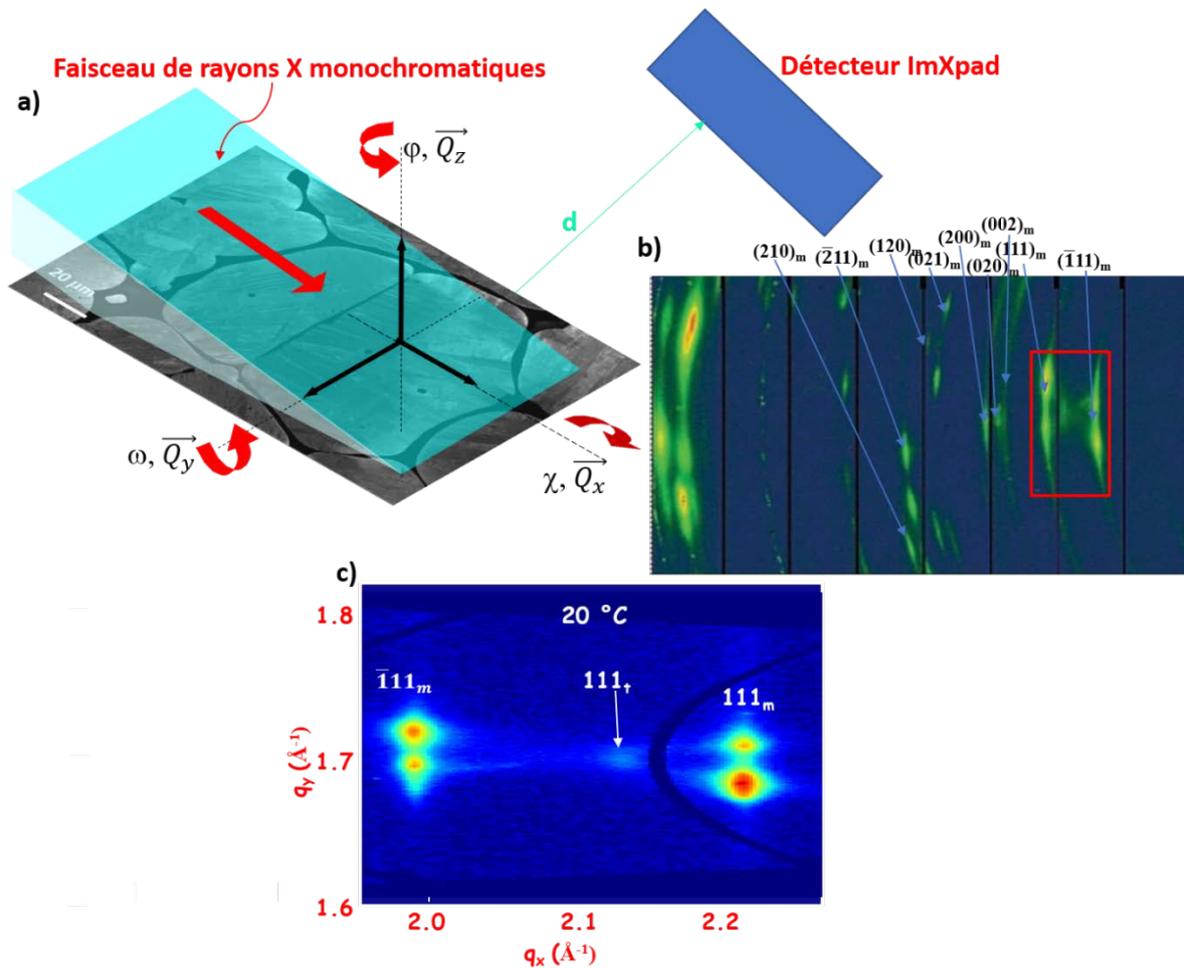


Figure 84 : a) alignement de l'échantillon selon les axes du diffractomètre et du faisceau de rayons X, b) Anneaux de Debye-Scherrer obtenus par diffraction de la zircone pure monoclinique, c) Tracé 2D de la distribution l'intensité diffractée dans l'espace réciproque.

Il a été montré [25] par des mesures effectuées sur l'alumine  $\alpha$  (nœud 006) de 500 K à 1800 K à l'aide du même dispositif que la température de l'échantillon est supérieure à celle du thermocouple et cela est dû au fait que le thermocouple n'est pas efficace dans cette tranche de température. A plus de 1500 K, on a une différence de température entre le thermocouple et la température de l'échantillon de l'ordre d'environ 60 K [25]. La montée en température a été faite avec un pas en température relativement élevé tandis que durant la descente, la première mesure a été réalisée à 1250 °C, la suivante à 1150 °C et la troisième à 1100 °C puis en dessous de cette température de 1100 °C nous avons réalisé des cartographies tous les 5 °C jusqu'à 940 °C. Les mesures suivantes ont été réalisées à 900 °C, 850 °C 700 °C et 500 °C puis à température ambiante.

La carte 3D mesurée à 1150 °C lors de la montée en température est donnée à la figure 85. Cette figure nous donne à la fois l'intensité et les positions des nœuds 111 provenant des cristaux quadratiques qui ont diffractés à cette température. Nous avons calculé les positions théoriques de ces nœuds 111 quadratiques à partir des paramètres de maille reportés tableau 21 et obtenus lors d'expériences précédentes menées sur les mêmes échantillons [3]. Ces positions sont reportées sur la figure 85 et elles correspondent aux maxima d'intensité observés. Cette figure illustre la séparation du nœud 111 d'un cristal cubique en trois nœuds

111 différents dans la phase quadratique au cours de la transition de phase  $c \rightarrow q$  donnant lieu à trois variants (chapitre 1).

Tableau 21 : évolution linéaire des paramètres de maille des phases monoclinique et quadratique de la zirconne pure massif en fonction de la température [3].

Phase de zirconne	Paramètres de maille (nm)	Lois d'expansion thermique ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\text{ZrO}_2\text{-}m$	$a_m(\text{nm})$	$0,515 + 4,54 \times 10^{-6}T$
	$b_m(\text{nm})$	$0,520 + 1,55 \times 10^{-6}T$
	$c_m(\text{nm})$	$0,535 + 5,66 \times 10^{-6}T$
	$\beta_m(\text{nm})$	$99,5 - 7,86 \times 10^{-6}T$
$\text{ZrO}_2\text{-}q$	$a_q(\text{nm})$	$0,509 + 4,89 \times 10^{-6}T$
	$c_q(\text{nm})$	$0,521 + 5,69 \times 10^{-6}T$

En augmentant la température dans l'échantillon jusqu'à 1250  $^{\circ}\text{C}$ , tous les cristaux sondés dans le volume par le faisceau des rayons X sont dans la phase quadratique (figure 86) et ils restent quadratiques jusqu'à 990  $^{\circ}\text{C}$  lors du refroidissement. Puis vers 980  $^{\circ}\text{C}$ , une partie significative des cristaux quadratiques se transforment en cristaux monocliniques. Cette coexistence des cristaux quadratiques métastables simultanément avec les cristaux monocliniques est due à des contraintes locales élevées (de l'ordre du GPa [27]) et très probablement différentes d'un cristal à un autre (figure 86).

Un comportement spécifique apparaît entre 975  $^{\circ}\text{C}$  et 970  $^{\circ}\text{C}$  (figure 86) où l'on observe sur les cartographies 3D, la présence de plusieurs maxima d'intensité. Ce comportement peut être lié à la complexité du processus de la transition de phase  $q \rightarrow m$  et ceci est possiblement lié à l'existence d'une phase intermédiaire orthorhombique comme cela est suggéré dans la littérature [1, 5, 28] mais jamais observé dans la zirconne pure. Cette observation pourra être la base de travaux futurs.

