

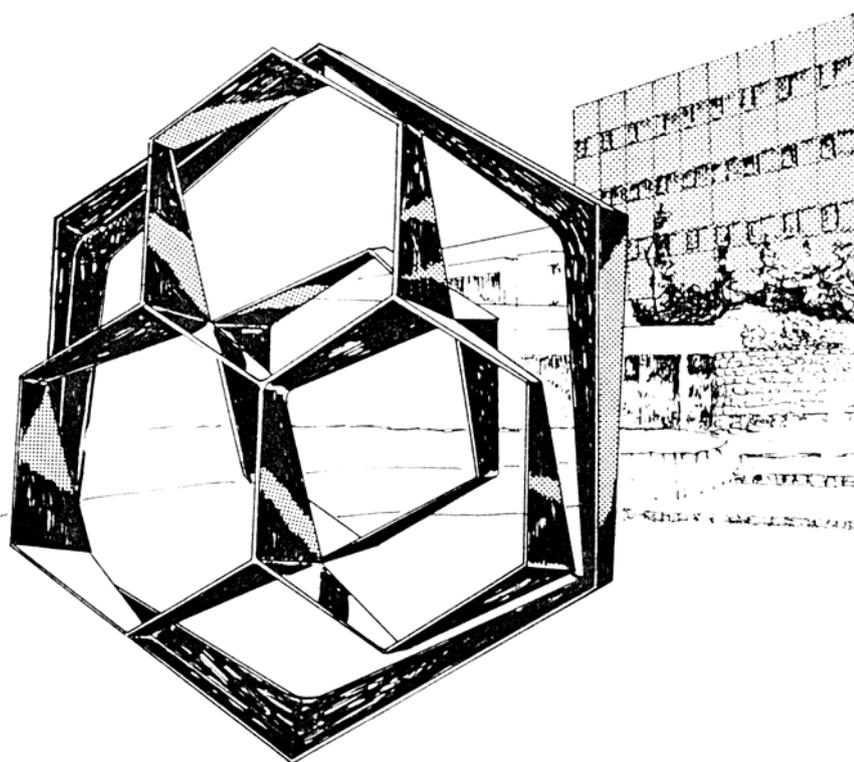
UNIVERSITE DE LIEGE

Faculté des Sciences - Département de Chimie

Laboratoire de Chimie des Matériaux Inorganiques

Professeurs R. Cloots et A. Rulmont

**Frittage du zirconate de baryum :
optimisation et approche statistique.**



Dissertation présentée par

Bernard Guillaume

pour l'obtention du grade de

Docteur en Sciences

Année Académique 2006-2007

Entre

*Ce que je **pense**,*

*Ce que je **veux dire**,*

*Ce que je **crois dire**,*

*Ce que je **dis**,*

*Ce que vous avez **envie d'entendre**,*

*Ce que vous **croyez entendre**,*

*Ce que vous **entendez**,*

*Ce que vous avez **envie de comprendre**,*

*Ce que vous **croyez comprendre**,*

*Ce que vous **comprenez**,*

*Il y a dix possibilités qu'on ait des **difficultés à communiquer**,*

*Mais **essayons** quand même...*

Bernard Werber

« Encyclopédie du savoir relatif et absolu. »

Remerciements

On se trompe, c'est la vie. Mais ce n'est jamais vraiment une erreur que d'avoir aimé.
(Romain Rolland)

Je souhaite commencer ces remerciements en ayant une pensée profonde pour le **Professeur R. Clouts**, promoteur principal de cette thèse.

Bien que n'étant pas toujours en parfait accord avec sa perception des choses, je souhaite à tout un chacun de croiser un jour sa route. De part son intelligence, son dynamisme, sa sympathie, sa générosité et son contact humain, il fait partie de la trempe des personnages que l'on n'oublie pas.

Tout le monde sera d'accord, le laboratoire ne serait pas le même sans la présence du **Professeur A. Rulmont**. Jamais avare d'anecdotes ou de conseils plus ou moins judicieux, il est un pilier essentiel du laboratoire qui m'a accueilli pendant ces années.

Une thèse, publications à l'appui, est-elle une bonne thèse ? Peu importe, mais il était primordial de saluer sincèrement le **Professeur M. Ausloos**, véritable magicien des mots et de la publication, pour m'avoir aidé à communiquer efficacement nos résultats au travers d'articles scientifiques.

Ce travail de recherche s'inscrit dans le cadre d'une action de recherche concertée (ARC) sur les matériaux granulaires dont le porte-parole officiel est le **Professeur N. Vandewalle**. Je souhaite le remercier pour le travail administratif et de synthèse qu'il a accompli durant ces années. L'occasion m'étant donnée, je remercie également l'ensemble des membres de l'ARC pour leurs remarques et suggestions parfois constructives.

Ces cinq années ont été riches d'enseignements et particulièrement dans le domaine des statistiques. Je voudrais remercier sincèrement le **Professeur B. Govaerts** de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve pour son enseignement de qualité, sa patience, son dévouement, sa disponibilité et saluer son incroyable enthousiasme à transmettre son savoir.

Une partie de ce travail de recherche a été réalisé au *Material and Surface Science Institute* (MSSI) de l'Université de Limerick (Irlande). Merci au **Professeur E. Magner** de m'avoir accueilli au sein de son institut et de son laboratoire pour une période de quatre mois. Ce remerciement doit être étendu à l'ensemble du personnel du MSSI, et tout particulièrement au **Dr Sergei Belochapkin**, pour leur accueil, leur gentillesse, leur compétence et leur disponibilité qui ont fait de ce séjour une période inoubliable.

Ces années passées au sein du laboratoire de chimie inorganique structurale resteront à jamais gravées dans ma mémoire. Merci à tous les membres qui de près ou de loin m'ont permis de réaliser ce travail de recherche dans une atmosphère de travail chaleureuse et si caractéristique de notre laboratoire.

Je ne peux m'empêcher d'avoir une pensée particulière pour certains (parfois anciens) membres du laboratoire qui par leurs présences, leurs caractères m'ont apporté énormément durant cette thèse. Je pense notamment à :

Dave pour sa gentillesse légendaire,

Fred pour son accompagnement dans le monde mystérieux du zirconate de baryum,

Hervé pour son flegme et sa claire voyance si caractéristique,

John pour m'avoir mis le pied à l'étrier et m'avoir encouragé à me servir d'outils statistiques performants,

Karl pour nos nombreuses discussions philosophiques, politiques, économiques, et parfois scientifiques,

Nicolas pour sa bonne humeur quotidienne, les bons moments de détente entre deux manips,

Nicole pour sa patience lors de l'étude AFM, son écoute et sa complicité de tous les jours.

Une vie d'étudiant / d'apprenti-chercheur sans loisirs n'est pas véritablement une vie. Merci à **Antoine, Ben, Benja, Damien, Julie, Luis** ainsi qu'à l'ensemble du CB Sciences pour tous les excellents moments passés durant l'ensemble de ce parcours universitaire.

Ce parcours universitaire, cette thèse n'aurait jamais été possible sans le soutien inconditionnel de **mes parents** et de **mon frère**. Merci à eux pour leurs disponibilités, leurs affections et leurs générosités.

Je souhaite terminer cette valse d'hommages sincères en remerciant, du fond du cœur **Céline**, pour son amour, ses encouragements, sa compréhension et son soutien infailible durant ces derniers mois qui ont été particulièrement éprouvants pour nous deux.

TABLE DES MATIERES GENERALE

Chapitre 1 – Prélude

Chapitre 2 – Introduction à la théorie du frittage

Chapitre 3 – La stratégie expérimentale

Chapitre 4 – Matière première

Chapitre 5 – Mise en forme

Chapitre 6 – Etude dilatométrique du frittage

Chapitre 7 – Caractérisation et modélisation

Chapitre 8 – Corrélations réponses / facteurs expérimentaux

Chapitre 9 – Résumé et conclusion

Annexe statistique

Chapitre 1

Prélude

Être, c'est être perçu
(Berkeley)

Nous présenterons dans ce premier chapitre, le contexte et la stratégie de la recherche.

Dès le début de la recherche, il est apparu que le frittage est un processus excessivement complexe, au sein duquel de nombreux paramètres interagissent. Rapidement, une approche pragmatique, rigoureuse et synthétique, basée sur des expérimentations « *multivariées* », nous a apparu comme étant indispensable pour mener à bien cette étude.

Afin de présenter en final des résultats valables ne laissant que très peu de place au doute, nous nous sommes efforcé de valider statistiquement la plupart de nos résultats et conclusions.

L'abondante présence de théories statistiques, parfois complexes, était donc inévitable.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une action de recherche concertée sur les matériaux granulaires, des objectifs y étaient clairement définis. Ce premier chapitre reprend succinctement ceux-ci.

Les 4 grands axes présents dans tout protocole de frittage seront présentés. Chaque axe fera l'objet d'un chapitre détaillé.

Ce premier chapitre nous permettra également de présenter sommairement la stratégie de recherche que nous utiliserons pour atteindre les objectifs présents dans le cahier de charges de l'action de recherche concertée.

1. L'ACTION DE RECHERCHE CONCERTÉE SUR LES MATÉRIAUX GRANULAIRES ET SES OBJECTIFS.	3
2. LES QUATRE AXES DE RECHERCHE.....	4
2.1. LA MATIÈRE PREMIÈRE,	5
2.2. LA MISE EN FORME.....	5
2.3. LE TRAITEMENT THERMIQUE DU COMPACT À CRU	5
2.4. LES CARACTÉRISATIONS DE LA CÉRAMIQUE FRITTÉE	5
3. LA STRATÉGIE DE RECHERCHE	6
LES OBJECTIFS IN FINE DE CETTE THÈSE ÉTAIENT LES SUIVANTS :	6
3.1. L'APPROCHE COST-APPROACH (CHANGING ONE SEPARATE FACTOR AT A TIME)	6
3.2. LA PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE	6
3.3. LA PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE POUR SATISFAIRE NOS 3 OBJECTIFS	7

1. L'action de recherche concertée sur les matériaux granulaires et ses objectifs.

Ce travail de recherche s'inscrit donc dans le cadre d'une action de recherche concertée sur les matériaux granulaires.

L'objectif principal de la recherche consiste à optimiser la cuisson de masses céramiques et de réaliser ainsi un matériau très dense à partir d'un compact à cru dont les caractéristiques mécaniques et fonctionnelles sont connues.

En outre, ce travail de recherche devait permettre d'étudier plus précisément les points suivants :

- La prédiction des changements dimensionnels apparaissant lors des étapes de frittage du compact à cru.
- L'identification des phénomènes de ségrégation lors des étapes de mise en œuvre.
- La minimisation de l'apparition de défauts de structure (porosité, macro- et microfissures,...) lors du frittage
- Le contrôle et l'optimisation de la porosité résiduelle permettant l'obtention d'un matériau très dense.
- L'étude systématique de l'évolution de la microstructure, notamment au niveau des joints de grain du matériau où la porosité est principalement induite lors de l'étape de frittage.
- L'évaluation des propriétés mécaniques des céramiques massives résultantes.
- La recherche des paramètres clés qui conditionnent le frittage d'un matériau.

Les objectifs in fine étant de

- Clarifier le rôle, par une étude systématique, de chaque paramètre dictant de manière critique la microstructure et la tenue mécanique du matériau fritté
- Evaluer les facteurs de contrôle des propriétés du matériau fritté au moyen de techniques de caractérisation innovantes
- Proposer de nouvelles stratégies d'optimisation des conditions de frittage.

Le but de cette recherche est donc d'étudier de manière originale la problématique générale du frittage et de la caractérisation des matériaux granulaires.

En outre, il était convenu d'identifier les problèmes survenant lors des étapes de mélange et de mise en œuvre d'un système granulaire.

En pratique, un matériau céramique, le zirconate de baryum (BaZrO_3), a été sélectionné compte tenu des nombreuses recherches déjà effectuées sur ce matériau au sein du laboratoire. Nous nous sommes donc penché sur la problématique du frittage de granulats de ce matériau.

2. Les quatre axes de recherche

Bien que la problématique du frittage sera abondamment débattue dans le chapitre 2, examinons succinctement les grandes étapes présentes dans une telle étude.

Il est possible de présenter un protocole d'étude du frittage d'un composé, selon quatre axes distincts :

- Le choix de la poudre
- La mise en forme de la poudre
- Le traitement thermique du compact à cru
- La caractérisation de la céramique frittée

Nous présenterons donc notre travail de recherche par l'intermédiaire du diagramme d'Ishikawa suivant (Figure 1) :

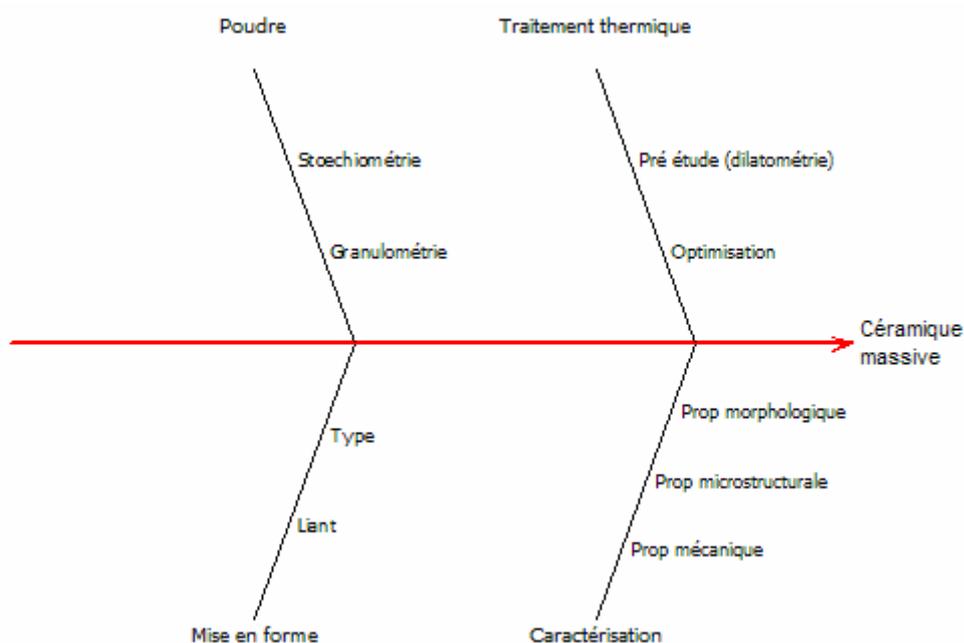


Figure 1

2.1. La matière première,

Nous l'avons mentionné précédemment, nous étudierons le frittage du zirconate de baryum compte tenu des connaissances approfondies dont dispose le laboratoire sur ce composé.

