Croissance de fibres polycristallines de composition eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ pour renforcement de composite

A. Laidoune, H. Lahrach, Y. Kagamitani, K. Lebbou, F. Carrillo,
C. Goutaudier et O. Tillement

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, UMR 5620 CNRS,
Université Lyon I, Bât. Kastler, 43 Bd. du 11 novembre, 69622 Villeurbanne
Cedex, France*

Abstract: Eutectic fiber belongs to the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system were grown using Laser Heated Pedestal growth technique. We have controlled the fiber and diameter shape during the growth process. The interface of the melting zone was been plane. The fibers length was about few centimetre and are cracks and defects free. The eutectic fibers have high temperature strength properties, it was 577 MPa at 1500°C.

1. INTRODUCTION

En raison de leurs propriétés chimiques, physiques et mécaniques, les matériaux composites possèdent un large champ d'application dans les domaines de l'aérospatial et du nucléaire et le contrôle de la microstructure est indispensable pour l'application cherchée. Les céramiques eutectiques possèdent une température de fusion et une résistance de rupture élevée, une bonne résistance à l'oxydation et surtout une bonne stabilité chimique [1-3]. Les oxydes composites ont été élaborés par la même technique que celle utilisée pour les systèmes métalliques, c'est à dire par solidification orientée du liquide eutectique. Malheureusement, des difficultés majeures existent dans le contrôle de la structure et de la morphologie de ces systèmes.

Récemment, un nouveau système très prometteur appartenant à la famille eutectique $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ a été mis en évidence [4]. Ce système présente une microstructure uniforme, une excellente résistance à la rupture et une bonne stabilité chimique à des températures élevées. Les fibres de saphir présentent des résistances de rupture $>1\text{GPa}$. Ces performances sont liées à leur perfection cristalline ainsi que leurs faibles dimensions qui permettent de minimiser les défauts responsables de la dégradation des résistances de rupture dans les matériaux massifs. Il a déjà été montré que les résistances de rupture des fibres augmentent avec la diminution des diamètres. Par conséquent, il est très intéressant de comparer les propriétés des fibres de composition eutectique avec les performances des matériaux massifs.

Dans cette étude, nous avons utilisé une approche originale, basée sur la technique de la zone flottante nommée LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) conduisant à des matériaux fibrés, cristallins ou céramiques sur lesquels il est possible de contrôler les compositions, les propriétés physico-chimique et mécanique.

2. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Les fibres ont été élaborées par tirage à partir de la technique LHPG. Dans cette technique, dérivée de la zone flottante, une zone fondue est créée entre un barreau source de composition proche de celle du matériau attendu et un germe (orienté ou non) au moyen d'une source laser à CO_2 continue de 200 W (Figure 1). La technique LHPG est conçue pour la croissance de fibres de diamètre $\leq 1\text{mm}$ et présente les avantages suivants :

- La possibilité de travailler dans un domaine de température élevée, jusqu'à 4000°C.
- L'absence de contamination du cristal par un creuset éventuel
- La limitation des problèmes de ségrégation

- La très faible quantité de matière à l'état liquide à un instant donné, limitant les problèmes de volatilité ou de décomposition de certains éléments.
- La possibilité de réaliser la croissance de matériau à fusion non congruente
- La présence de gradient thermique élevé dans la zone fondue permettant d'accéder à des vitesses de tirage supérieures à celles couramment rencontrées en tirage Czochralski.
- Les faibles tailles de ces matériaux élaborés et donc le faible coût en matière première.

Figure 1 : Schéma de principe de la technique LHPG.

Les barreaux sources et les fibres élaborées ont été caractérisés par diffraction RX à la température ambiante après broyage. La morphologie des fibres obtenues a été étudiée par microscopie optique et électronique à balayage. Les résistances de rupture ont été mesurées par traction.

3. RESULTATS

3.1. croissance des fibres

Au cours de ce travail, nous avons élaboré des fibres de composition eutectique appartiennent au système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Le diagramme de phase $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ est présenté dans la figure 2 [5]. Le palier eutectique du sous système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est à 1830°C et la composition du liquide 22.5mol% Y_2O_3 . Ce palier eutectique est commun aux systèmes $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (RE=Tb~Lu). $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ est un matériau bien connu fondant à 1930°C .

Figure 2 : Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [5].

Comme le montre la Figure 3, nous avons élaboré des fibres dans le sous système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ avec des composition variant de 1 à 25% molaire de Y_2O_3 et des vitesses de tirage comprises dans l'intervalle [0.5mm/min – 15mm/min]. Les fibres obtenues sont exemptes de fissure et défaut macroscopique (facettes), la longueur est de quelques centimètres, le diamètre est stable et bien contrôlé. Pour tous les cas, la géométrie des interfaces solide-liquide est plane et stable.

Pour les faibles concentrations en Y_2O_3 ($\text{Y}^{3+} < 1\text{at}\%$), les fibres sont transparentes dans le visible, elles sont monocristallines et contiennent toutes les raies de la phase rhomboédrique de l'alumine de la fiche JCPDS 01-1243. L'analyse de microsonde électronique en mode WDS montre qu'il existe un étroit domaine de solution solide de l'yttrium dans la structure saphir, malgré la différence de taille entre l'ion Y^{3+} (1.02Å) et Al^{3+} (0.54Å) [6]. Nous avons surmonté les problèmes de ségrégation, en utilisant des vitesses de tirage élevées de l'ordre de 1mm/min.