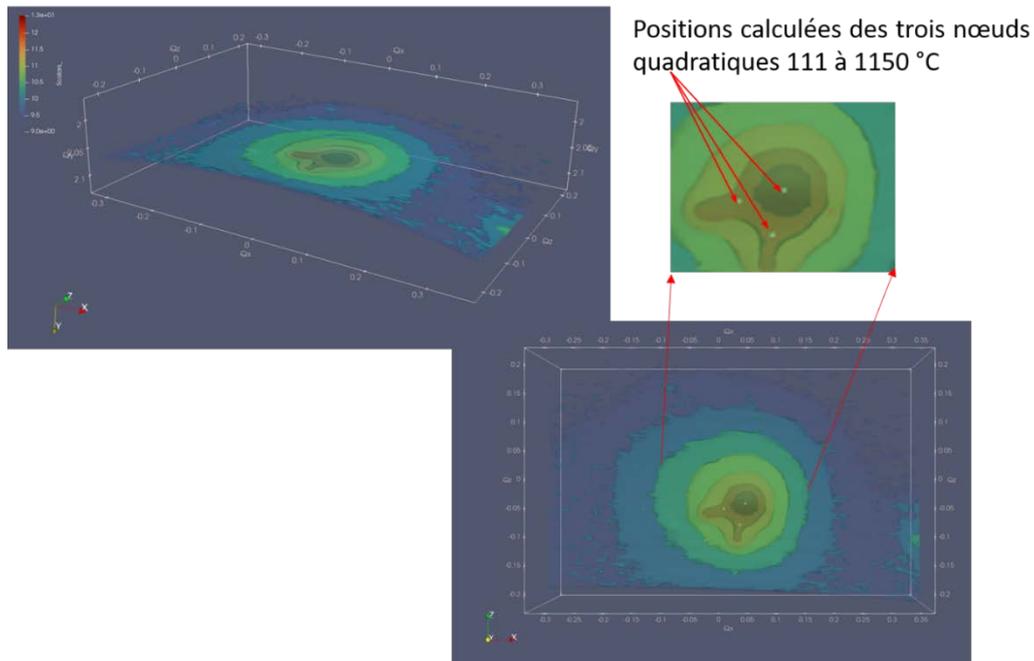


Figure 85 : cartographie 3D au voisinage d'un nœud 111 de la phase quadratique et position théoriques des variants quadratiques [26].

A partir de 965 °C, les cristaux quadratiques métastables n'ayant pas encore été transformés vont se transformer jusqu'à la température ambiante.

On observe clairement sur la figure 87a qui a été mesuré à 500 °C pendant le refroidissement, la présence des nœuds monocliniques de part et d'autre du nœud central quadratique  $111_q$  qui est aussi présent. Ceci peut illustrer le fait qu'à une température donnée, la transition de phase se produit simultanément dans plusieurs parties d'un cristal quadratique.

Ainsi, prenant un cristal submillimétrique cubique, sa transformation conduit à la formation d'un très grand nombre de cristaux quadratiques puis monocliniques nanométriques. Pendant la cartographie 3D de l'espace réciproque, certains de ces cristaux quadratiques ou monocliniques sont en condition de Bragg pour les familles de plans  $\{111\}_t$ ,  $\{111\}_m$  ou  $\{\bar{1}11\}_m$ , ils diffractent et contribuent donc aux distributions d'intensités. Connaissant l'orientation du cristal cubique initial, l'orientation de chacun des 3 variants quadratiques et celle des 24 variants monocliniques issus des deux transitions de phase ( $c \rightarrow q$  et  $q \rightarrow m$ ) peut être déterminée [2]. Les positions des nœuds correspondant dans l'espace réciproque peuvent être calculées (figure 88). Les positions de ces nœuds sont reportées (points blancs) sur la figure 87b, elles correspondent bien aux intensités maximales observées sur la cartographie 3D.

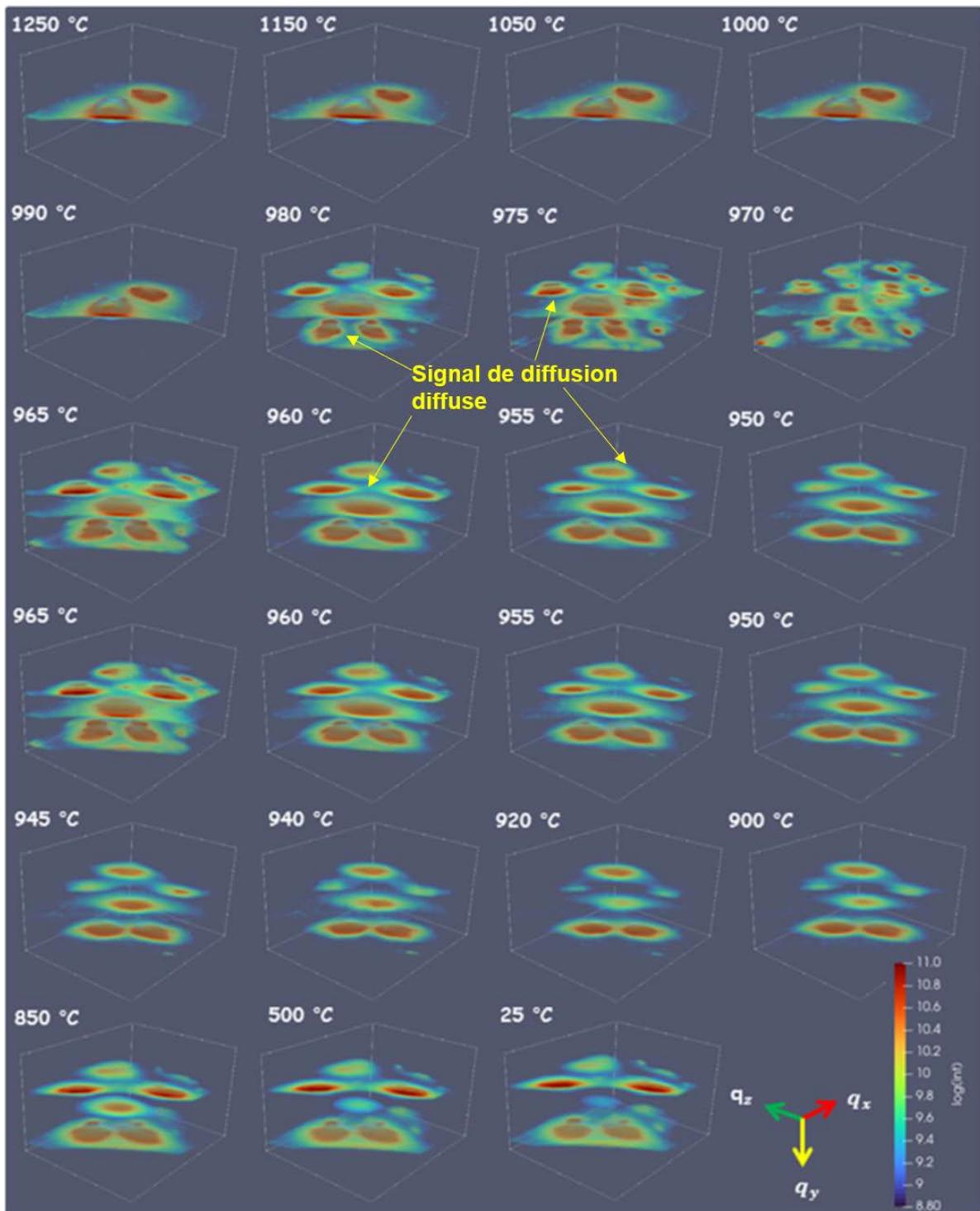


Figure 86 : observation *in situ* en température de la transition de phase  $q \rightarrow m$  dans la zircone pure.  $q_x=[-0,2 ; 0,2]$  ;  $q_y=[-0,2 ; 0,2]$  ;  $q_z=[-0,2 ; 0,3]$ . Chaque nœud est entouré d'un fort signal de diffusion diffuse [26].