Un chapitre entier sera consacré à la poudre de zirconate de baryum (chapitre 4). Dans celui-ci nous caractériserons la poudre utilisée (de source commerciale). Mentionnons dès à présent qu'il nous sera nécessaire de réduire la granulométrie de cette poudre commerciale. Un important travail de mise au point et de caractérisation du broyage de poudre sera pour l'occasion présenté.

2.2. La mise en forme

La mise en forme de la poudre permettant d'obtenir un compact à cru (non cuit) est un point important lors de l'étude du frittage d'un composé. La présence de défauts dans le compact à cru pourra avoir des conséquences catastrophiques lors de l'étape de frittage.

Afin de retenir la méthode de mise en forme minimisant la présence de défauts au sein de la céramique, différentes voies de mise en forme ont été étudiées. L'usage d'additifs a également été évalué sommairement. Le chapitre 5 a trait à la problématique de l'étape de mise en forme de notre composé.

2.3. Le traitement thermique du compact à cru

Une fois la poudre céramique mise en forme, le compact à cru obtenu subit un traitement thermique afin d'activer les mécanismes du frittage.

Cette étape est, avec celle de mise en forme, capitale et déterminera les propriétés physiques, structurales et morphologiques du composé cuit. Les paramètres du cycle de chauffe sont des variables d'intérêts lorsque l'on souhaite étudier les phénomènes de frittage.

Le chapitre 6 est dédié à l'étude du cycle thermique.

2.4. Les caractérisations de la céramique frittée

Après traitement thermique, il est intéressant de caractériser les échantillons et de quantifier leur propriétés morphologiques, microstructurales et mécaniques.

Nous avons ensuite établi des modèles linéaires permettant de corréler l'évolution de chaque propriété mesurée en fonction des paramètres expérimentaux.

Le chapitre 7 présente les résultats de ces différents modèles.

Il était également intéressant d'établir des corrélations entre toutes les propriétés (morphologique, microstructurale, mécanique,...) des composés frittés et si possible de les exprimer toutes en fonction des paramètres expérimentaux. Ceci fait l'objet du chapitre 8.

3. La stratégie de recherche

Les objectifs in fine de cette thèse étaient les suivants :

- Clarifier le rôle, par une étude systématique, de chaque paramètre dictant de manière critique la microstructure et la tenue mécanique du matériau fritté
- Evaluer les facteurs de contrôle des propriétés du matériau fritté au moyen de techniques de caractérisation innovantes
- Proposer de nouvelles stratégies d'optimisation des conditions de frittage.

Afin de satisfaire ces 3 objectifs, nous nous sommes proposé d'étudier le frittage du zirconate de baryum en ayant recours aux techniques de planification expérimentale.

3.1. L'approche COST-approach (Changing One Separate factor at a Time)

Face aux problèmes d'optimisation et de compréhension des phénomènes multivariés, plusieurs stratégies de recherche sont envisageables. La plus connue, et sans doute la plus usitée, consiste à adopter une démarche de résolution du problème par tâtonnements.

Le comportement de l'expérimentateur consiste à effectuer un essai à la fois, chaque nouvel essai étant construit en fonction des résultats du précédent en faisant varier un facteur à la fois.

Malheureusement, cette démarche montre que cette stratégie d'étude présente en général plus d'inconvénients que d'avantages. Certe cette stratégie permet à l'expérimentateur de réorienter ses recherches à chaque essai et peu d'essais peuvent parfois suffire à la résolution ou la compréhension du problème étudié. En revanche, cette stratégie est entachée de nombreux inconvénients. Parmi les plus importants nous citerons notamment que l'expérimentateur ne fait varier que un (seul) facteur à la fois ; ceci ne permet pas de mettre en évidence des effets de synergie entre facteurs. De plus, le domaine expérimental est le plus souvent très mal exploré ; il n'est visité que localement, au hasard de la recherche, et aucune vision globale du phénomène n'est disponible en fin d'expérimentation. Mentionnons également que l'expérimentateur ayant choisi d'aborder son problème selon une approche COST ignore, la plupart du temps, toute notion de variabilité expérimentale. Tous ces inconvénients ne permettent pas de tirer des conclusions précises à la fin de l'étude.

3.2. La planification expérimentale

La planification expérimentale est une véritable méthodologie de recherche, adaptée à l'étude de nombreux phénomènes dans de nombreux domaines.

Cette méthodologie repose sur une démarche systématique, habituellement en 7 étapes qui seront développées dans le chapitre 2.

- L'énoncé du problème
- La formalisation
- La planification
- L'expérimentation
- L'analyse
- La validation
- La conclusion

Cette méthodologie permettra de disposer de manière rationnelle les expériences en fonction du budget et du domaine expérimental à explorer.

Un modèle mathématique (le plus souvent de type polynomial) sera déterminé afin d'établir des corrélations entre les facteurs expérimentaux et/ou leurs interactions (variables explicatives) et les réponses données par le procédé étudié (variables à expliquer).

Afin de valider le modèle proposé, celui-ci subit ensuite des analyses statistiques basées sur les méthodes d'analyse de variance. Si les critères de l'analyse statistique sont remplis, le modèle isolé sera validé et pourra servir à des fins de prédictions. Une optimisation du procédé sera dès lors possible.

3.3. La planification expérimentale pour satisfaire nos 3 objectifs

La méthodologie de la planification expérimentale pourra-t-elle nous permettre de satisfaire aux 3 objectifs inscrits dans le cahier des charges de l'action de recherche concertée ?

La méthodologie nous impose de définir dès le départ, les paramètres expérimentaux que nous allons étudier.

Un important volet bibliographique nous a permis d'appréhender le processus du frittage. Quatre paramètres, potentiellement influents, ont été sélectionnés et étudiés. En fonction du budget disponible, nous avons réparti nos expérimentations selon ces 4 axes de manière à couvrir le domaine expérimental de façon homogène.

De nombreuses réponses ont été enregistrées pour chaque expérimentation.

L'établissement d'un modèle entre les réponses enregistrées et les paramètres expérimentaux choisis, permettra de **clarifier le rôle de chaque paramètre dictant de manière critique la microstructure et la tenue mécanique du matériau fritté.**

Les céramiques frittées ont été caractérisées au niveau de leurs **propriétés morphologiques, microstructurales et mécaniques en utilisant des techniques de caractérisation originales et parfois réellement innovantes.**

Nous le mentionnerons dans la partie introductive à cet ouvrage, le frittage est un phénomène connu par nos lointains ancêtres. Au fil des siècles, ce processus a été étudié avec plus ou moins de succès.

Dans le cadre de cette recherche, nous nous proposons donc d'étudier le frittage du zirconate de baryum en utilisant les techniques de planifications expérimentales. Très peu d'études systématiques de ce type ont été réalisées jusqu'à présent. Ainsi, à la fin de cet ouvrage, nous serons en mesure d'évaluer si oui ou non la planification expérimentale peut être considérée comme une **méthode stratégique permettant l'optimisation des conditions de frittage d'un composé.**

Chapitre 2

Introduction à la théorie du frittage

*Les sciences sont des lunettes pour grossir les problèmes
(Louis Scutenaire)*

Nous l'exposerons dans ce chapitre, le phénomène de frittage est complexe car dépendant de nombreux paramètres expérimentaux.

Il n'est pas aisé d'expliquer de manière claire et concise le mécanisme de frittage. Il semblerait que ce phénomène soit composé de plusieurs mécanismes de transport de matière, plus ou moins distinct, ayant lieu parfois simultanément.

Plusieurs ouvrages de références ont été utilisés pour présenter succinctement la théorie et la problématique du frittage. Ces ouvrages de références sont référencés à la fin de ce chapitre :

1. LE MONDE DES CÉRAMIQUES.....	3
2. LE FRITTAGE - DÉFINITION	4
3. LE FRITTAGE – ASPECTS FONDAMENTAUX	5
3.1. DIMINUTION DE L'ÉNERGIE LIBRE DU SYSTÈME	5
3.2. LE FRITTAGE ET LA DIFFUSION	7
3.2.1 <i>La diffusion inter plan</i>	7
3.2.1.1 Mécanisme de diffusion des vacances.....	7
3.2.1.1. Mécanisme de diffusion interstitielle.....	7
3.2.2. <i>Diffusion aux joints de grains</i>	8
3.2.3. <i>La diffusion de surface</i>	8
3.2.4. <i>Energie d'activation des différents types de diffusions</i>	8
3.3. LES MÉCANISMES DE FRITTAGE.....	9
3.3.1. <i>Consolidation sans retrait (coalescence)</i>	10
3.3.1.1. La diffusion superficielle	10
3.3.1.2. Le transport en phase gazeuse	11
3.3.1.3. Diffusion en volume depuis la surface des grains	12
3.3.2. <i>Consolidation et retrait</i>	12
3.3.2.1. Diffusion aux joints de grains.....	12
3.3.2.2. Diffusion en volume.....	13
3.3.2.3. Composés amorphes – écoulement visqueux.....	14
3.4. LE GROSSISSEMENT DES GRAINS	14
3.5. LES DIFFÉRENTS STADES DU FRITTAGE	14
3.5.1. <i>Le stade initial</i>	15
3.5.2. <i>Le stade intermédiaire</i>	15
3.5.3. <i>Le stade final</i>	16
4. LE FRITTAGE – UN PHÉNOMÈNE COMPLEXE	16
5. RÉFÉRENCES	17

1. Le monde des céramiques

L'élaboration de céramiques constitue la deuxième technique du feu maîtrisée par l'homme, après la cuisson des aliments.

La technique de fabrication d'objets céramiques se fait par solidification à haute température d'une pâte plastique, ou compression d'une poudre sèche, sans passer par un état fondu du matériau.

Les céramiques traditionnelles, connues depuis la préhistoire, sont des mélanges à base d'argile. Elles diffèrent entre elles par la qualité des argiles employés, par la nature des autres matériaux incorporés à la matière première, par le type de traitement de surface mais également par le procédé de cuisson. La terre cuite, la faïence ordinaire ou fine, la poterie vernissée, le grès cérame, la porcelaine font partie de la même famille des céramiques traditionnelles à base d'argile.

Durant le siècle dernier, sont apparus des néo-céramiques.

Si certaines propriétés des céramiques traditionnelles sont naturellement intéressantes, de nombreux efforts ont été déployés pour améliorer leurs caractéristiques en fonction d'une application déterminée.

Par nature les céramiques résistent bien à la compression, mais mal à la traction et aux chocs (fragilité). Elles ne sont que très faiblement ductiles (absence de déformation plastique sous contrainte avant la rupture). Elles sont dures, difficilement usinables et mauvaises conductrices de chaleur et de l'électricité.

Ainsi, de nombreuses recherches ont été menées et ont débouché sur l'obtention de nouvelles céramiques pouvant convenir pour des applications extrêmement pointues.

La plupart des céramiques modernes sont actuellement préparées à partir de poudres consolidées et sont ensuite traitées thermiquement.

Dans le monde des céramistes, ce traitement thermique est appelé frittage.

Le frittage permet de transformer un comprimé de poudre en une masse solide et cohérente par l'effet de la température. Des liaisons chimiques sont formées entre les particules, et la porosité entre les particules est plus ou moins comblée.

Les propriétés d'une céramique frittée sont intimement dépendantes des défauts macroscopiques tels que les pores (frittage partiel), agglomérats (dus à la matière première ou au procédé de mise en forme) ou encore les impuretés chimiques des matières premières.

2. Le frittage - définition

Cette étape est imposée par les propriétés intrinsèques des composés céramiques que l'on souhaite façonner. Leurs hautes températures de fusion excluent le plus souvent la mise en forme par coulage du produit en fusion ; leurs grande fragilité et dureté rendent l'usinage délicat.

Il n'est pas simple de donner une définition unanime du frittage. Néanmoins, deux sont relativement célèbres et admises par l'ensemble de la communauté scientifique. La première est émise par G. Cizeron (G. Cizeron, « Le frittage sous son aspect physico-chimique » paru dans : Extrait de l'industrie céramique – 1968-1971-1972-1973) : *Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.*

Il existe une autre définition, plus concise, qui a été proposée lors d'une série de conférences prononcées en 1968 à l'Institut de Céramique Française et à l'Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle de Sèvres : *Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.*

En première approche, le frittage est donc une consolidation, sous l'action de la chaleur, d'un matériau granulaire, sans fusion totale de celui-ci. Le plus souvent, cette consolidation est accompagnée d'une augmentation de la densité.

Notons dès à présent que, si au cours de cette consolidation une partie de la matière atteint son point de fusion, on parle de frittage en phase liquide. Dans le cas contraire on parlera de frittage en phase solide. La mouillabilité et la viscosité gouverneront le frittage en phase liquide, tandis que le frittage en phase solide dépendra des défauts ponctuels présents dans le matériau de départ.

En outre, il est courant de distinguer le frittage classique s'effectuant sous pression atmosphérique, du frittage sous charge qui se déroule sous l'influence d'une pression uniaxiale ou isostatique.