L'augmentation de la concentration d' Y_2O_3 permet d'avoir des fibres régulières, opaques de couleur blanche et possédant une géométrie cylindrique (Figure 4a, 4b). A partir de $\text{Y}_2\text{O}_3 > 1\%$, une phase secondaire de composition $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) de structure cubique (fiche JCPDS 33-0040) apparaît. La quantité de la phase YAG augmente avec l'augmentation de la concentration d' Y_2O_3 dans le système binaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Dans ce cas, la morphologie des précipités de YAG est lamellaire le long de l'axe de croissance de composition YAG (Figure 5a) et de forme granulaire (Figure 5b). La taille des grains diminue avec l'augmentation de la vitesse de tirage. Ce résultat nous a permis d'obtenir une structure de type Chinese-script en bon accord avec les résultats obtenu par Waku et al [7]. Dans tous les cas, nous n'avons pas vu la présence de phase ternaire métastable ou d'impuretés qui précipitent au cours du procédé de tirage par la technique.

Figure 3 : Fibres élaborées par la technique LHPG et appartenant au système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}$ (échelle mm)
a(1% Y_2O_3), b(2% Y_2O_3), c(3% Y_2O_3), d(5% Y_2O_3), e(10% Y_2O_3), f(22.5% Y_2O_3)

Figure 4 : Morphologie de la fibre de composition (75% Al_2O_3 et 25% Y_2O_3) par microscopie à balayage, a(parallèle à l'axe de la fibre), b (perpendiculaire à l'axe de la fibre)

Figure 5 : Morphologie de la fibre de composition (90% Al_2O_3 et 10% Y_2O_3) par microscopie à balayage (structure fibreuse avec des lamelles le long de l'axe de croissance), a (parallèle à l'axe de la fibre), b(perpendiculaire à l'axe de la fibre, couleur clair (YAG), couleur sombre (saphire))

3.2. Propriétés mécaniques

Afin d'examiner les propriétés mécaniques de ces matériaux, nous avons fait des mesures de traction le long de l'axe de croissance d'une fibre de composition eutectiques (2.5% Y_2O_3). Les essais ont été fait à température ambiante et à 1500°C. Les fibres Al_2O_3/YAG possèdent des résistances de rupture supérieures à 400 MPa à la température ambiante quelle que soit la taille des grains. La contrainte de rupture pour une fibre tirée avec une vitesse de tirage 15mm/min est de l'ordre de 927 Mpa. Cette valeur chute à 493 MPa pour des tailles de grain 0.75 μm et des vitesses de tirage 0.7mm/min. L'augmentation de la vitesse de tirage limite le transport de matière à grande distance et provoque une réduction de la taille des grains, ce qui favorise l'aptitude des grains de petite taille à la résistance aux contraintes élevées. En outre la contrainte de rupture à 1500°C est de 577 MPa pour des tailles de grains de l'ordre de 0.3 μm , soit pratiquement la moitié de celle mesurée à la température ambiante.

L'augmentation de la température favorise la rupture à des contraintes relativement faibles par rapport à la température ambiante. Le tableau 1 résume les différents résultats obtenus sur quatre fibres de compositions eutectiques en fonction des vitesses de tirage et la température de mesure.

Taille des grains (μm)	Vitesse mm/min	σ_r MPa	σ_r MPa
		T=25°C	T=1500°C
0.75	0,7	493	347
0,50	1	575	388
0,37	5	646	403
0,30	15	927	577

Tableau 1 :Contrainte de rupture des fibres eutectiques en fonction de la taille des grains et les vitesses de tirage.

La Figure 6, montre l'évolution de la contrainte de rupture pour une fibre de composition eutectique à la température ambiante et à 1500°C. Les fibres ont été tirées sous air avec une vitesse de tirage de l'ordre de 5mm/min. Les mesures effectuées sous air montrent une rupture élastique à la température ambiante, en outre un comportement élasto-plastique est observé pour la mesure effectuée à la température 1500°C.

Contrainte de rupture (MPa)

Figure 6 :Courbe de rupture sous air à l'ambiante et à 1500°C pour une fibre de composition eutectique

Conclusion

Nous avons tiré par la technique LHPG des fibres eutectiques appartenant au système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. Les conditions de croissance ont été optimisées de manière à avoir des géométries d'interfaces planes. Les fibres obtenues sont exemptes de fissure et de facette. Le diamètre des fibres est stable. Elle sont monophasées lorsque la teneur en Y_2O_3 est inférieure à 1%. Au delà elles sont constituées d'un mélange biphasé $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Les fibres présentent des résistances mécaniques élevées par rapport aux matériaux massifs. Les contraintes de rupture sont fonction de la vitesse de tirage et de la microstructure (taille des grains). De faibles vitesses de tirage génèrent des fibres à gros grains, alors que des vitesses de croissance élevées permettent d'obtenir des fibres de grains fins avec des résistances de rupture très importantes.

Références

1. A.Yoshikawa, B.M.Epelbaum, T.Fukuda, K.Suzuki, Y.Waku, Jpn.J.Appl.Phys,38,55-58(1999)
2. B.M.Epelbaum, A.Yoshikawa, K.Shimamura, T.Fukuda, K.Suzuki, Y.Waku, J.Cryst.Growth, 198/199,471-475 (1999).
3. J.H.Lee, A.Yoshikawa, K.Lebbou, H.Kaiden, T.Fukuda, D.H.Yoon and Y.Waku, J.Crystal Growth 231, 179-185(2001)
4. A.Yoshikawa, K.haseguawa, T.Fukuda, K.Suzuki, Y.Waku, Ceramic Enginnering and Science,20, 258(1998)
5. P.Wu et al, J Ally and compounds, 179, 259-287 (1992).
6. R.D.Shannon, C.T.Prewit, Acta Crystallogra B.52, 925(1969)
7. Y.Waku, N.Nakagawa, T.Wakamoto, H.Ohtsubo, K.Shimizu, Y.Kohtoku, Nature 389,49(1997)