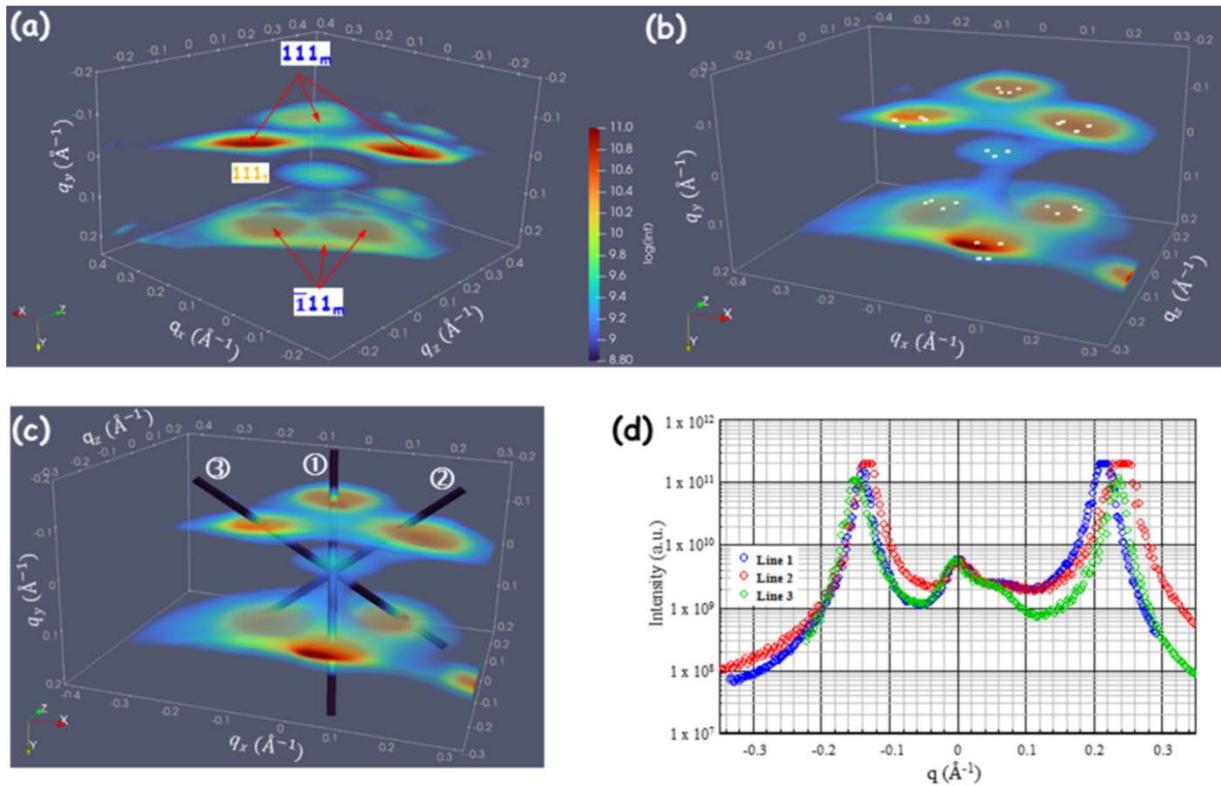


Figure 87 : cartographie 3D de l'espace réciproque du nœud  $111_q$  démontrant la présence simultanée des cristaux quadratiques et monocliniques générés par le processus de la transition de phase provenant d'un seul cristal cubique au cours du refroidissement de  $1250\text{ °C}$  à la température ambiante. a) mesure à  $500\text{ °C}$ . b) mesure à  $25\text{ °C}$  et positions calculées (théoriques) des nœuds des 24 variants monocliniques (points blancs). c) représentation des cylindres d'intégration du signal diffracté et diffus. d) Distributions des intensités intégrées sur les cylindres le long des axes 1, 2 et 3 avec un diamètre de  $0,01\text{ Å}^{-1}$ . [26]

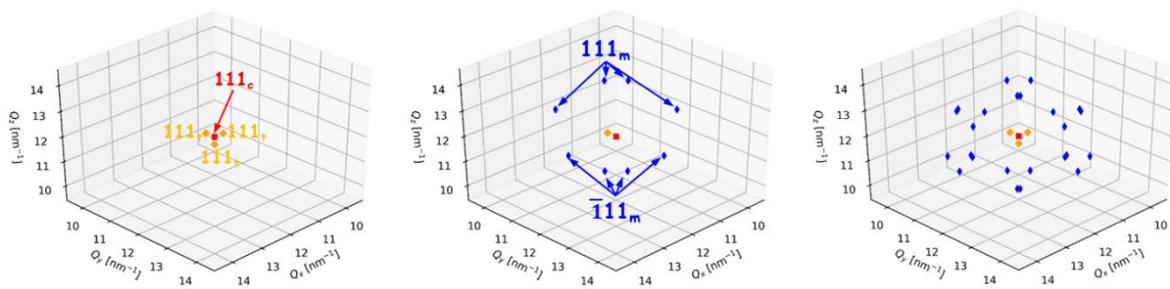


Figure 88 : positions des nœuds  $111$  ou  $\bar{1}11$  des différents variants quadratiques ou monocliniques dans un massif polycristallin dense de zircon pure [26]

Les relations d'orientation cristallographiques entre deux cristaux monocliniques adjacents sont définies par les relations de maclage associées aux transitions de phases ( $c \rightarrow q$  et  $q \rightarrow m$ ). La cartographie 3D de l'espace réciproque d'un tel nœud  $111$  du réseau réciproque pendant la transition de phase induite par la température illustre le processus de maclage *in situ*.

Il est important de noter aussi que les maxima d'intensité dans toutes les cartographies sont accompagnés d'un signal de diffusion diffuse. Ce signal est très significatif à la température ambiante (figure 87). Il a été démontré que dans ces échantillons denses polycristallins de zircon pure, les cristaux de zircon pure sont sujets à d'énormes contraintes locales internes (ou déformations) de l'ordre du GPa [27], générées au cours des transitions de phase ( $c \rightarrow q$  et  $q \rightarrow m$ ), cela induit d'importantes déformations élastiques [27]. La présence de ce fort signal de diffusion diffuse peut être reliée à la présence de ce champ de déformation.

On observe, sur la figure 87a et la figure 87b, une tendance isotrope du signal de diffusion diffuse autour des maxima d'intensité diffractés (dans le plan  $(\vec{q}_x, \vec{q}_z)$  de l'espace réciproque). Cependant le signal de diffusion diffuse relie aussi deux ensembles de 12 variants monocliniques superposés de part et d'autre du nœud quadratique  $111_q$  (figure 87b) et a des distances dans l'espace réciproque différentes par rapport à ce même nœud. Ceci est probablement dû au fait que selon les relations cristallographiques entre les cristaux quadratiques initiaux et les cristaux monocliniques formés, les états de contrainte sont différents (voir description des variants chapitre I). Nous avons intégré le signal le long de trois cylindres liant les nœuds monocliniques en paires aux positions relatives par rapport à la position du nœud quadratique  $111_q$  (figure 87c). Les cylindres sont définis de telle manière qu'ils passent tous par le centre du nœud quadratique  $111_q$  et les angles entre les cylindres 1, 2 et 3 entre eux sont de  $120^\circ$  (provenant de la perte de l'axe de symétrie d'ordre 3). Les distributions d'intensité 1D (figure 87d) mettent en évidence un signal de diffusion diffuse large et intense superposé aux maxima d'intensité de diffraction observés. Etant donné que les cristaux considérés de zircon sont purs, il n'y a pas fluctuation de composition. Par conséquent ce fort signal de diffusion diffuse est probablement associé à une variation continue de la distance interréticulaire qui est directement liée aux déformations élastiques. La variation du signal de diffusion diffuse en fonction de la température n'a pas été étudiée de façon quantitative, cela fera partie de travaux futurs.

Il est bien connu que la mesure du signal de diffusion diffuse à proximité ou loin du pic de Bragg est une méthode de choix pour l'étude du processus de transition de phase dans les monocristaux [29]. Appliquer cela aux polycristaux rend les mesures plus complexes mais permet de prendre en compte les effets microstructuraux et notamment les interactions élastiques entre les cristaux.