Dans le cadre de ce travail, le frittage classique en phase solide a été exclusivement étudié. Nous ne présenterons donc que les aspects théoriques relatifs à celui-ci.

3. Le frittage – Aspects fondamentaux

3.1. Diminution de l'énergie libre du système

La diminution de l'énergie libre du système est à la base du processus de frittage.

Dans le cas du frittage classique en voie solide, la seule force motrice qui est véritablement à l'origine du phénomène provient de la courbure de la surface des particules constitutives. Nous mentionnerons que selon les différents types de frittage il peut apparaître d'autres forces motrices concomitantes ou non telles que l'application d'une pression externe lors du frittage (frittage sous charge) ou une réaction chimique.

Intéressons nous plus en détails à la courbure de la surface des particules comme force motrice au frittage classique en voie solide.

De façon simplifiée, le frittage aura pour conséquence la diminution (voire l'élimination) des interfaces 'solide-vapeur'. Cette disparition permettra donc au système d'être thermodynamiquement plus stable,

Notons qu'une seconde possibilité permettrait au système de réduire ses interfaces avec l'extérieur, celles où les grains pourraient grossir et leur nombre diminuer. La compétition entre le frittage et le grossissement des grains sera omni présente lors du chauffage du matériau.

Revenons au gain d'énergie du système suite à la disparition des interfaces 'solide-vapeur' lors du frittage d'un matériau.

Soit une mole de poudre constituée de particules sphériques de rayons r , le nombre N de particules est donné par la relation :

$$N = \frac{3 \cdot M}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho} = \frac{3 \cdot V_m}{4 \cdot \pi \cdot r^3}$$

Équation 1

dans laquelle ρ , M , V_M correspond respectivement à la densité des particules, à la masse molaire, au volume molaire.

L'aire de surface du système de particules vaut quant à lui :

$$S_A = 4 \cdot \pi \cdot r^2 \cdot N = \frac{3 \cdot V_m}{r}$$

Équation 2

Posons γ_{sv} l'énergie/tension superficielle des particules, l'énergie de surface libre associée au système vaudra :

$$E_s = \frac{3 \cdot \gamma_{sv} \cdot V_m}{r}$$

Équation 3

En d'autres termes, E_s représente la diminution/perte possible de l'énergie libre du système si un corps constitué de particules devient parfaitement dense par frittage.

Cette dernière relation ne tient compte que de la disparition totale des interfaces entre les particules constitutives et leur atmosphère environnante.

Cependant, nous précisons que ce surplus énergétique dû aux interfaces 'solide-vapeur' n'est pas totalement perdu par le système. En effet, le frittage des particules constitutives a donné naissance à de nouvelles interfaces, caractérisées par une tension superficielle spécifique valant γ_{ss} .

Le bilan de l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$dG = \gamma_{ss} \cdot dA_{ss} + \gamma_{sv} \cdot dA_{sv}$$

Équation 4

dA_{ss} est un nombre positif représentant l'augmentation des surfaces de contacts entre grains (joints de grains), dA_{sv} est un nombre négatif qui représente la diminution des surfaces solide-vapeur. Les énergies des interfaces de 'joints de grains' sont beaucoup plus faibles que les énergies des interfaces 'solide-vapeur' ce qui explique que globalement dG soit négatif.

Dans certains cas, dG peut s'annuler, et le système atteindre un pseudo-équilibre si les tensions des joints de grains sont trop fortes.

Jusqu'à présent, nous n'avons considéré que les interfaces 'solide-vapeur' entre les particules constitutives et l'atmosphère ambiante.

Or dans une poudre mise en forme, la céramique à cru est composée d'un ensemble de particules liées plus ou moins entre elles par l'étape de mise en forme.

Une particule donnée peut donc être en contact partiel avec une (ou d') autre(s) particule(s) solide(s) et en contact avec l'atmosphère gazeuse (porosité).

Hormis les interfaces 'solide-vapeur', il existe également de nombreuses interfaces 'solide-solide' dans le système initial.

La disparition des interfaces, quelles qu'elles soient, permettra au système d'être thermodynamiquement plus stable.

Ces transformations structurales des composés céramiques aux niveaux des interfaces sont possibles grâce aux transports de masses apparaissant lors des phénomènes de frittage.

La diffusion des atomes, ions, lacunes réguleront donc le frittage d'un composé et les lois de Fick nous renseignent qu'un flux de matière peut être analysé en des termes de gradient de concentration des espèces diffusantes allant des régions à hauts potentiels chimiques vers des régions caractérisées par des potentiels chimiques plus faibles.

3.2. Le frittage et la diffusion

La diffusion est le plus souvent à l'origine des mécanismes de transport de matière, quels que soient leurs effets sur la microstructure.

On distingue le plus souvent, trois types de diffusion selon la provenance de la matière diffusante.

3.2.1 La diffusion inter plan

La diffusion inter plan se produit grâce à la mobilité des défauts ponctuels. Selon le type de défauts ponctuels (présence de vacances ou d'interstices), les mécanismes de diffusion seront différents.

3.2.1.1 Mécanisme de diffusion des vacances

Un atome présent sur son site cristallographique peut échanger sa place avec un site vacant. Le mouvement de l'atome est donc opposé à celui de la vacance.

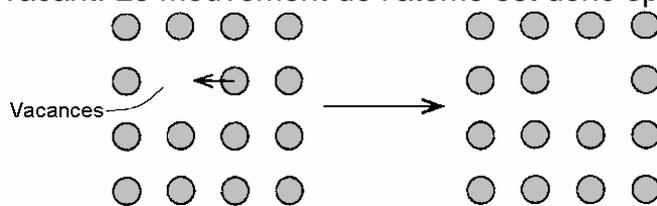


Figure 1

Selon toutes vraisemblances, les coefficients de diffusion des atomes et des vacances devraient être identiques, or ce n'est pas le cas.

En effet, un atome peut changer de site uniquement si la vacance est localisée sur un site immédiatement adjacent ; tandis

que la vacance peut échanger son site avec n'importe quel site d'atome voisin.

Le nombre d'échange possible dépendra donc de la fraction de site occupée par les vacances, C_v . Il est possible d'établir une relation entre le coefficient de diffusion atomique D_a et le coefficient de diffusion des vacances D_v , celle-ci vaut :

$$D_a = C_v \cdot D_v$$

Équation 5

La concentration des vacances dépend essentiellement de la température, de la présence d'un soluté éventuel (agent dopant) et de l'atmosphère ambiante.

3.2.1.1. Mécanisme de diffusion interstitielle

Certains atomes, s'ils sont suffisamment petits peuvent être localisés sur des sites interstitiels et voyager de sites interstitiels en sites interstitiels voire encore de sites interstitiels en site atomiques.

Il est possible d'établir une relation analogue à la précédente, reliant le coefficient de diffusion atomique D_a au coefficient de diffusion des interstices D_i :

$$D_a = C_i \cdot D_i$$

Équation 6

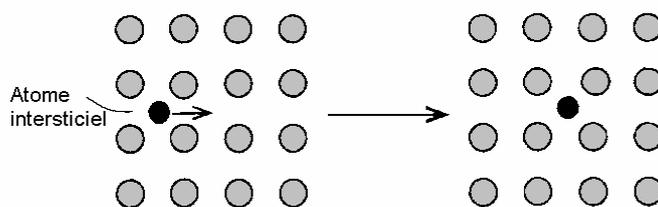


Figure 2

3.2.2. Diffusion aux joints de grains

Dans les matériaux polycristallins, les grains sont séparés entre eux par une région appelée joint de grains, véritable surface d'accolement de grains assurant la cohésion entre des grains d'orientations différentes. Dans les joints de grains, les atomes occupent des positions intermédiaires entre les nœuds des réseaux adjacents sans que les liaisons atomiques ne soient rompues.

De nombreux défauts sont naturellement présents dans les régions des joints de grains ; ce sont donc d'excellents sites de diffusion.

Pour une largeur de joints de grains constante, la fraction de phase solide qui est occupée par le joint de grain augmente avec la décroissance de la taille des grains. La vitesse de la diffusion aux joints de grains dépendra donc de la taille des grains.

3.2.3. La diffusion de surface

La surface des cristallites n'est pas rigoureusement plate. De nombreuses vacances sont donc présentes et sont à l'origine, tout comme dans le cas de la diffusion inter plan, de mouvements de diffusion localisés en surface (0.5 – 1 nm) des cristallites.

3.2.4. Energie d'activation des différents types de diffusions.

Les atomes de surfaces possèdent moins d'atomes voisins que ceux situés dans la masse du matériau. Ils sont en outre moins liés aux autres.

Il est donc normal que l'énergie d'activation pour les diffusions de surfaces soit moins importante que celle ayant trait à la diffusion inter plan.

Par son énergie d'activation plus faible, les diffusions de surfaces seront favorisées aux faibles températures par rapport aux diffusions de type inter plan.

3.3. Les mécanismes de frittage

Considérons deux sphères, reliées par un pont comme le suggère la Figure 3

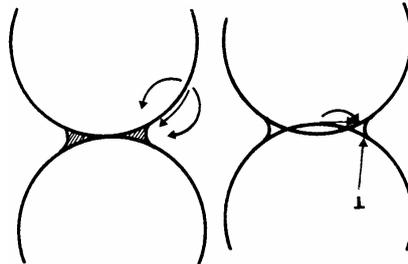


Figure 3

Il existe entre les différentes parties de cet ensemble, des gradients de potentiel chimique correspondant à des gradients de contraintes dus aux effets des courbures. Ces gradients agissent comme de véritables moteurs pour le frittage. En effet :

- Dans la phase gazeuse, la pression au-dessus de la surface convexe des grains est supérieure à celle qui existe à l'aplomb du pont de raccordement.
- Dans la phase condensée, la concentration en matière sous la surface en compression des grains est supérieure à la concentration sous la surface en tension du pont.
- Au centre du joint de grain, on assimile en première approximation l'état du matériau à celui qui existe sous une surface plane, donc sans contrainte.

Sous l'action de ces gradients la matière aura tendance à converger vers la surface du pont, soit depuis le joint de grain, soit depuis la surface du grain. Mais pour une même source de matière, différents chemins de diffusion pourront être empruntés :

- A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par la voie gazeuse ; on parle alors de processus *d'évaporation-condensation* ou de *diffusion gazeuse*. La matière peut également passer par la couche superficielle du matériau, on parle alors de *diffusion superficielle*. Enfin la matière peut passer par l'intérieur des grains ; dans ce cas, on parle de *diffusion en volume*.
- A partir du centre du joint de grain, la matière peut passer par le joint de grain, cela correspond à une diffusion aux joints de grains. La matière peut également passer par l'intérieur du grain, ce qui correspond à une diffusion en volume.
- A titre plus exceptionnel, il est possible que la matière diffuse depuis certaines dislocations contenues dans les grains vers la surface du pont, mettant en jeu des déformations plastiques du matériau.

Durant l'étape de frittage, ces mécanismes plus ou moins complexes permettront à la matière de se réarranger au sein du système. Aucun de ces processus de transport n'aura les mêmes conséquences sur l'évolution de la microstructure de l'échantillon. Il en existe deux grands groupes, proposés sur base de modèles théoriques, suivant que les centres des sphères des particules constitutives ne se rapprochent pas (coalescence à densité constante sans retrait) ou se rapprochent (consolidation et retrait).

3.3.1. Consolidation sans retrait (coalescence)

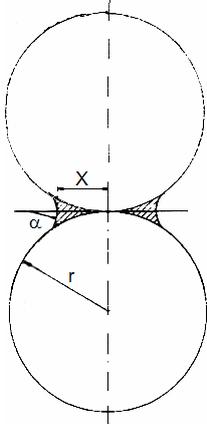


Figure 4

Il existe plusieurs mécanismes, transporteurs de matière, qui mèneront à l'élaboration de ponts sans pour autant rapprocher les centres des sphères des particules constructrices.

Considérons un pont assimilé à un tore, appelons x le grand rayon et α le petit, V_p et A_p le volume et l'aire du pont. Pour $x/r < 3$, il existe des relations mathématiques (Équations 7) :

$$\alpha = \frac{x^2}{2 \cdot r} \quad V_p = \frac{\pi \cdot x^4}{2 \cdot r} \quad A_p = \frac{\pi^2 \cdot x^3}{r}$$

Équations 7

3.3.1.1. La diffusion superficielle

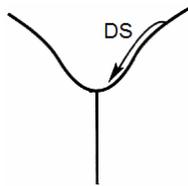


Figure 5

La matière diffuse de la surface des grains vers la surface du pont à travers une couche d'épaisseur δ_s . La surface par laquelle le flux arrive est égale à $2\pi x \delta_s$

Le flux est proportionnel au gradient de potentiel chimique μ_s

$$j_s = -\frac{D_s \cdot C_s}{R \cdot T} \text{grad}(\mu_s)$$

Équation 8

et le taux de transformation évalué par x/r peut s'exprimer par la relation :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^7 = \frac{56 \cdot D_s \cdot \delta_s \cdot \gamma_{sv} \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r^4} \cdot t$$

Équation 9

3.3.1.2. Le transport en phase gazeuse

Au-dessus de la surface convexe des grains existe une surpression égale à $2\gamma_{sv}V_M/(rRT)$, alors qu'à l'aplomb de la surface du pont existe une dépression égale à $-\gamma_{sv}V_M/(rRT)$. Un flux gazeux va donc s'établir entre la surface des grains et celle des ponts.

Suivant la nature de l'étape limitante du transfert gazeux, on doit envisager deux cas.

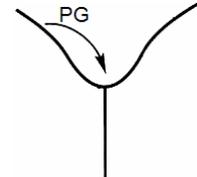


Figure 6

A. Evaporation condensation

Si l'étape limitante du processus global est la condensation sur la surface du pont, la densité de flux de condensation pour une surpression ΔP par rapport à la pression d'équilibre vaut (M étant la masse molaire du matériau) :

$$j = \frac{\Delta P}{(2 \cdot \pi \cdot M \cdot R \cdot T)^{1/2}}$$

Équation 10

Le taux de transformation évalué par x/r peut s'exprimer par la relation :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^3 = \left(\frac{\pi}{2 \cdot M \cdot (R \cdot T)^3}\right)^{1/2} \frac{\gamma_{sv} \cdot V_M \cdot P_\infty}{r^2} \cdot t$$

Équation 11

B. Diffusion gazeuse

Si la diffusion gazeuse est limitante, D_g étant le coefficient de diffusion en phase gazeuse, le flux s'écrit :

$$j = -D_g \cdot \text{grad}(C)$$

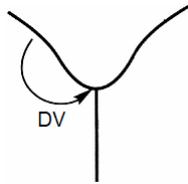
Équation 12

Le taux de transformation évalué par x/r pour un régime de diffusion gazeuse peut s'exprimer par la relation :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^5 = \frac{10 \cdot \pi \cdot \gamma_{sv} \cdot V_M \cdot D_g \cdot P_\infty}{(R \cdot T)^2 \cdot r^3} \cdot t$$

Équation 13

3.3.1.3. Diffusion en volume depuis la surface des grains



Pour être tout à fait complet, il conviendrait de traiter le cas de la diffusion en volume depuis la surface des grains. Cependant, ce phénomène est minoritaire par rapport aux deux autres mécanismes précédemment exposés.

Figure 7

3.3.2. Consolidation et retrait

Nous allons à présent envisager les mécanismes qui transportent de la matière depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont.

A mesure que le pont s'édifie, de la matière est progressivement retirée au joint de grain et la cohérence du matériau ne peut être conservée que si les centres des grains se rapprochent. Le modèle des sphères sécantes permet de rendre compte de ce phénomène (voir Figure 8) : initialement les grains sont représentés par deux sphères tangentes de centres O_1 et O_2 tandis qu'après un certain temps de frittage, les centres des grains se sont déplacés en O'_1 et O'_2 : la matière comprise dans les deux calottes sphériques qui se sont recouvertes est allée édifier le pont.

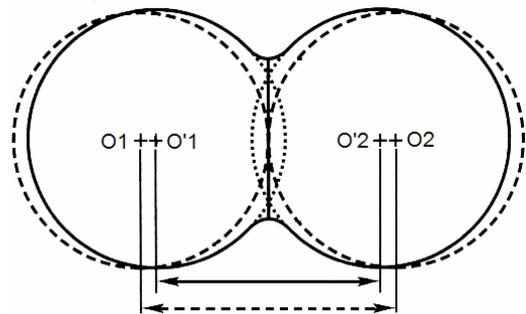
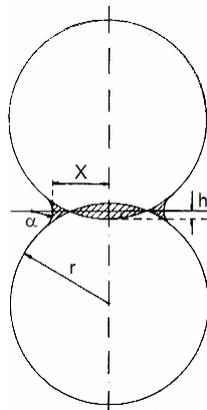


Figure 8



Considérons un pont assimilé à un tore, appelons x le grand rayon et α le petit, V_p et A_p le volume et l'aire du pont (voir Figure 9). Il existe pour un tel modèle des relations mathématiques entre les grandeurs géométriques (Équations 14):

$$V_p = \frac{\pi \cdot x^4}{8 \cdot r} \quad A_p = \frac{\pi^2 \cdot x^3}{2 \cdot r} \quad \alpha = \frac{x^2}{4 \cdot r}$$

Équations 14

Figure 9

3.3.2.1. Diffusion aux joints de grains

Ce mécanisme (voir Figure 10) est souvent prédominant car dans beaucoup de cas, le coefficient de diffusion dans le joint de grain est plus élevé que le coefficient de diffusion en volume.

Soit δ_j l'épaisseur du joint de grain et D_j le coefficient de diffusion du matériau dans le joint de grain. La diffusion s'effectue dans un disque de rayon r et d'épaisseur δ_j . L'aire A par laquelle le flux de matière pénètre sur la surface est approximativement égale à $2\pi x \delta_j$

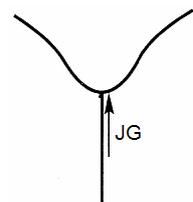


Figure 10

On considère que la diffusion dans le joint de grain est limitante. En conséquence, aux extrémités les réactions d'émission des atomes (centre du joint de grain) et de précipitation (surface du pont) sont supposées à l'équilibre. Admettons que le gradient de contraintes soit réparti depuis le centre du joint de grain jusqu'à la surface du pont. La pression au centre du joint de grains est assimilée à P_∞ (bien qu'il soit reconnu que le joint de grain soit à cet endroit en compression). Le gradient de pression, égal à $\Delta P/x$, peut donc s'écrire :

$$\text{grad}(\sigma) = -\frac{\gamma_{sv}}{\alpha \cdot x}$$

Équation 15

Le taux de transformation évalué par x/r pour un régime de diffusion au niveau des joints de grains peut s'exprimer par la relation :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^6 = \frac{48 \cdot \delta_j \cdot D_j \cdot \gamma_{sv} \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r^4} \cdot t$$

Équation 16

3.3.2.2. Diffusion en volume

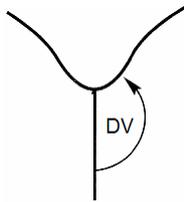


Figure 11

La source de matière est à nouveau le centre du joint de grain, le puit de matière la surface du pont. Le chemin de diffusion est situé à l'intérieur des grains.

Le gradient de contraintes est identique à celui calculé dans le paragraphe précédent soit :

$$\frac{\Delta\sigma}{x} = -\frac{\gamma_{sv}}{\alpha \cdot x}$$

Équation 17

Le flux de matière ne pénètre plus par la surface d'un disque, mais pas la surface totale du pont de raccordement : $A = A_p$. Appelons D le coefficient de diffusion en volume du matériau, il est possible d'exprimer le taux de transformation évalué par x/r pour un régime de diffusion en volume par la relation suivante :

$$\left(\frac{x}{r}\right)^4 = \frac{16 \cdot \pi \cdot D \cdot \gamma_{sv} \cdot V_M}{R \cdot T \cdot r^3} \cdot t$$

Équation 18

3.3.2.3. Composés amorphes – écoulement visqueux

Lorsque le matériau est amorphe, on ne peut plus parler de diffusion d'espèces individuelles. Le frittage s'effectue par fluage visqueux des zones en compression (surface des contacts des grains), vers les zones en tension (surface du pont). La loi d'évolution du rayon du pont en fonction du temps se calcule en écrivant l'égalité libérée par diminution de la surface et l'énergie dissipée dans l'écoulement de la matière. On aboutit alors à l'expression suivante, où η est la viscosité du matériau à la température de frittage :

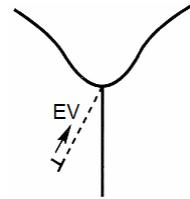


Figure 12

$$\left(\frac{x}{r}\right)^2 = \frac{3 \cdot \gamma_{sv}}{2 \cdot \eta \cdot r} \cdot t$$

Équation 19

3.4. Le grossissement des grains

Si la poudre de départ est composée de grains de tailles variables, les joints de grains présenteront une certaine courbure. Cette courbure implique une mise en compression de la matière du côté du petit grain, une mise en tension dans le gros grain. Ce gradient de contraintes devrait provoquer une diffusion depuis les parties en compression vers les parties en tension (du petit grain vers le gros grain), autrement dit un déplacement du joint de grain vers son centre de courbure.

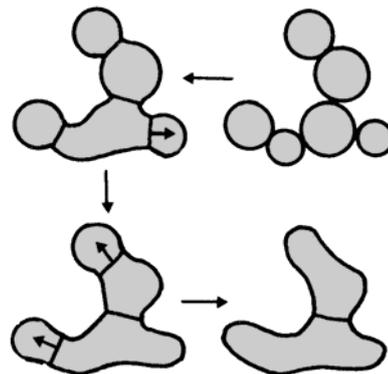


Figure 13

Les mécanismes menant à un grossissement des grains sont nombreux : diffusion superficielle ou transport gazeux de la surface du petit grain vers la surface du gros grain voire même une diffusion volumique à travers le joint de grains de la surface du petit grain vers la surface du gros grain.

3.5. Les différents stades du frittage

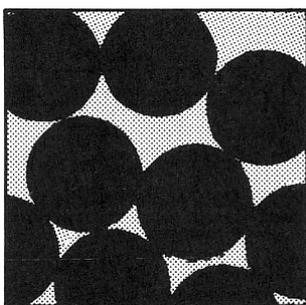


Figure 14

Le protocole d'élaboration d'une céramique commence par une mise en forme à froid. Après élimination, si nécessaire des liants organiques, le comprimé obtenu contient de 40% à 60% de pores.

L'opération de frittage consiste à chauffer le matériau au-dessous de sa température de fusion afin de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et souvent une diminution du volume de l'échantillon.

Lors d'un cycle thermique de frittage, il apparaît le plus souvent les phénomènes macroscopiques suivants :

- Augmentation du volume de l'échantillon sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante,
- Retrait important de l'échantillon, correspondant à son frittage
- Une légère tendance à la dilatation du produit densifié

Durant l'étape de frittage, la densité relative du composé croît avec le temps. Cette augmentation de densité correspond en fait à plusieurs stades, appelés stades *initial*, *intermédiaire* et *final*.

3.5.1. Le stade initial

Le stade initial consiste en la formation rapide de ponts entre les particules par diffusion de matière ou par procédé d'évaporation-condensation.

Ce sont donc essentiellement les mécanismes de diffusions superficiels (aboutissant à une coalescence de la matière sans retrait) qui sont actifs durant ce premier stade.

Les différences de courbures entre les particules seront ainsi atténuées lors de cette première étape.

De manière générale, cette étape se poursuit jusqu'à ce que le rayon du pont reliant deux particules soit compris entre 40% à 50% du rayon des particules.

Durant ce stade initial, la densification de l'échantillon est relativement faible ; elle est de l'ordre de 3 à 5%.

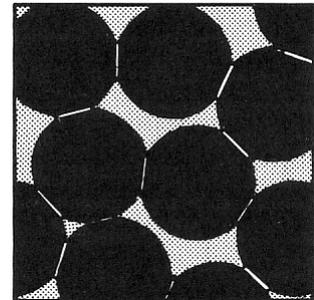


Figure 15

3.5.2. Le stade intermédiaire

Cette étape commence lorsque les pores ont atteint leurs formes d'équilibre, dictée par les tensions de surface et interfaciales. Le matériau est alors caractérisé par une porosité ouverte et un réseau de pores important.

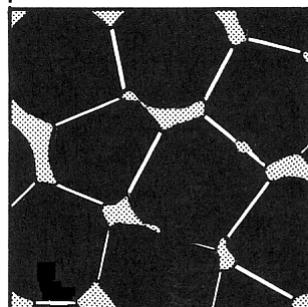


Figure 16

Durant l'étape intermédiaire, une diminution importante de la porosité, un accroissement de la taille des grains et une augmentation de la densité de l'échantillon sont observés.

L'élimination de la porosité est essentiellement due au mécanisme de diffusion aux joints de grains et de diffusion en volume. Durant cette seconde étape, les mécanismes de diffusion volumique (menant à une coalescence et retrait de la matière) sont particulièrement prédominants.

A la fin de l'étape intermédiaire, le réseau de pores a disparu pour laisser place à une porosité de type fermée et la densité de l'échantillon est de l'ordre de 90%.

3.5.3. Le stade final

Durant cette étape finale, les pores encore présent dans la céramique rétrécissent jusqu'à disparaître. Cette étape finale de densification est l'étape la plus lente puisqu'elle consiste à éliminer la porosité résiduelle du système.

Il est dès lors important de distinguer deux types de pores, présents en fin de frittage au sein d'un corps céramique : les pores localisés aux joints de grain (pores intergranulaires) et les pores situés dans les grains constitutifs (pores intragranulaires).

Les pores intergranulaires peuvent être assez facilement éliminés par l'apport de matière par diffusion aux joints de grains. Quant aux pores intragranulaires, ceux-ci ne peuvent être éliminés que très difficilement par des mécanismes de diffusion de volume.

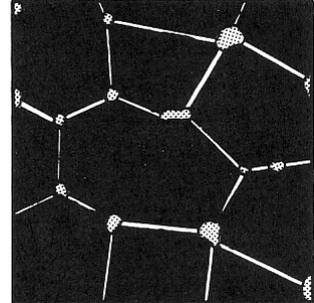


Figure 17

4. Le frittage – un phénomène complexe

Nous l'avons vu au travers de cette courte introduction, le frittage est un phénomène complexe.

Durant le cycle thermique inhérent au déroulement du frittage, plusieurs mécanismes s'activeront simultanément et/ou se succéderont ; ceux-ci sont résumés schématiquement par la Figure 18.

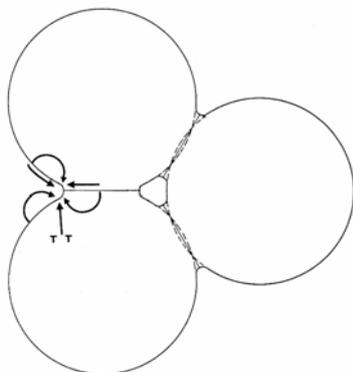


Figure 18

Il est illusoire de vouloir résumer le frittage d'un composé en utilisant un modèle unique de diffusion car selon toute vraisemblance, le frittage commence par des diffusions de types superficielles (coalescence sans retrait) et se poursuit par des diffusions de types volumiques (coalescence avec retrait).