Il a été montré dans les paragraphes ci-dessus que la cartographie 3D de l'espace réciproque appliquée à la diffraction par un polycristal de zircon pure dense pouvait être réalisée sur une échelle de temps bien adaptée à l'étude *in situ* de la transition de phase  $q \rightarrow m$  induite par la température. A cet effet, la séparation du nœud  $111_q$  des cristaux quadratiques (provenant de la première transition de phase  $c \rightarrow q$ ) en des nœuds  $111_m$  ou  $\bar{1}11_m$  au cours de la transition de phase  $q \rightarrow m$  a pu être observée et suivie *in situ* au cours du refroidissement de  $1250^\circ\text{C}$  à la température ambiante dans l'espace réciproque.

#### **IV.4.2. Observation des dédoublements des taches de microdiffraction Laue à la transition de phase**

Nous avons poursuivi cette étude en suivant localement, par microdiffraction de Laue, les effets de la transition de phase  $q \rightarrow m$  au sein de nos échantillons polycristallins. La figure 89

nous donne les images obtenues par microscope optique sur l'échantillon à température ambiante avant le cycle thermique (figure 89a) et après le cycle thermique (figure 89b). La zone en rouge de dimension  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$  est la zone étudiée par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique (énergie 5-23 KeV) avec une grille de  $60 \times 60$  images de diffraction et un pas de mesure dans le plan de 500 nm. Comme déjà mentionné, les zones en gris foncé entourant les grains (par exemple la partie entourée dans la figure 89a) sont constituées d'un verre silicaté.

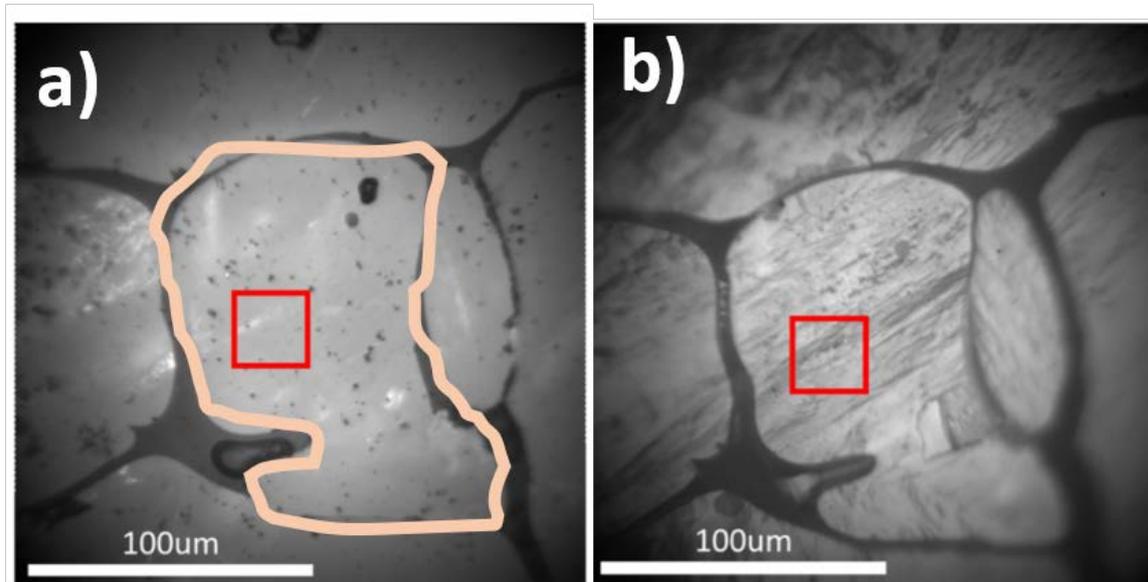


Figure 89 : images de microscopie optique de la région de l'échantillon sondée par le faisceau de rayons X polychromatique submicronique à la température ambiante. a) avant le cycle thermique, b) après le cycle thermique [30].

La configuration de l'expérience est telle que le détecteur est à une distance de 79,5 mm de l'échantillon, ce dernier pouvant se mouvoir par translation suivant le repère  $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$  (chapitre 2). L'échantillon a été chauffé jusqu'à 1257 °C par pas de 50 °C puis refroidi à la température ambiante par pas de 10 °C afin de suivre la transition de phase  $q \rightarrow m$  lors du refroidissement.

Comme mentionné dans le chapitre 2, ce type de mesure nécessite une calibration rigoureuse afin d'éviter au maximum les incertitudes de mesures qui pourraient être liées à la dilatation de l'échantillon ainsi qu'à la modification de la région ou l'échantillon est sondé. La procédure utilisée pour éviter ces effets a été décrite dans le chapitre 2. Ainsi ici, la zone (carré rouge figure 89) et la zone de l'échantillon mesurée restent les mêmes tout au long de la mesure en fonction de la température.

La figure 90 représente une sélection des clichés de microdiffraction Laue mesurés dans une même région de l'échantillon (région en rouge sur la figure 89). Ces mesures ont été réalisées en utilisant un dôme en béryllium et le signal mesuré est donc perturbé par la présence de très nombreuses taches de diffraction dues à ce métal. La présence de ces taches perturbe fortement la détermination des déformations élastiques et c'est pourquoi nous ne présentons pas ici de mesures des variations des déformations locales à différentes températures. Toutefois, à titre illustratif, une mesure des déformations élastiques déviatoriques (figure 91)

réalisée à 1257 °C est présentée. Rappelons qu'il s'agit à notre connaissance de la première mesure de microdiffraction Laue réalisée à une température aussi élevée [30].

La figure 90a montre le cliché de diffraction de la zircon monoclinique à la température ambiante avant le traitement thermique. Les cristaux de zircon monoclinique sont de taille nanométrique [3] ; la zone sondée en contient donc un très grand nombre. Un seul cliché de diffraction rassemble donc les contributions d'un grand nombre de cristaux individuels et les taches de diffraction sont donc formées de plusieurs taches individuelles. Par ailleurs, les contraintes sont très élevées et varient fortement d'un endroit à un autre et ceci induit un certain étalement du signal de diffraction.

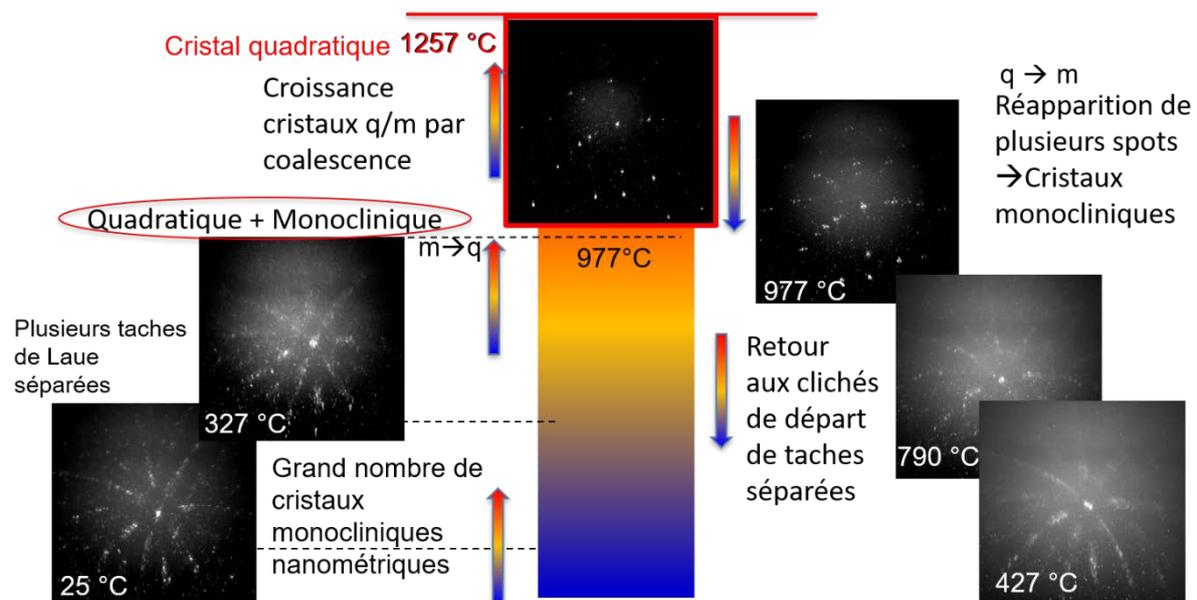


Figure 90 : diagrammes de microdiffraction Laue de la zircon à différentes températures au cours du chauffage et du refroidissement [30].