La morphologie de la poudre de départ, la vitesse de chauffe utilisée, la température de l'isotherme, la durée du palier à une température d'isotherme donnée influenceront sans aucun doute les types de diffusions prédominants lors de l'étape de frittage.

Dans le cadre de cette étude, nous étudierons de manière systématique et au travers du frittage du zirconate de baryum, comment évoluent la microstructure et les propriétés morphologiques d'un corps céramique, de composition granulomorphologique diverses, soumis à des cycles thermiques différents.

Nous souhaitons isoler les paramètres expérimentaux les plus influents sur le frittage du zirconate de baryum. Un des objectifs est de pouvoir modéliser le comportement du frittage dans un domaine expérimental donné ; ceci permettrait d'optimiser le phénomène et de pouvoir concevoir une céramique possédant les propriétés désirées.

5. Références

« Sintering Theory and Practice » R.M. German, **1996**, *John Wiley* – New-York

« Ceramic Processing and Sintering - Second Edition », M.N.Rahaman, **2003**, *Marcel Dekker, INC.* – New-York.

« Chimie Physique du Frittage » D. Bernache-Assolant, **1993**, Edition Hermes – Paris.

Chapitre 3

La stratégie expérimentale

Ce qui est simple est inexact, ce qui est rigoureux est inutilisable
(Valery)

Le frittage étant un phénomène physico-chimique particulièrement complexe, il était nécessaire d'aborder la problématique du frittage de façon pragmatique et raisonnée. Il existe pour étudier les phénomènes multiparamétriques une kyrielle de théories et d'outils permettant de rationaliser des observations expérimentales et d'énoncer des conclusions pertinentes.

La planification expérimentale fait partie de ces techniques multivariées. La théorie de base est de disposer les expériences à réaliser, de façon homogène, de manière à optimiser l'étape de régression permettant d'expliquer l'évolution d'une variable à l'aide d'une série d'autres variables dites explicatives.

L'étape de régression est inmanquablement accompagnée d'analyses statistiques plus ou moins complexes permettant in fine de valider la modélisation du phénomène étudié.

La lecture de plusieurs ouvrages a été nécessaire afin de comprendre les théories de régression linéaire et de planification expérimentale dans leurs relatives profondeurs. Ces ouvrages, pour certains particulièrement exhaustifs, sont référencés à la fin de ce chapitre.

1. LA PHILOSOPHIE DE LA PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE.....	3
1.1. RÉOLUTION DU PROBLÈME PAR TÂTONNEMENTS.....	3
1.2. LA PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE.....	4
1.2.1. <i>Le cycle expérimental</i>	4
2. LES PLANS EXPÉRIMENTAUX ET QUALITÉS ATTENDUES D'UN PLAN D'EXPÉRIENCE	6
2.1. QUALITÉS ATTENDUES D'UN PLAN D'EXPÉRIENCE.....	7
2.2. PLANS UTILISÉS DANS CETTE ÉTUDE	9
3. LA RÉGRESSION LINÉAIRE SIMPLE (ET MULTIPLE)	11
3.1. PRÉLUDE À LA RÉGRESSION LINÉAIRE	11
3.2. LES HYPOTHÈSES DE BASE ET CARACTÉRISTIQUES DES DONNÉES	12
3.2.1. <i>Variables et codages</i>	12
3.2.2. <i>Multicolinéarité</i>	13
3.3.3. <i>Normalité</i>	13
3.3.4. <i>Erreurs et résidus</i>	13
3.3.5. <i>Observations extrêmes</i>	13
3.3. LES PRINCIPES DE LA RÉGRESSION	14
3.3.1. <i>Modèle de la relation facteur – réponse</i>	14
3.3.2. <i>Estimation des paramètres du modèle</i>	15
3.4. QUALITÉ DU MODÈLE / ANALYSE DE VARIANCE.....	17
3.4.1. <i>Sommes des carrés : totales, factorielles et résiduelles</i>	18
3.4.2. <i>Les carrés moyens ou variances : totales, factorielles et résiduelles</i>	19
3.4.3. <i>Le concept – expression d'une variable quantitative à l'aide d'une autre variable quantitative</i>	19
3.4.4. <i>Le test de comparaison de variance ; test de Fischer-Snedecor</i>	20
3.4.5. <i>Le coefficient de détermination (ajusté) R^2 & $R^2_{ajusté}$</i>	21
3.4.6. <i>Manque d'ajustement du modèle – Lack of fit</i>	21
3.4.7. <i>Qualité de l'ajustement et de la qualité prédictive Q^2</i>	23
3.4.8. <i>Distribution des résidus</i>	24
3.5. SIGNIFICATIVITÉ DES COEFFICIENTS.....	24
3.5.1. <i>Propriétés statistiques des estimateurs</i>	24
3.5.2. <i>Inférence sur les paramètres</i>	25
3.6. PRÉDICTIONS	26
3.6.1. <i>Intervalle de confiance sur la moyenne</i>	26
3.6.2. <i>Intervalle de prédiction</i>	27
4. LA RÉGRESSION LINÉAIRE MULTIPLE.....	27
5. LA RÉGRESSION DE TYPE PLS	29
5.1. LA RÉGRESSION PLS PAR RAPPORT À LA RÉGRESSION MLR.....	29
5.2. INTRODUCTION	29
5.3. PRINCIPE DE BASE DE LA RÉGRESSION PLS	30
5.4. LA TECHNIQUE ET L'ALGORITHME PLS1	33
5.5. LA TECHNIQUE ET L'ALGORITHME PLS2	35
6. RÉFÉRENCES	37

1. La philosophie de la planification expérimentale

La planification expérimentale est avant tout une méthodologie permettant de mener une étude scientifique raisonnée.

Elle est une véritable alternative à la méthode utilisée habituellement qui consiste à résoudre les problèmes ou mener l'étude par tâtonnements.

1.1. Résolution du problème par tâtonnements

Dans leurs protocoles expérimentaux, certains utilisent des démarches traditionnelles et leur stratégie de recherche s'apparente à une stratégie de résolution de problèmes par tâtonnements. Dans ce cas, l'expérimentateur effectue un essai à la fois, chaque nouvel essai est construit sur base des résultats du précédent en faisant varier le plus souvent un seul facteur à la fois.

Ce processus itératif *d'essais/erreurs* prend fin soit lorsque l'objectif expérimental est plus ou moins atteint ou bien lorsque le budget disponible est épuisé.

L'avantage principal de cette technique peu compliquée réside dans la réorientation possible de la recherche à chaque essai. De plus, peu d'essais peuvent parfois suffire à la récolte d'informations nécessaires à l'élaboration de théories descriptives.

Malheureusement, nombreux sont les désavantages associés à cette technique d'investigation.

Nous mentionnerons notamment les désagréments suivants :

- L'expérimentateur qui tend à faire varier un facteur à la fois ne se donne pas la possibilité de mettre en évidence d'éventuels effets de synergie entre les facteurs étudiés.
- Le domaine expérimental défini par l'ensemble des paramètres expérimentaux étudiés n'est pas exploré dans son entièreté.
- La notion de variabilité expérimentale est habituellement ignorée par l'expérimentateur. D'emblée nous noterons que des expériences répétées donnent le plus souvent un ensemble de résultats présentant une dispersion plus ou moins importante selon les cas.

Dés lors, il est illusoire de vouloir tirer des conclusions précises à la fin d'une telle étude.

De plus, il sera difficile de prévoir initialement quels seront la durée et le budget de la recherche.

L'étude de problèmes expérimentaux « *multi paramètres* » nécessite une approche plus systématique et plus globale de la situation.

1.2. La planification expérimentale.

De manière générale, on désigne par plan d'expérience un dispositif expérimental formalisé grâce auquel il sera possible de mesurer l'effet d'un ou plusieurs facteurs expérimentaux mais aussi d'analyser, dans le cas de plusieurs facteurs, l'effet de leurs interactions.

Il existe un grand nombre de plans d'expériences. En pratique on les classe en fonction du nombre et du type de facteurs contrôlés et du nombre de facteurs principaux étudiés simultanément dans la même expérimentation.

Une fois les expériences réalisées selon le plan d'expérience, une étape de régression permettra d'isoler un modèle qui exprimera l'évolution de la réponse(s) en fonction des paramètres expérimentaux. Une analyse statistique permettra de valider ce modèle et d'identifier les paramètres et/ou interactions qui sont réellement significatives.

La méthodologie est décomposée en un cycle expérimental.

Nous définissons ici de manière systématique et générale les différentes étapes de cette stratégie expérimentale.

1.2.1. Le cycle expérimental

Le cycle expérimental de recherche est basé sur une démarche systématique comprenant 7 étapes.

- L'énoncé du problème ou la question à laquelle l'expérimentateur désire répondre.
- La formalisation comprenant notamment une présentation détaillée et structurée de toutes les données du problème et des informations disponibles sur le phénomène étudié.
- La planification définissant une stratégie expérimentale et comprenant le choix et la construction d'un plan expérimental.
- L'expérimentation consistant à l'exécution des essais du plan et la collecte des résultats.
- L'analyse statistique des résultats des essais expérimentaux.
- La validation des résultats ; quelques essais supplémentaires seront effectués afin de valider les résultats de l'analyse.
- La conclusion de l'étude. La stratégie expérimentale et l'analyse statistique permettront de tirer des conclusions qui seront validées d'un point de vue statistique.

A. L'énoncé du problème

Toute expérimentation est naturellement motivée par une question implicitement ou explicitement exprimée. Si la question de départ et les buts poursuivis ne sont pas clairement énoncés, l'expérimentation sera souvent vouée à l'échec. Il convient donc de réfléchir consciencieusement au problème et à la question à laquelle on souhaite répondre.

B. La formalisation

Cette étape consiste à rassembler toutes les données et connaissances, intuitives ou bien établies, détenues sur le phénomène étudié.

La formalisation rappelle les objectifs de l'étude et décrit le processus étudié.

On trouve dans cette section les *paramètres expérimentaux* du phénomène (appelés aussi *facteurs*) sur lesquels reposeront la stratégie expérimentale et qui vont varier durant l'expérimentation.

Les *réponses* enregistrées lors de l'expérimentation seront également mentionnées dans cette section.

L'étape de formalisation résume également toutes les contraintes budgétaires, humaines, techniques,... dont on doit tenir compte dans l'expérimentation.

Durant cette étape, l'expérimentateur choisira un modèle mathématique qui sera utilisé afin de tenter d'approximer le phénomène étudié au terme de l'expérimentation. Ce choix de modèle « *a priori* » est relativement important car il conditionnera dans une certaine mesure l'architecture de la démarche d'expérimentation (le plan d'expérience). Le modèle n'est presque jamais connu a priori mais les connaissances intuitives disponibles sur le phénomène, les objectifs et le budget permettent en général d'en choisir un qui correspondra vraisemblablement à la question posée.

S'il s'avère que le modèle initialement choisi ne permet pas de modéliser le comportement du phénomène étudié il est possible, sous certaines conditions, de faire évoluer la structure des expérimentations sur base d'un nouveau modèle retenu.

C. La planification

La planification consiste à choisir la liste des essais qui seront effectués pour résoudre le problème posé. Cette liste est appelée *plan d'expérience*. De nombreux plans d'expérience sont proposés dans la littérature statistique ; le but de cette étape du cycle expérimental est de choisir celui qui permettra de répondre à la question le plus précisément possible tout en minimisant le nombre d'essais. Le plan expérimental devra permettre d'ajuster le modèle choisi aux données disponibles au terme de l'expérimentation.

Il existe plusieurs grandes familles de plans ; nous citerons par exemple les plans factoriels (fractionnaires)(composites), les plans D-optimaux, les plans de Box Behken, les plans de Plackett & Burman,...

Tous ont des propriétés intéressantes et sont plus ou moins spécifiques aux types de problèmes à traiter. Nous développerons plus en détail les plans de type factoriels (fractionnaires)(composites) qui seront exclusivement employés dans le cadre de cette thèse.

D. L'expérimentation

Cette phase consiste à effectuer les essais pour l'ensemble des conditions expérimentales données dans la matrice d'expérience et mesurer la valeur de la réponse au terme de chaque essai. Notons qu'il est primordial d'effectuer les essais dans des conditions **les plus uniformes possibles** afin de minimiser la variabilité expérimentale et garantir la répétabilité des résultats obtenus

E. L'analyse

Cette étape du cycle expérimental a pour but de tirer un maximum d'informations des résultats et de les utiliser afin de répondre à la question posée.

Nous aurons recours à l'analyse statistique des résultats.

Un modèle d'approximation du phénomène étudié sera ajusté aux données disponibles. Ce modèle sera utilisé pour évaluer précisément l'effet des facteurs expérimentaux sur la réponse, pour réaliser des prédictions ou pour représenter graphiquement le phénomène étudié.

L'analyse statistique des résultats implique le choix d'un modèle d'approximation et l'utilisation d'outils puissants tels que la régression linéaire multiple.

La classe des modèles les plus souvent utilisés en planification expérimentale est celle des **modèles polynomiaux** d'ordre plus ou moins élevés. L'expérience a montré qu'ils conviennent dans de nombreuses applications pratiques pour approximer raisonnablement le phénomène sous-jacent. Ces modèles polynomiaux sont estimés par **régression linéaire multiple**.

F. La validation

Le modèle utilisé pour approximer le phénomène n'étant qu'un modèle d'approximation, les prédictions obtenues à l'aide du modèle doivent donc être impérativement validées avant d'en tirer des conclusions définitives. Quelques essais supplémentaires seront donc effectués dans l'optique de confirmer les résultats obtenus. Ces essais supplémentaires permettront de comparer les réponses prédites par le modèle et celles réellement observées.

G. La conclusion

L'étape de conclusion a pour but d'évaluer si l'objectif de l'expérimentation est atteint et permet parfois d'initier certains développements ou recherches futures.

2. Les plans expérimentaux et qualités attendues d'un plan d'expérience

L'expérimentateur ayant recours aux techniques de planification expérimentale pour mener son étude devra choisir dans un catalogue de plans, celui(ceux) qui sera (seront) le(s) mieux adapté(s) à l'étude de son problème.

Il existe de nombreuses familles de plans différents ; selon le problème à traiter, selon les contraintes expérimentales ou budgétaires, selon le modèle à estimer, selon le type de facteur à étudier, ..., le type de plan retenu sera différent.

La méthodologie de la planification expérimentale a listé une série de qualités que doivent remplir un plan d'expérience.

2.1. Qualités attendues d'un plan d'expérience

A. Qualité 1 – répondre aux besoins stricts du problème

Le plan doit répondre aux besoins stricts du problème : répondre aux exigences décrites dans la formalisation du problème. Il doit donc correspondre aux types de facteurs, à la forme du domaine (présence de contraintes ou non), nombre de niveaux visités par facteur (en relation avec le modèle à estimer), le budget, l'éventuelle récupération d'essais passés,...

B. Qualité 2 – Fournir des estimations de qualité

Le plan doit fournir des estimations correctes des paramètres du modèle choisi. On doit dès lors choisir un plan tel que la variance des estimateurs soit minimale pour un modèle donné et que les corrélations entre les estimateurs des paramètres soient nulles. Cette propriété d'orthogonalité permettra de pouvoir estimer les paramètres de manière indépendante.

C. Qualité 3 – Fournir des prédictions de qualité

Une fois le modèle isolé, il est parfois intéressant de l'utiliser afin de prédire quelle serait la valeur de la réponse pour une situation expérimentale donnée n'ayant pas encore été testée.

La qualité d'une prédiction dépendra de trois facteurs : (i) de la variance expérimentale, (ii) de la structure du plan selon tous les paramètres expérimentaux (isovariance), (iii) de l'adéquation du plan par rapport au modèle à estimer.

D. Qualité 4 – Permettre de valider le modèle et estimer la variance expérimentale

Si dans la pratique il est d'usage de travailler avec un modèle qui ne reflète pas parfaitement la réalité, il est primordial de toujours le valider avant de l'utiliser afin d'évaluer s'il n'est pas complètement incorrect.

Heureusement, il existe des tests permettant d'évaluer la validité du modèle.

Pour que ces tests puissent détecter une éventuelle adéquation du modèle, le plan choisi devra être caractérisé par les propriétés suivantes :

- Posséder des répétitions pour permettre d'estimer la variance expérimentale
- Posséder un nombre de points supports plus élevé que le nombre de paramètres du modèle à estimer
- Avoir des points supports disposés de manière à mettre le mieux possible en évidence des effets manquants.

E. Qualité 5 – Etre robuste vis-à-vis des erreurs dans le choix du modèle

Le modèle choisi est malheureusement presque toujours incorrect et un bon plan permettra de valider le modèle utilisé à l'aide de tests spécifiques.

Un mauvais choix de modèle peut avoir comme conséquence que :

- La variance des résidus du modèle est surestimée ; la variance des résidus devient alors un estimateur de la variance expérimentale et de l'erreur dans le choix du modèle.
- Les estimateurs des paramètres du modèle sont biaisés

- Les prédictions sont biaisées
- Les écart-types des paramètres et de prédictions sont surestimés

Un plan de qualité permettra de minimiser ces éventuels inconvénients.

F. Qualité 6 – Etre économique mais permettre de mettre en évidence les effets désirés.

Le choix du nombre d'essais d'un plan est important car il est directement lié au coût de l'expérimentation.

Quatre règles guident en général le choix du nombre d'essais d'un plan :

- Le nombre de points supports du plan doit être plus grand ou égal au nombre de paramètres du modèle à estimer.
- Le nombre d'essais doit être minimum et en accord avec le budget disponible
- Le nombre d'essais doit être suffisant pour permettre de mettre en évidence les facteurs qui ont un effet sur la réponse. La capacité d'un plan à détecter l'effet d'un facteur sur la réponse dépend de l'amplitude de cet effet ou plus précisément du rapport entre la taille de l'effet à détecter et la taille de la variance expérimentale.
- Le nombre d'essais est souvent dicté par le plan choisi. Pour les plans expérimentaux classiques le nombre d'essais est imposé par la structure du plan.

G. Qualité 7 – Permettre une stratégie de recherche séquentielle

Le plus souvent un plan expérimental prend place dans une recherche en plusieurs cycles expérimentaux, chaque étape ayant pour but de résoudre partiellement le problème global et de donner des résultats utilisés pour orienter l'étape suivante.

Certains plans expérimentaux s'adaptent bien à des situations de recherche séquentielle. Le type de *séquentialité* peut être classé en trois catégories :

- Séquentialité par rapport aux facteurs : possibilité d'ajouter des essais à un plan pour étudier les effets de facteurs supplémentaires. Les plans de *Doehlert* sont particulièrement connus pour ces propriétés.
- Séquentialité par rapport au modèle : possibilité d'ajouter des essais qui permettent d'estimer séquentiellement des modèles de plus en plus complexes. Les *plans factoriels* et *plans composites* sont souvent utilisés lorsqu'on recherche une telle propriété de séquentialité.
- Séquentialité par rapport au domaine : possibilité d'explorer un domaine expérimental non connu à l'avance par un réseau de plans expérimentaux semblables. Les plans de type *simplex* sont particulièrement adaptés à l'étude séquentielle d'un domaine expérimental.

H. Qualité 8 – Etre simple

Par simple, nous entendons :

- Etre simple à comprendre, à représenter graphiquement et à expliquer à d'autres.
- Etre facile à mettre en œuvre
- Ne pas exiger un trop grand nombre de niveaux pour les facteurs

- Permettre, en petite dimension, une interprétation visuelle des résultats
- Permettre d'estimer les effets des facteurs relativement facilement.

2.2. Plans utilisés dans cette étude

Dans le cadre de cette étude, nous aurons recours uniquement au plan de type factoriel (fractionnaire) ainsi qu'au plan de type composite.

Les plans factoriels complets et dérivés sont les plans les plus utilisés en planification expérimentale car ils permettent de traiter une grande variété de problèmes et sont caractérisés par d'excellentes propriétés statistiques.

Ils ont l'avantage d'être de très bonne qualité et sont utiles pour mener une recherche selon une stratégie séquentielle.

- Séquentialité par rapport aux facteurs

Comme le témoigne la Figure 1, un plan de la famille des plans factoriels permet d'ajouter en cours d'étude un facteur expérimental sans perdre toutes les expérimentations déjà effectuées.

Si une première étude a été réalisée sur base de 3 facteurs (le plan peut être représenté par un système graphique à trois dimensions – schéma de gauche), il est possible d'étudier l'effet d'un quatrième facteur en gardant la majorité des essais déjà effectués précédemment (on ajoute une dimension au système graphique précédent - schéma de droite).

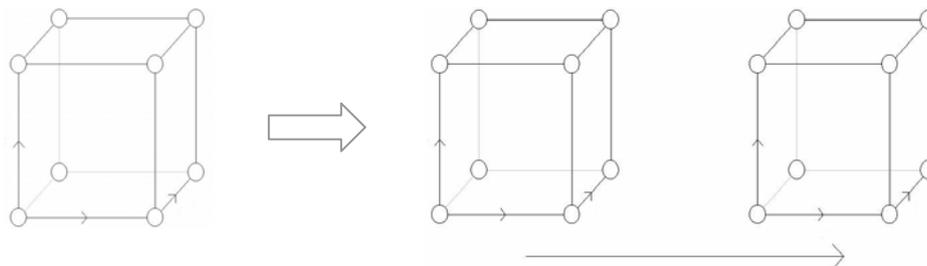


Figure 1

- Séquentialité par rapport au modèle

Avant d'effectuer un grand nombre d'essais au travers de l'ensemble du domaine expérimental, il est d'usage d'effectuer une étude préliminaire de manière à s'assurer que le plan répondra bien aux objectifs fixés par l'étude.

Il est alors utile de pouvoir récupérer ces essais préliminaires et de les inclure dans d'autres plans qui permettront l'estimation de modèles plus complexes.

En fonction du modèle qui sera retenu pour expliquer le procédé, les plans factoriels (fractionnaires) peuvent évoluer vers d'autres plans factoriels d'ordre plus élevés ou bien vers des plans de type composite.

La Figure 2 représente un plan factoriel fractionnaire à deux niveaux pour quatre paramètres. Il permet d'estimer un modèle partiel d'ordre 1.

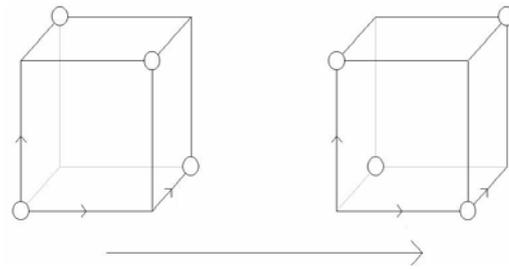


Figure 2

La Figure 3 représente un plan factoriel complet à deux niveaux pour quatre paramètres. Il permet l'estimation d'un modèle complet d'ordre 1.

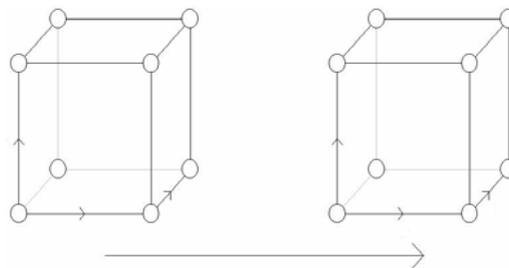


Figure 3

Il est possible de faire évoluer le plan factoriel complet vers un plan qui permettra l'estimation d'un modèle d'ordre 2 partiel.

Pour y arriver à moindre frais, on créera autour du plan factoriel complet un plan de type composite qui est représenté par la Figure 4.

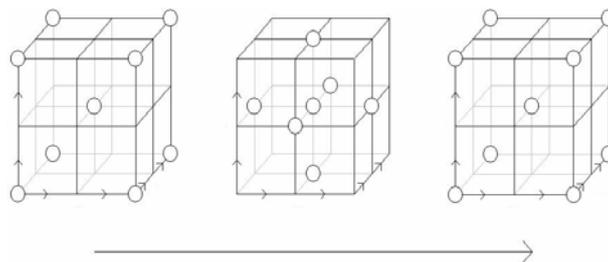


Figure 4

Au cours de notre recherche, la démarche séquentielle vis-à-vis du modèle sera abondamment employée.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des plans qui ne requéraient qu'un faible nombre d'essais ; si ces plans permettaient d'établir un ou des modèles corrects, nous nous en sommes contentés. En revanche, si le nombre d'essais devait être plus important pour pouvoir estimer un modèle plus complexe nous avons fait évoluer le plan initial tout en conservant les expérimentations déjà effectuées.

3. La régression linéaire simple (et multiple)

Par souci de clarté nous ne présenterons que l'analyse de la régression linéaire simple bien que nous utiliserons exclusivement la régression linéaire multiple.

Nous estimons qu'il est préférable de bien comprendre la théorie sous jacente et de bien illustrer les différentes décompositions de variance qui sont réalisées au départ d'un modèle. C'est pourquoi nous nous sommes focalisés uniquement sur la régression linéaire simple dont l'analyse est aisée et facilement représentable sous la forme de graphiques simples.

En ce qui concerne l'analyse de la régression linéaire multiple, celle-ci n'est pas foncièrement plus compliquée bien que la notion de calcul matriciel intervienne constamment. Nous ne présenterons que succinctement la théorie relative à la régression linéaire multiple. L'ouvrage intitulé 'Applied Linear Statistical Models' est particulièrement exhaustif dans ce domaine, sa lecture est recommandée au lecteur qui souhaite approfondir ses connaissances en la matière.

3.1. Prélude à la régression linéaire

Afin d'expliquer les réponses enregistrées du phénomène étudié en fonction des facteurs retenus dans l'étude, une régression linéaire (multiple) peut être utilisée.

En effet, la relation entre un phénomène (naturel) et des facteurs susceptibles de l'influencer peut parfois se décrire en termes mathématiques. On relie la (ou les) réponse(s) à des facteurs présumés influents au moyen d'un modèle mathématique qui fournit des prédictions ressemblantes à la réalité. Un tel modèle d'approximation n'a pas pour objectif d'expliquer rigoureusement le phénomène, mais de mimer son allure et de prédire la réponse avec une précision raisonnable dans un certain domaine. Les modèles utilisés dans ce contexte sont, en général, des modèles d'approximation de la classe des modèles linéaires polynomiaux. Ces modèles très flexibles permettent le plus souvent de modéliser de nombreux phénomènes.

C'est le théorème de Taylor qui est à la base de l'utilisation de modèles polynomiaux pour approximer des phénomènes étudiés. Taylor affirme que toute fonction à une ou plusieurs variables peut être approximée, autour d'un point donné, par une fonction polynomiale dont le degré plus ou moins élevé se choisi en fonction de la complexité du phénomène et la précision désirée pour l'approximation.

Dans un premier temps nous traiterons de l'expérimentation pour un facteur quantitatif. On étudiera de manière théorique l'évolution d'une réponse (Y) au travers de l'évolution d'un facteur expérimental ajustable (x) (Figure 5).

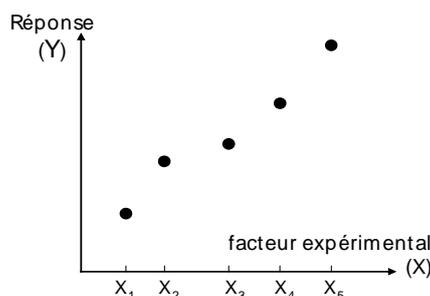


Figure 5

Une régression linéaire simple permettrait de modéliser l'évolution de la réponse en fonction du facteur expérimental au travers d'un modèle de type $Y = \alpha + \beta X + (\varepsilon)$ (Équation 1)

3.2. Les hypothèses de base et caractéristiques des données

3.2.1. Variables et codages

La régression s'applique essentiellement aux variables mesurées sur des échelles de proportions ou d'intervalles (facteurs quantitatifs). Il est cependant possible d'inclure dans le modèle explicatif des variables nominales (ou qualitatives), après les avoir transformées en variables binaires (0/1).