A 327 °C, lors de la montée en température, on a toujours la présence des variants monocliniques dans un état contraint (figure 90b). Cependant il est probable que lors de la montée en température les variants monocliniques et quadratiques soient simultanément présents (en proportion différente [26]).

On observe qu'à 1257 °C la zircon monoclinique s'est transformée totalement en zircon quadratique. Cela s'observe clairement sur le diagramme de Laue par la présence d'une seule orientation cristalline (figure 90c). Le gain en symétrie est compatible avec la disparition des spots supplémentaires (provenant des 24 variants monocliniques) comme c'était le cas dans la phase monoclinique (figure 90a et figure 90b). Les taches de diffraction observées à 1250 °C sont relativement ponctuelles. Ceci pourrait signifier que les cristaux monocliniques présents à température ambiante conduisent, dans la zone sondée par le faisceau, à un seul cristal quadratique à 1257 °C. En effet, lors de la montée en température, les cristaux monocliniques croissent et à une certaine température, ils transitent en cristaux quadratiques et ce en fonction de l'état de contrainte. Lorsque la température continue d'augmenter, les cristaux quadratiques croissent par coalescence et ceci conduit à la présence de cristaux quadratiques de taille

relativement élevée ce qui pourrait expliquer que le cliché de diffraction obtenu à 1257 °C ne soit dû qu'à un seul cristal (figure 90c).

La figure 91a présente la toute première cartographie de distribution de paramètres de maille à haute température (1257 °C) enregistrées par microdiffraction de Laue pour la zircon quadratique. Sur cette figure, nous montrons la distribution 2D du paramètre de maille réduit  $c/a$  qui illustre l'évolution locale de la quadraticité des cristaux concernés. La déformation élastique déviatorique le long de l'axe  $\vec{c}$  à la température de 1257 °C est reportée figure 91b. En considérant la moyenne du paramètre de maille de la distribution ( $\overline{c/a}$ ) (figure 91a) comme paramètre de maille de référence, on calcule la composante  $\varepsilon_{33}$  de la distribution de la déformation déviatorique le long de l'axe  $\vec{c}$ . Notons que cette valeur moyenne de  $c/a$  de référence diffère du paramètre de maille  $c$  libre de contrainte car le matériau étudié contient des contraintes résiduelles. Une distribution de type gaussienne est obtenue pour cette composante de déformation déviatorique  $\varepsilon_{33}$ , bien que d'autres composantes (non représentées ici) ne suivent pas nécessairement une distribution symétrique. L'écart type de la composante  $\varepsilon_{33}$  est d'environ  $1 \times 10^{-3}$ , et une partie importante de la région sondée (figure 89) contient des déformations élastiques déviatoriques qui atteignent jusqu'à  $5 \times 10^{-3}$ . Cela correspond à des fluctuations de contraintes résiduelles (contrainte axiale déviatorique selon  $c$ ) de l'ordre de la fraction de GPa jusqu'au GPa. Ces valeurs sont en accord avec les estimations établies en prenant en compte la déformation de Bain associée à la transition de phase  $q \rightarrow m$  et l'anisotropie de l'expansion thermique des phases concernées.

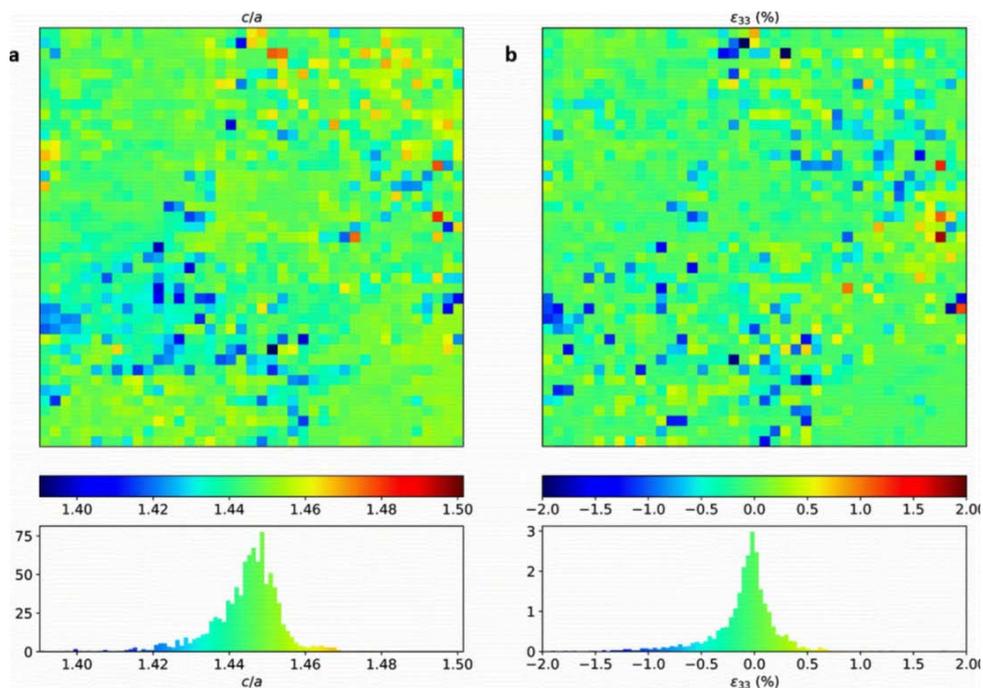


Figure 91 : a) cartographie du rapport des paramètres de maille  $c/a$  de  $ZrO_{2-q}$  à 1257 °C et la densité de probabilité associée. b) Distribution 2D et densité de probabilité de la déformation déviatorique de la maille le long de l'axe  $\vec{c}$  [30].

Lors du refroidissement de 1257 °C à 977 °C, la transition  $q \rightarrow m$  induit la formation de cristaux monocliniques appartenant aux différents variants et l'on observe la réapparition de plusieurs spots dans les taches de diffraction associées à haute température au cristal quadratique (figure 90d). Il est très probable qu'à ce niveau il existe encore des cristaux quadratiques non

transformés et qui se transformeront à plus basse température au cours du refroidissement. A environ 790 °C jusqu'à 425 °C (figure 90e et figure 90f), on retrouve presque les mêmes clichés de diffraction que ceux mesurés lors de la montée en température et l'on retrouve une orientation cristalline principale similaire à celle observée avant le traitement thermique (figure 90a).

#### **IV.4.3. Comparaison des déformations élastiques entre les deux mesures microdiffraction Laue et diffraction par un faisceau de rayons X monochromatique**

La transition de phase  $q \rightarrow m$  dans la zircone pure dense polycristalline lors du refroidissement génère d'énormes contraintes (déformations) qui persistent à température ambiante. En utilisant un faisceau polychromatique submicronique ( $0,3 \mu\text{m} \times 0,3 \mu\text{m}$ ), nous avons suivi les changements structuraux locaux apparaissant lors du refroidissement depuis l'état quadratique à 1257 °C jusqu'à la température ambiante. Les déformations locales estimées générées au cours de la transition de phase sont de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$  à 1257 °C. Par diffraction par un faisceau de rayons X large et monochromatique ( $300 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$ ), nous avons sondé un très grand nombre de cristaux ( $\sim 9 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ ). Ces cristaux contribuent à l'intensité diffractée que nous avons mesurée par cartographie 3D de l'espace réciproque au voisinage du nœud 111q à haute température. En suivant la variation de cette intensité diffractée dans l'espace réciproque cela conduit à l'observation de la transition de phase  $q \rightarrow m$  durant le refroidissement de 1250 °C jusqu'à la température ambiante. La présence d'un fort signal de diffusion diffuse autour des nœuds 111 dans la phase quadratique et la phase monoclinique traduit la présence des déformations induites au cours de la transition de phase [26] et observées par microdiffraction Laue.