La normalisation et la standardisation des données est le codage le plus adapté et qui est utilisé en planification expérimentale.

Soit x , un facteur expérimental compris dans un intervalle possédant une borne inférieure (L - Lower) et une borne supérieure (U - Upper).

Un facteur centré x_c est défini par la relation :

$$x \in [L, U], x_c = x - \frac{L+U}{2} = x - c = x_c$$

Équation 2

Les grandeurs $C = \frac{L+U}{2}$ et $D = \frac{U-L}{2}$ correspondent respectivement au milieu du domaine et à la demi-longueur du domaine.

Le domaine du facteur X_c devient alors $[-D, D]$ et possède la même unité que le facteur de base.

Un facteur dit standardisé sera obtenu en divisant le facteur centré par la demi-longueur de l'intervalle de manière à ramener son domaine expérimental à un domaine indépendant des unités.

$$x_s = \frac{x - C}{D} = \frac{2X - L}{L - U} - 1$$

Équation 3

Le domaine du facteur x_s devient alors $[-1, +1]$ et le facteur x_s est adimensionnel.

3.2.2. Multicolinéarité

Il convient en outre de ne pas être confronté à des problèmes de multicolinéarité entre les variables explicatives. Celles-ci doivent être indépendantes, il doit donc être impossible d'exprimer l'une d'entre elles comme une combinaison linéaire des autres. Si les variables explicatives sont parfaitement colinéaires, il sera impossible d'appliquer l'algorithme de régression linéaire. Plusieurs solutions permettent néanmoins de traiter une série de données dont les variables explicatives sont corrélées, la régression de type PLS (partial least square) peut notamment être dédiée à cette tâche.

3.3.3. Normalité

Les tests utilisés pour inférer sur la significativité statistique des résultats obtenus reposent sur les hypothèses suivantes concernant la normalité des distributions :

- Pour chaque valeur de la variable explicative x , la variable à expliquer Y a une distribution normale ;
- Les distributions de Y (correspondant aux différents niveaux de x) ont des variances égales.

Ajoutons que certaines techniques d'estimation permettent de s'affranchir de ces hypothèses ; il s'agit alors de régression « non paramétrique ».

3.3.4. Erreurs et résidus

Les erreurs doivent être distribuées selon une loi normale de moyenne nulle et de variance constante (hypothèse d'homoscédasticité) ; les erreurs doivent être indépendantes et toutes les variables explicatives. Par ailleurs, les erreurs relatives à deux observations différentes, quelles qu'elles soient, ne doivent pas être corrélées entre elles.

3.3.5. Observations extrêmes

L'estimation des paramètres de la régression est très sensible à la présence d'observations extrêmes (connues également sous le nom anglophone d'outliers). Ces observations peuvent être détectées en examinant la distribution de la variable à expliquer. Il importera d'en examiner la nature (erreur ou exception) puis on mènera deux régressions avec et sans ces observations, de façon à examiner leur(s) influence(s) sur les résultats.

3.3. Les principes de la régression

Le but de l'analyse est d'abord de déterminer au mieux les paramètres de l'équation liant les variables explicatives (facteurs expérimentaux) à la variable à expliquer (réponses enregistrées).

Après la présentation de la méthode de l'estimation par le principe des moindres carrés ordinaires, qui est la méthode d'estimation la plus usuelle, nous présenterons les éléments permettant de déterminer la qualité du modèle au niveau global ainsi que pour chacune des variables explicatives.

3.3.1. Modèle de la relation facteur – réponse

Prédire la valeur de la réponse Y (la notation \hat{Y}_i exprime la valeur estimée par le modèle de la variable à expliquer) en fonction de la valeur du paramètre expérimental ajusté x nécessite une description mathématique de la relation entre ces variables.

Nous présenterons tout d'abord l'utilisation d'un *modèle linéaire* simple et la théorie de la régression linéaire simple, permettant d'analyser de tels modèles, est exposée de manière plus approfondie par la suite.

Le modèle choisi se présente sous l'expression suivante :

$$\hat{Y}_i = \alpha + \beta \cdot x_i$$

Équation 4

Cette expression traduit les éléments suivants :

- Si le facteur expérimental (ou variable explicative) est caractérisé par une valeur nulle ($x_i = 0$), la réponse enregistrée (ou variable à expliquer) aura comme valeur α .
- Si l'on augmente la valeur d'une unité du facteur expérimental, la réponse enregistrée va varier en moyenne d'un certain nombre d'unités. Nous supposons cette variation constante ; elle sera représentée par la valeur β .
- x_i est donc définie comme une variable indépendante ou explicative. Les valeurs de x sont fixées par l'expérimentateur et sont supposées connues sans erreur.
- Y est définie comme la variable dépendante ou expliquée. Les valeurs de Y sont entachées d'une erreur.

Cette équation dessine une droite dans le plan (x, Y). La valeur α est celle attendue en moyenne pour Y si x est nul (ordonnée à l'origine). Celle de β est la variation moyenne de Y produite par une variation unitaire de x (pente de la droite). Les quantités α et β sont des constantes spécifiques à l'expérimentation et sont appelées les paramètres du modèle.

Cependant en pratique, les valeurs des réponses enregistrées au terme des essais pourraient s'écarter de celles prédites théoriquement par le futur modèle même si celui-ci est rigoureusement correct. Les essais sont en effet le plus souvent entachés d'une erreur expérimentale.

Les écarts entre valeurs observées (Y_i) et valeurs modélisées de la réponse (\hat{Y}_i) sont appelés termes d'erreur et notés ε_{ij} .

$$\varepsilon_i = Y_i - \hat{Y}_i$$

Équation 5

3.3.2. Estimation des paramètres du modèle.

3.3.2.1. Estimation des paramètres : objectif

Afin de prédire la réponse Y (\hat{Y}_i), il convient d'estimer les valeurs des deux paramètres du modèle α et β . Nous utiliserons comme données les valeurs de x_i et de Y_i récoltées suite à chaque essai expérimental.

Une fois les estimations de α et de β obtenues (nous les noterons $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$), nous pourrons prédire la valeur de la réponse \hat{Y}_i associée à n'importe quelle valeur du facteur expérimental x_i :

$$\hat{Y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x_i$$

Équation 6

Ces prédictions (ou estimations) ne sont en général pas égales aux valeurs observées. L'objectif est d'obtenir une droite fournissant des prédictions qui s'écartent le moins possible des réponses observées (Figure 6) .

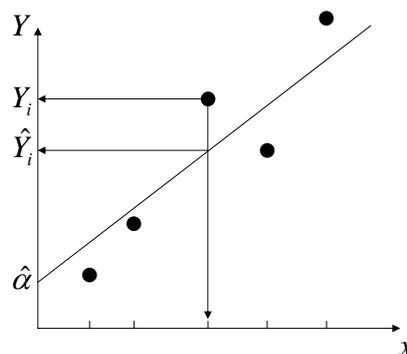


Figure 6

En pratique, on minimisera la **somme des carrés des écarts résiduels** (notés SCR) :

$$SCR = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2 = \text{minimum}$$

Équation 7

Cette somme de carrés d'écart a pour nombre de degrés de liberté (n - p), avec n et p correspondant respectivement au nombre d'essais et au nombre de paramètres du modèle.

3.3.2.2. Estimation des paramètres

La méthode des moindres carrés consiste à chercher les valeurs des paramètres polynomiaux $(\hat{\alpha}, \hat{\beta})$ qui rendent minimale la somme des écarts résiduels entre les valeurs observées Y_i et les valeurs modélisées \hat{Y}_i

Etant donné que :

$$SCR = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Équation 7

avec

$$\hat{Y}_i = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x_i$$

Équation 6

il nous est donc permis de réécrire

$$SCR = \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta} \cdot x_i)^2 = \Phi(\hat{\alpha}, \hat{\beta})$$

Équation 8

La somme des carrés des écarts se résume à une fonction des paramètres $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$. Lorsque cette fonction est minimale, les dérivées par rapport à ces paramètres s'annulent :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\alpha}}(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = -2 \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta} \cdot x_i) = 0$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \hat{\beta}}(\hat{\alpha}, \hat{\beta}) = -2 \sum_{i=1}^n x_i \cdot (Y_i - \hat{\alpha} - \hat{\beta} \cdot x_i) = 0$$

Équation 9 & 10

Il est possible d'exprimer les solutions de ce système d'équation à l'aide des deux estimateurs suivants :

$$\hat{\alpha} = \bar{Y} - \hat{\beta} \cdot \bar{x}$$

Équation 11

$$\hat{\beta} = \frac{\text{Cov}(x, Y)}{\text{Var}(x)}$$

Équation 12

La quantité $\text{Cov}(x, Y)$ appelée covariance, quantifie la relation des variations de x avec celles de Y ; elle se calcule de manière quasi analogue à une variance par l'expression :

$$\text{Cov}(x, Y) = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(Y_i - \bar{Y})$$

Équation 13

Signalons dès à présent que ces expressions sont spécifiques au modèle linéaire de **premier ordre**. La théorie relative à la régression linéaire multiple sera développée succinctement par la suite.

Mentionnons dès à présent que dans le cas de la régression linéaire multiple, la procédure de résolution est analogue, mais il est nécessaire d'utiliser la notation matricielle. La régression linéaire multiple sera présentée au point 4 de ce chapitre.

3.4. Qualité du modèle / Analyse de variance

La qualité et l'interprétation des résultats d'une régression vont se faire à trois niveaux :

- Au niveau global : quelle est la force et la significativité de la liaison entre la variable à expliquer (réponses) et les variables explicatives (paramètres expérimentaux) ?
- Pour chaque variable/paramètre : quelle est sa contribution à l'explication globale ? Sa présence dans l'équation de régression est-elle nécessaire ?
- Le modèle retenu est-il adéquat pour modéliser l'évolution de la réponse en fonction des paramètres expérimentaux ?
- L'examen des résidus : sont-ils distribués de façon homogène sur l'ensemble du domaine expérimental ?

Avant de répondre à ces questions, nous devons effectuer une décomposition ou analyse de variance.

Les techniques d'analyse de variance sont complémentaires aux techniques de régression. Si l'analyse de variance permet de répondre à des questions analogues à celles posées dans la régression (relation linéaire entre une variable à expliquer et un ensemble de variables explicatives), elle permet de répondre à des questions spécifiques et permet, entre autres, d'apprécier si une variable explicative a un effet significatif sur la variable à expliquer.

3.4.1. Sommes des carrés : totales, factorielles et résiduelles

L'analyse de variance à un facteur permet de savoir s'il existe une liaison entre la variable à expliquer et la variable explicative ?

On peut formuler l'hypothèse nulle suivante qui sera ensuite testée ; la valeur moyenne de la variable à expliquer (habituellement notée Y) est la même pour toutes les modalités de la variable explicative (habituellement notée x). Si cette hypothèse nulle est démentie par le test, l'existence d'une liaison sera établie.

Selon la Figure 7, il apparaît qu'il est possible de décomposer la variabilité totale en deux composantes distinctes.

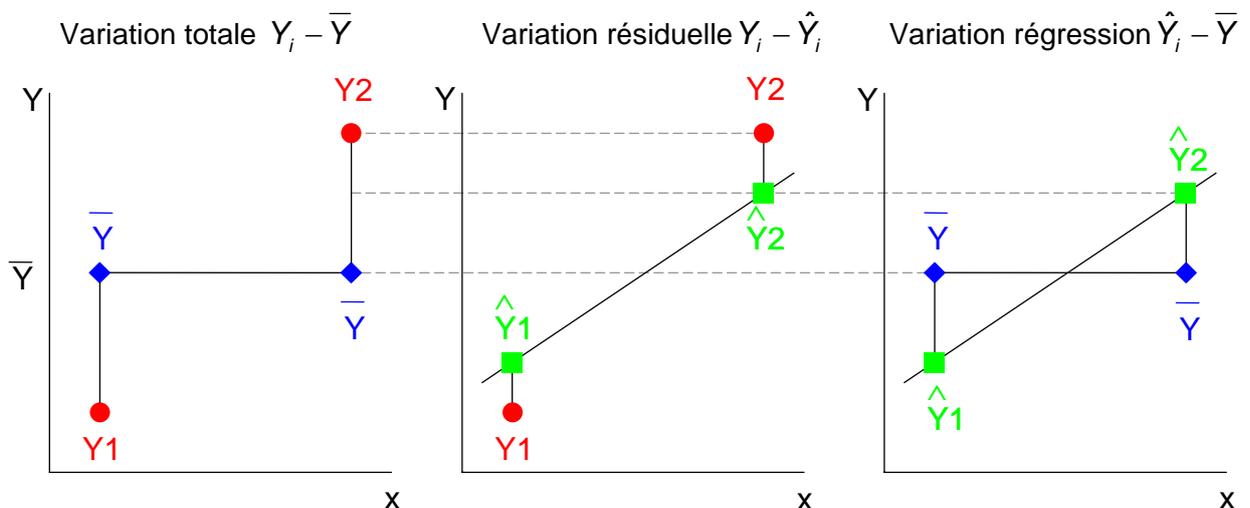


Figure 7

Soit Y_1 & Y_2 , les deux valeurs de la variable à expliquer Y pour deux valeurs de la variable explicative x. \hat{Y}_1 & \hat{Y}_2 représentent les valeurs estimées par le modèle de type $\hat{Y} = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x$, \bar{Y} représente la valeur moyenne de la variable à expliquer dans le domaine exploré.