A 1257 °C, il apparait sur les clichés de Laue une seule orientation cristalline due à la phase quadratique et les cartographie 3D de l'espace réciproque ne montrent à 1250 °C que la présence des nœuds quadratiques 111 associés aux 3 variants créés lors de la transition  $c \rightarrow q$  (figure 92). Très peu de déformations provenant de la transition de phase  $c \rightarrow q$  sont observées. En effet à haute température les spots de Laue sont ponctuels et la distribution d'intensité dans la cartographie 3D ne comporte que peu de diffusion diffuse. Ceci traduit le fait qu'à haute température dans les deux mesures, on observe bien une relaxation des déformations élastiques. A une température d'environ 975 °C dans la mesure de microdiffraction Laue, on assiste à une séparation des taches quadratiques en plusieurs taches monocliniques. Ceci est probablement associé à une relaxation des contraintes par microfissuration couplé au processus de maclage induit par la transition  $q \rightarrow m$  [3, 31].

Pour des températures inférieures à 900 °C au cours du refroidissement, par exemple à 790 °C, on observe sur les clichés de Laue un étalement presque continu des taches de diffraction qui traduit la présence croissant des variants monocliniques et l'écart angulaire entre la position de ces taches indique une large distribution de microdéformations. Cette distribution de microdéformations est clairement mise en évidence par la présence du signal de diffusion diffuse observé sur les cartographies 3D de l'espace réciproque (figure 92).

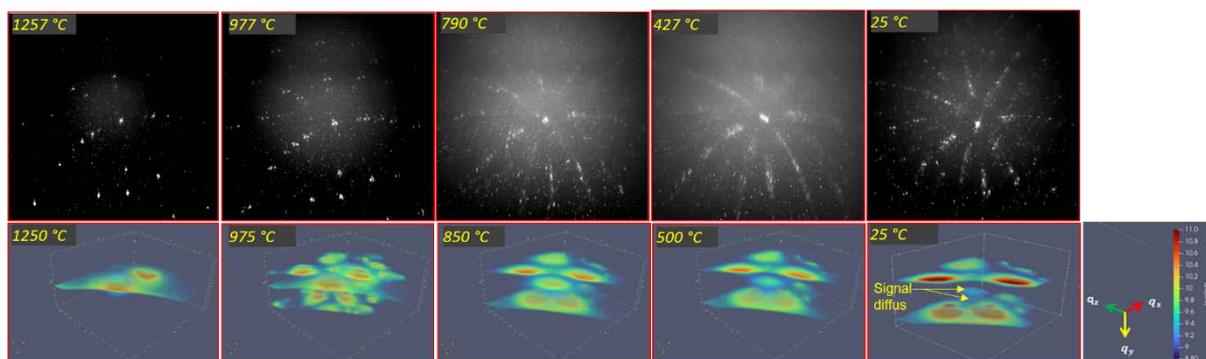


Figure 92 : comparaison entre mesures avec un faisceau de rayons X submicronique polychromatique (microdiffraction de Laue) et un faisceau de rayons X monochromatique en fonction de la température [26, 30].

A travers le couplage des deux mesures, la microdiffraction de Laue et diffraction par des rayons X monochromatiques on parvient à observer de manière plus précise le processus de transition de phase  $q \rightarrow m$  dans la zirconie pure. Grâce à la mesure en microdiffraction de Laue, nous avons pu pour la première fois évaluer l'état de déformation locale au sein d'un cristal quadratique contraint de zirconie pure à 1257 °C et nous avons mesuré au sein de ce dernier une variation de déformations déviatoriques le long de l'axe  $\vec{c}$  de l'ordre de  $5 \times 10^{-3}$ . La contrainte ici à un rôle très important dans les cristaux, étant donné qu'elle permet l'étalement de la transition.

Toutefois pour une compréhension plus détaillée du couplage local entre le processus de transition de phase  $q \rightarrow m$  dans un cristal de zirconie pure quadratique et les contraintes auxquelles il est soumis dans un polycristal de zirconie pure, des mesures plus fines de la fluctuation de la distribution des déformations déviatoriques le long des différents axes cristallographiques *in situ* en fonction de la température seront nécessaires. La mise en place de mesure de microdiffraction à haute température dans le cadre de nos travaux ouvre la voie à ce type d'étude.

## Conclusion

Dans ce chapitre du manuscrit, nous avons vu que :

- *il était possible d'observer, dans l'espace réciproque, la transition de phase des nœuds  $\{111\}_q$  en nœuds  $\{111\}_m$  dans la zirconie pure dense polycristalline en fonction de la température. Les positions théoriques des trois nœuds quadratiques et des 24 nœuds monocliniques issus des deux transitions de phase cubique  $\rightarrow$  quadratique et quadratique  $\rightarrow$  monoclinique ont été déterminées ;*
- *la transition de phase quadratique  $\rightleftharpoons$  monoclinique dans la zirconie pure dense polycristalline s'accompagne dans l'espace réciproque d'un fort signal de diffusion diffuse provenant de la variation continue des distances interréticulaires entraînant le maillage. Ce signal diffus s'étale de 1250 °C (où il est moins présent) jusqu'à la température ambiante (où il est le plus présent) ;*
- *lors du chauffage, les cristaux monocliniques nanométriques de zirconie pure croissent et se transforment en cristaux quadratiques qui vont à leur tour croître par coalescence*

*pour donner un monocristal quadratique dont le cliché de Laue a été observé à 1257 °C et les fluctuations des contraintes mesurées de l'ordre du GPa ;*

- *au cours du refroidissement, ce monocristal quadratique de zircon pure dans l'échantillon polycristallin dense de zircon pure va donner à 977 °C des cristaux monocliniques par contrainte et microfissuration et cette transition va se poursuivre jusqu'à la température ambiante où il n'existe que des cristaux monocliniques.*

## Références bibliographiques

---

- [1] M. Smirnov, A. Mirgorodsky, and R. Guinebrière, «Phenomenological theory of lattice dynamics and polymorphism of  $ZrO_2$ », *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 104106.
- [2] M. Humbert, N. Gey, C. Patapy, E. Joussein, M. Huger, R. Guinebrière, T. Chotard, A. Hazotte, «Identification and orientation determination of parent cubic domains from electron backscattered diffraction maps of monoclinic pure zirconia», *Script. Mater.*, 63 (2010) 411-414.
- [3] R. Guinebrière, T. Ors, V. Michel, E. Thune, M. Huger, S. Arnaud, N. Blanc, N. Boudet, O. Castelnaud, « Coupling between elastic strains and phase transition in dense pure zirconia polycrystals », *Phys. Rev. Mater.*, 6 (2022) 013602
- [4] C. Patapy, M. Huger, R. Guinebrière, N. Gey, M. Humbert, A. Hazotte, T. Chotard, « Solidification structure in pure zirconia liquid molten phase », *J. Europ. Ceram. Soc.*, 33 (2013) 259-268.
- [5] E. Kisi, Zirconia Engineering Ceramics. « Old Challenges – New Ideas », Trans Tech, Zürich, 1998.
- [6] E. C. Subbarao, H. S. Maiti, K. K. Srivastava, « Martensitic transformation in zirconia », *Phys. Stat. Sol.*, 21 (1974) 9-40.
- [7] G. M. Wolten, « Direct high-temperature single-crystal observation of orientation relationship in zirconia phase transformation », *Acta. Cryst.*, 17 (1963) 763-765.
- [8] J. E. Bailey, « The monoclinic-tetragonal transformation associated twinning in thin films zirconia », *Proc. Roy. Soc., A* 279 (1964) 395.
- [9] G. K. Bansal, A. H. Heuer, « On a martensitic phase transformation in zirconia  $ZrO_2$ -I Metallography evidence », *Acta. Metall.*, 20 (1972) 1281-1289.
- [10] H. Boysen, F. Frey, « Neutron powder investigation of the tetragonal to monoclinic phase transformation in undoped zirconia », *Acta Cryst. B*, 47 (1991) 881-886.
- [11] G. M. Wolten, « Diffusionless phase transformation in zirconia and hafnia », *J. Am. Ceram. Soc.*, 46 (1963) 418-422.
- [12] S. Shula, S. Seal, « Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilization in zirconia », *Int. Mat. Rev.*, 50 (2005) 45-64.
- [13] R. F. Geller, P. J. Yavorsky, « Effects of some oxide additions on the thermal length changes of zirconia », *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 35 (1945) 87-110.
- [14] A. Gaudon, A. Dager, A. Lecomte, B. Soulestin, R. Guinebrière, « Phase separation in sol-gel derived  $ZrO_2$ - $SiO_2$  nanostructured materials », *J. Europ. Ceram Soc*, 25 (2005) 283-286.
- [15] R. C. Garvie, R. H. Hannink, R. T. Pascoe, « Ceramic steel? » *Nature*, 258 (1975) 703-704.
- [16] P. M. Kelly and L. R. Francis Rose, « The martensitic transformation in ceramics—its role in transformation toughening », *Prog. Mater. Sci.*, 47 (2002) 463-557.
- [17] « Zirconia engineering ceramics-old challenges, new ideas », *Key Eng. Mater. Ed. Trans. Tech Pub. Edit. by E. H. Kisi, Suisse*, 153-154 (1998).

- [18] L. Petroni, « Étude du comportement post-coulée de réfractaires électrofondus à Très Haute Teneur en Zircon (THTZ) », *Thèse, École Nationale Supérieure des Mines de Paris*, (2011).
- [19] F. Gouraud, « Influence des transformations de phase de la zircon sur le comportement thermomécanique de réfractaires à haute teneur en zircon », *Thèse, Université de Limoges*, (2016).
- [20] L. M. D. Cranswick, R. J. Hill, « Rietveld Refinement Round Robin. II. Analysis of Monoclinic  $ZrO_2$  », *J. Appl. Cryst.* 27 (1994) 802-844.
- [21] C. Dejoie, M. Coduri, S. Petitdemange, C. Giacobbe, E. Covacci, O. Grimaldi, P.-O. Autran, M. W. Mogodi, D. Š. Jung, A. N. Fitch, « Combining a nine-crystal multi-analyser stage with a two-dimensional detector for high-resolution powder X-ray diffraction », *J. Appl. Cryst.*, 51 (2018) 1721-1733.
- [22] J. W. Arblaster, « Crystallographic properties of platinum », *Plat. Met. Rev.*, 41 (1997) 12-21.
- [23] J. W. Arblaster, « Crystallographic properties of platinum, new methodology and Erratum », *Plat. Met. Rev.*, 50 (2006) 118-119.
- [24] R. N. Patil, E. C. Subbrarao, « Axial thermal expansion of  $ZrO_2$  and  $HfO_2$  in the range room temperature to 1400 °C », *J. Appl. Cryst.*, 2 (1969) 281-288.
- [25] R. Guinebrière, S. Arnaud, N. Blanc, N. Boudet, E. Thune, D. Babonneau, O. Castelnau, « Full reciprocal-space mapping up to 2000 K under controlled atmosphere: the multipurpose QMAX furnace » *J. Appl. Cryst.*, 53 (2020) 650–661.
- [26] R. R. P. P. R. Purohit, D. P. Fowan, E. Thune, S. Arnaud, G. Chahine, N. Blanc, O. Castelnau, R. Guinebrière, « Phase transition and twinning in polycrystals probed by in situ high temperature 3D reciprocal space mapping », *App. Phys. Lett.*, 121 (2022) 181901.
- [27] T. Ors, F. Gouraud, V. Michel, M. Huger, N. Gey, J. S. Micha, O. Castelnau, and R. Guinebrière, « Huge local elastic strains in bulk nanostructured pure zirconia materials » *Mater. Sci. Eng. A*, 806 (2021) 140817.
- [28] R. Guinebrière, Z. Oudjedi, and A. Dager, «Orthorhombic zirconia phase in  $ZrO_2$ - $MgAl_2O_4$  composite materials» *Scripta. Mater.*, 34 (1996) 1039–1044.
- [29] T. R. Welberry, « Diffuse X-Ray Scattering and Models of Disorder », *Oxford University Press*, (2004).
- [30] R. R. P. Purushottam Raj Purohit, D. Fowan, S. Arnaud, N. Blanc, J.-S. Micha, R. Guinebrière, O. Castelnau, « Laue microdiffraction on polycrystalline samples above 1500 K achieved with the QMAX- $\mu$ Laue furnace », *J. Appl. Cryst.*, 57 (2024) 470-480.
- [31] H. Palancher, V. Optasanu, J.-S. Micha, T. Montesin, « Influence of the  $U_3O_7$  domain structure on cracking during the oxidation of  $UO_2$  » *J. Nucl. Mater.*, 402 (2010) 167–172.



## Conclusion et perspectives

---

Nous voici arrivés au terme de notre étude qui consistait à fournir une compréhension approfondie des relations entre réponse mécanique non linéaire des matériaux oxydes à haute température et leur microstructure à l'échelle nanométrique. Nous avons étudié deux types d'échantillons sous forme de poudres et massifs : les matériaux de titanate d'aluminium principalement pour leur expansion thermique fortement anisotrope et la zircone pour ses transitions de phase solides en fonction de la température. Plusieurs méthodes expérimentales de diffraction des rayons X ont été utilisées. Certaines approches ont été développées dans le cadre de ce projet.

Pour le titanate d'aluminium, il a été possible d'observer la présence de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  à la température ambiante dans la poudre de titanate d'aluminium pure et cette présence est principalement due à la forte proportion de l'alumine  $\alpha$  lors de la synthèse. Cette phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ , étant métastable à la température ambiante, se décompose totalement lors d'un traitement thermique à 1200 °C pendant 1h en  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ - $\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$ . Elle est également présente à haute température à 1300 °C dans le titanate d'aluminium pur et s'y maintient lors du refroidissement probablement à cause des fautes d'empilement créées le long de l'axe  $\vec{c}$ . Au cours de différents cycles de traitement thermique, on observe la décomposition de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  en phases  $\beta$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  puis la décomposition de la phase  $\beta$  en phases  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\alpha$  et  $\text{TiO}_2$ . Cette phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  n'est pas présente dans les échantillons massifs et de poudres dopées, à l'exception du massif broyé MP\_Fe-Si\_F et sa présence est alors probablement due au broyage. Néanmoins, lors de la montée en température on assiste dans cette poudre dopée (MP\_Fe-Si\_F) à la disparition de la phase d'intercroissance au profit de la phase  $\beta$ . Lors du refroidissement, on a une forte réapparition de la phase d'intercroissance jusqu'à la température ambiante probablement due aux défauts engendrés par le chargement thermique.

Dans tous les échantillons de titanate d'aluminium, poudres comme massifs, on observe une anisotropie d'expansion thermique lors de la montée et la descente en température, le comportement atypique étant celui le long de l'axe  $\vec{a}$ . On observe une contraction le long de l'axe  $\vec{a}$  au cours du chauffage, et une contraction puis une dilatation le long de ce même axe lors du refroidissement. Ce comportement à l'échelle locale et globale, quantifié à l'aide de mesures *in situ* de diffraction des rayons X est très comparable à ce que l'on observe à l'échelle macroscopique : hystérésis du module d'Young et forte variation du coefficient d'expansion thermique. Nous avons expliqué ce comportement atypique par la fermeture (lors du chauffage) et l'ouverture (lors du refroidissement) d'un réseau de microfissures à plusieurs échelles provenant de la forte inhomogénéité de ces matériaux de titanate d'aluminium. Cette forte inhomogénéité est une propriété provenant de l'anisotropie d'expansion thermique des cristaux individuels. Cette anisotropie d'expansion des cristaux génère au cours du refroidissement des contraintes extrêmes multi-échelles conduisant à la présence d'un réseau de fissures dans les plans  $(\vec{b}, \vec{c})$ . Les plans perpendiculaires aux précédents comprenant l'axe  $\vec{a}$  sont non fissurés.

Dans ce travail, les études effectuées ont présupposé que les structures sont connues de manière précise. Cependant, la lecture approfondie de la littérature sur le titanate d'aluminium, montre que le mécanisme structural de décomposition, de stabilisation par certains dopants à l'instar du fer 3+ ou du mélange fer 3+ et magnésium 2+ reste mal connu. De plus, on ne sait pas s'il existe un état dans lequel cette structure  $\beta$  n'est pas désordonnée. Une étude

combinatoire de techniques de diffraction X, Raman et calcul DFT (théorie de la densité fonctionnelle) pourrait permettre de répondre à ce problème. Une expérience de diffraction sur poudre en température a déjà été effectuée sur la ligne ID22, mais les données restent à être exploitées.

La compréhension précise de l'évolution non linéaire du paramètre de maille  $a$  et la création d'un réseau de microfissures dans le plan  $(\vec{b}, \vec{c})$  lors du refroidissement nécessite la détermination de l'évolution du taux de microfissures locales lors de la montée et la descente en température dans ces massifs de titanate d'aluminium. Cette mesure a été faite par diffusion centrale avec une collaboration extérieure, les résultats devant encore être analysés. Cette mesure pourrait être combinée avec une nouvelle mesure en microdiffraction de Laue en température avec un pas très fin en température lors du refroidissement de 500 °C à la température ambiante afin de comprendre plus précisément l'action de la présence de microfissures dans ce matériau de titanate d'aluminium.

La cartographie 3D dans l'espace réciproque appliquée au titanate d'aluminium sur le nœud 110, 022 le nœud 023 sur un échantillon de poudre pourrait donner des informations sur le mécanisme de transformation de la phase  $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$  en phase  $\beta$  et alumine  $\alpha$  ou le mécanisme de décomposition de la phase  $\beta$  en alumine  $\alpha$  et rutile.

Dans le cas de la zirconne pure dense polycristalline, l'approche de cartographie 3D dans l'espace réciproque a permis d'observer la transition de phase  $q \rightleftharpoons m$ . Le processus de transition de phase s'accompagne d'un fort signal de diffusion diffuse provenant des déformations créées par la variation continue des distances interréticulaires. Lors du chauffage, on a une expansion thermique anisotrope de la phase monoclinique. Dans le massif, ces cristaux monocliniques se transforment à haute température en cristaux quadratiques et ces cristaux quadratiques vont croître par coalescence pour donner des monocristaux quadratiques faiblement déformés. Lors du refroidissement à 975 °C, on assiste à une transition de phase  $q \rightarrow m$  et une relaxation des déformations élastiques par microfissuration couplés au processus de maillage.

La cartographie 3D dans l'espace réciproque sur la zirconne pure dense polycristalline a révélé la présence d'un fort signal de diffusion diffuse au cours de la transition de phase  $q \rightleftharpoons m$ . Une quantification de ce signal par diffusion diffuse pourrait donner une information sur l'état de déformation interne des cristaux concernés.

La mesure par microdiffraction de Laue sur les massifs denses de zirconne pure polycristalline effectuée dans le cadre de ce travail a rencontrée des difficultés sur le plan technique. En effet, l'utilisation d'un dôme en béryllium a conduit à la présence de spots de diffraction supplémentaires qui ont rendu la quantification des déformations particulièrement délicate. Cela mériterait de nouvelles mesures en utilisant un dôme amorphe et un pas très fin en température lors du chauffage et du refroidissement afin d'observer le processus de coalescence des cristaux quadratiques lors de la montée et le processus de dédoublement des spots de Laue par relaxation des microdéformations via les microfissures.

Tous ces mesures pourront être complétées par des modèles micromécaniques.







## Etude quantitative *in situ* de matériaux réfractaires par diffusion et diffraction des rayons X à haute température

---

Ces travaux de thèse portent sur l'étude de la microstructure à l'échelle nanométrique de matériaux soumis à de hautes températures et constitués soit de titanate d'aluminium soit de zirconie pure. Ces matériaux polycristallins développent au cours du refroidissement des déformations élastiques élevées à plusieurs échelles conduisant à la formation de microfissures. Ceci est dû dans le premier cas à une très forte anisotropie de l'expansion thermique et dans le second cas à une très forte augmentation de volume lors de la transition de phase quadratique → monoclinique. Nous avons mis en œuvre plusieurs approches de diffraction des rayons X *in situ* à haute température à l'ESRF. Des mesures de diffraction avec un faisceau de rayons X monochromatique ont permis de suivre l'évolution des paramètres de maille moyens dans des échantillons massifs (ligne BM02) ou des poudres (ligne ID22) et dans certains cas d'illustrer les évolutions structurales par cartographie 3D de l'espace réciproque (ligne BM02). Des mesures de microdiffraction Laue menées sur la ligne BM32 ont permis de suivre *in situ* l'évolution des déformations élastiques locales intracrystallines en fonction de la température. Les cristaux de titanate d'aluminium  $\beta$  présentent de fortes hétérogénéités de déformations et au travers de la toute première mesure de microdiffraction Laue à haute température, nous avons pu mettre en évidence un processus complexe d'évolution de la distribution des déformations locales intracrystallines et relier ce processus à l'évolution non linéaire de la valeur moyenne du paramètre de maille  $a$  de cette phase lors du refroidissement de l'échantillon. Dans la zirconie pure polycristalline, nous avons observé *in situ* à haute température la transition de phase quadratique → monoclinique par cartographie 3D de l'espace réciproque. Nous avons ainsi montré comment les pertes de symétrie associées à cette transition sont directement observables dans l'espace réciproque par la formation de nouveaux nœuds dont nous avons retrouvé les positions à partir de la description de cette transformation martensitique. De plus, nous avons mis en évidence la présence, autour de ces nœuds, d'une forte intensité de diffusion diffuse qui est due à des déformations élastiques associées à des contraintes de l'ordre du GPa.

---

**Mots-clés :** *diffraction des rayons X, rayonnement synchrotron, polycristal, mesures in situ à hautes températures, expansion thermique anisotrope, transition de phases solides, déformations locales.*

### ***In-situ* quantitative study of refractory materials by high-temperature X-ray scattering and diffraction**

---

This thesis deals with the study of the microstructure at the nanometric scale of materials subjected to high temperatures and consisting of either aluminum titanate or pure zirconia. These polycrystalline materials develop high elastic deformations on several scales during cooling, leading to the formation of microcracks. This is due in the first case to a very strong anisotropy of thermal expansion and in the second case to a very strong increase in volume at the quadratic → monoclinic phase transition. We have implemented several *in situ* X-ray diffraction approaches at high temperature at the ESRF. Diffraction measurements with a monochromatic X-ray beam were used to follow the evolution of average lattice parameters in bulk samples (BM02 beamline) or powders (ID22 beamline) and in some cases to illustrate structural evolutions by 3D mapping of reciprocal space (BM02 beamline). Laue microdiffraction measurements on the BM32 beamline were used to monitor *in situ* the evolution of local intracrystalline elastic deformations as a function of temperature.  $\beta$  aluminum titanate crystals exhibit strong strain heterogeneities and through the first ever Laue microdiffraction measurement at high temperature, we were able to highlight a complex process of evolution of the distribution of local intracrystalline strains and link this process to the nonlinear evolution of the mean value of the lattice parameter  $a$  of this phase when the sample cools. In pure polycrystalline zirconia, we have observed the quadratic → monoclinic phase transition *in situ* at high temperature by 3D mapping of the reciprocal space. We have thus shown how the symmetry losses associated with this transition are directly observable in reciprocal space through the formation of new nodes, the positions of which we have recovered from the description of this martensitic transformation. In addition, we have demonstrated the presence of a high intensity of diffuse scattering around these nodes, which is due to elastic deformations associated with stresses of the GPa order.

---

**Keywords:** X-ray diffraction, synchrotron radiation, polycrystal, *in situ* measurements at high temperatures, anisotropic thermal expansion, solid phase transition, local deformations.