En généralisant la situation, on peut écrire l'égalité suivante :

$$\sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum_{i=1}^n (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 + \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$$

Équation 14

Soit,

Somme de carrés : $SCY = SCF + SCR$

Degrés de liberté : $n - 1 = p - 1 + n - p$

Rappelons que n est le nombre d'essais et p le nombre de paramètres du modèle.

SCY est la somme des carrés des écarts totaux et mesure exclusivement les variations totales de la réponse (Figure 7a),

SCR est la somme des carrés des variations non prises en compte par le modèle (Figure 7b),

SCF, la différence entre les deux sommes des carrés ($SCF = SCY - SCR$), mesure donc les variations dont rend compte le modèle (Figure 7c). On l'appelle somme des carrés des écarts factoriels (SCF).

Précisons également pour être complet que la division de la somme des carrés des écarts résiduels (SCR) par ses degrés de liberté donne la valeur de la variance résiduelle (appelée également carré moyen résiduel), dont la racine carrée correspond à l'écart type résiduel.

$$S_{RES}^2 = \frac{SCR}{n - p} \text{ et } SD_{RES} = \sqrt{S_{RES}^2}$$

Équation 15 & 16

3.4.2. Les carrés moyens ou variances : totales, factorielles et résiduelles

Avant de réaliser le test statistique permettant d'accepter ou de réfuter l'hypothèse nulle, il convient de diviser chaque variation (somme de carrés - SC) par ses degrés de liberté (DL) respectifs. On obtient alors des valeurs traduisant l'ampleur des différents types de variation qui sont appelées : carrés moyens (CM).

$$CM_i = \frac{SC_i}{DL_i}$$

Équation 17

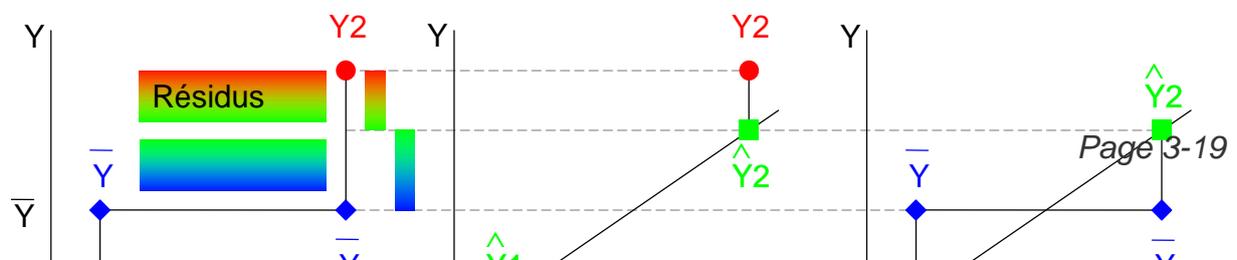
3.4.3. Le concept – expression d'une variable quantitative à l'aide d'une autre variable quantitative

Le fait de vouloir exprimer la variable à expliquer à l'aide de la(les) variable(s) explicative(s) et affirmer de la sorte qu'il y a corrélation entre ces deux types de variables, nécessite de passer par un modèle de type (pour le cas présenté) [NETxx]:

$$\hat{Y} = \alpha + \beta \cdot x$$

Équation 6

Comme nous l'avons mentionné précédemment, l'étape de régression permettra d'exprimer une partie de la variation totale de la variable à expliquer, cette composante est celle de la modélisation. Malheureusement, le modèle n'est jamais parfait. Il résulte de cette imperfection une composante de la variation totale qui n'est pas expliquée par le modèle et qui est attribuée aux résidus laissés par le modèle (voir Figure 8).



$\hat{Y} = \bar{Y}$ <p>Pas de modèle</p>	$\hat{Y} = \alpha + \beta \cdot x$ <p>Modèle linéaire, effet présumé de la variable x</p>
--	---

Figure 8

Retenir un modèle afin d'expliquer la variation totale de la variable à expliquer (Y) n'aura de sens que si et seulement si, la variation expliquée par la régression est plus importante que la variation expliquée par les résidus du modèle. Dans le cas contraire, le fait d'utiliser un modèle pour décrire l'évolution de la variable à expliquer (Y) à l'aide d'une autre variable dite explicative (x) n'a pas de sens. Il en découlera donc qu'il n'y a pas de corrélation entre ces deux types de variables.

3.4.4. Le test de comparaison de variance ; test de Fischer-Snedecor

Le test statistique relatif à l'analyse de la variance est en réalité un test F de Fisher-Snedecor – voir appendice statistique. Ce test permet d'éprouver l'hypothèse nulle H_0 qui sous entend que les variances sont homogènes. Sous hypothèse H_0 , il n'y aurait aucune corrélation entre la variable à expliquer et la(les) variable(s) explicative(s).

$$F = \frac{MS_{Re\ gression}}{MS_{R\acute{e}sidu}}$$

Équation 18

Rejeter l'hypothèse nulle permet d'affirmer qu'il existe donc bien une corrélation, statistiquement significative, entre la variable à expliquer Y et la variable explicative x.

En pratique, on comparera la valeur de ce critère à la valeur de F théorique ajustée à (p ; n-p-1) degrés de liberté et correspondant au seuil α fixé. Si $F_{Obs} > F_{\alpha}$, l'hypothèse nulle sera rejetée. Le plus souvent on préférera estimer la probabilité de se tromper en rejetant l'hypothèse nulle.

Le test statistique de Fischer-Snedecor est développé dans l'appendice statistique.

3.4.5. Le coefficient de détermination (ajusté) R^2 & $R^2_{\text{ajusté}}$

L'ajustement d'un modèle aux données se reflète dans la SCR (somme des carrés des écarts résiduels) : plus les valeurs prédites \hat{Y}_i pour la réponse (variable à expliquer) sont proches des valeurs réellement observées Y_i , plus la valeur SCR est petite. Elle s'annule si les valeurs prédites et observées sont toutes identiques.

En d'autres mots, si l'équation du modèle représente correctement les valeurs expérimentales, nous avons :

$$SCY = SCF$$

Équation 19

On définira ainsi un indice classique, reflétant la part des variations de la réponse dont rend compte le modèle. Cet indice est défini comme le rapport entre la somme des carrés factoriels (SCF) et la somme des carrés totaux (SCY).

$$R^2 = \frac{SCF}{SCY} = 1 - \frac{SCR}{SCY}$$

Équation 20

Cet indice (appelé coefficient de détermination) varie entre 0 & 1. Il s'interprète comme le pourcentage de la variabilité de la variable quantitative à expliquer restituée par le modèle (utilisant une autre variable quantitative).

Le coefficient de détermination R^2 n'est pas une garantie absolue de la qualité d'un modèle. Pour être totalement objectif et tenir compte du nombre de degrés de liberté de la régression, on utilise un coefficient de régression 'ajusté' défini par la relation :

$$R^2_{Aj} = 1 - \frac{SCR/n-p}{SCY/n-1}$$

Équation 21

3.4.6. Manque d'ajustement du modèle – Lack of fit

Lorsqu'on utilise les techniques de régression afin d'exprimer une variable quantitative à l'aide d'une autre variable quantitative, on utilise souvent un test spécifique afin de déterminer si le modèle s'ajuste bien aux données. Ce test de manque d'ajustement est également connu sous l'appellation test du *lack of fit*.

Hormis les principales hypothèses inhérentes aux variables (normalité & variance homogène), le test du manque d'ajustement requiert de disposer d'observations répétées pour au moins un niveau de la variable explicative (x).

A. Sommes des carrés : résiduelles, de manque d'ajustement et d'erreur

L'essence du test de manque d'ajustement est la partition en deux composantes distinctes de la variation résiduelle. La Figure 9 illustre cette partition.

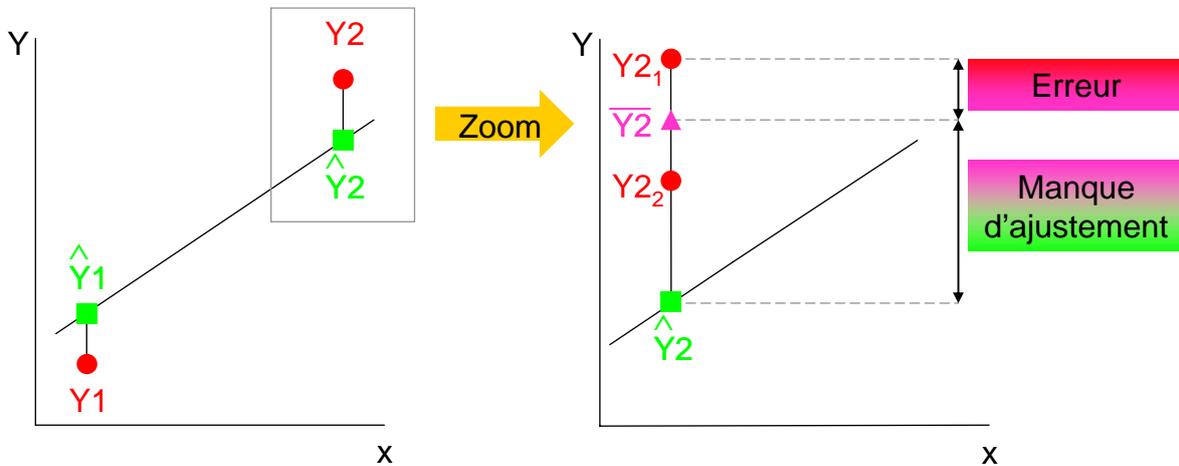


Figure 9

Si on dispose d'observations répétées (Y_{21}, Y_{22}) pour au moins un niveau de la variable explicative x , la variation résiduelle peut être décomposée en deux composantes dues :

- au manque d'ajustement du modèle $\bar{Y}_j - \hat{Y}_{ij} \rightarrow (SCLof)$
- à l'erreur effective $Y_{ij} - \bar{Y}_j \rightarrow (SCExp)$; l'erreur effective est en fait une mesure de la variabilité expérimentale

Cette seconde décomposition peut s'écrire sous la forme

$$\sum_j \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - \hat{Y}_{ij})^2 = \sum_j \sum_{i=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_j)^2 + \sum_j \sum_{i=1}^n (\bar{Y}_j - \hat{Y}_{ij})^2$$

Équation 22

Soit,

Somme de carrés : $SCR = SCE + SCL$

Degrés de liberté : $n - p = s - p + n - s$

n correspond au nombre d'essais, p le nombre de paramètres du modèle et s le nombre de points support du plan expérimental (avec comme conditions : $n > s > p$).

B. Les carrés moyens ou variances : résiduelles, de manque d'ajustement et d'erreur

Un test statistique sur la comparaison de variances sera effectué pour éprouver l'hypothèse de manque d'ajustement du modèle. C'est pourquoi il convient de diviser chaque variation (somme de carrés - SC) par ses degrés de liberté (DL) respectifs. On obtient alors des valeurs traduisant l'ampleur des différents types de variation qui sont appelées : carrés moyens (CM).

$$CM_i = \frac{SC_i}{DL_i}$$

Équation 17

C. Principe du test de manque d'ajustement

Similairement au cas précédent, la variabilité associée au manque d'ajustement sera comparée à la variabilité expérimentale. Cette fois il est nécessaire que ces deux types de variabilité soient du même ordre de grandeur.

Ceci signifierait que la variabilité due au manque d'ajustement serait du même ordre de grandeur que la variance expérimentale, ce qui serait une situation acceptable.

Dans le cas contraire, il y aurait un manque d'ajustement du modèle par rapport aux données.

Le test statistique utilisé est à nouveau le test F de Fischer-Snedecor (à [s-p ; n-s] degrés de liberté) – voir appendice statistique. Ce test permet d'éprouver l'hypothèse nulle qui sous entend que les deux variances testées sont du même ordre de grandeur.

Dans notre cas, il sera formalisé sous la forme suivante :

$$F = \frac{MSL}{MSE}$$

Équation 23

En pratique, on comparera la valeur de ce critère à la valeur de F théorique ajustée à (s-p-1 ; n-s-1) degrés de liberté et correspondant au seuil α fixé. Si $F_{Obs} > F_{\alpha}$, l'hypothèse nulle sera rejetée. Le plus souvent on préférera estimer la probabilité de se tromper en rejetant l'hypothèse nulle.

Le test statistique de Fischer-Snedecor est développé dans l'appendice statistique.

Si l'hypothèse nulle doit être acceptée, il n'y aura pas de manque d'ajustement du modèle aux données ; dans le cas contraire, le modèle utilisé ne conviendrait pas pour décrire l'évolution des données dans le domaine expérimental exploré.

3.4.7. Qualité de l'ajustement et de la qualité prédictive Q^2

On peut définir un indice de prédictibilité du modèle (Q^2). Il sera alors possible d'évaluer les modèles de prévision de variables dépendantes continues et de classification prédictive

Cet indice dosera la fraction de la variation totale de la réponse qui peut être prédite à l'aide du modèle.

Similairement au coefficient de détermination, l'indice de prédictibilité est calculé au départ d'un rapport de sommes des carrés.

La somme des carrés des écarts résiduels prédits (PRESS – Prediction REsidual Sum of Squares) est comparée à la somme des carrés totaux (SCY).

$$Q^2 = 1 - \frac{PRESS}{SCY}$$

Équation 24

Plus grande sera la valeur du coefficient Q^2 , meilleur sera le modèle d'un point de vue prédictif. Une valeur de Q^2 supérieure à 0.8 (0.5) témoigne d'une propension excellente (satisfaisante) à la prédictibilité du modèle [LUN98].

3.4.8. Distribution des résidus

Il s'agit de vérifier si les hypothèses ayant trait aux résidus sont vérifiées (distribution des résidus selon une loi normale de moyenne nulle et de variance constante – hypothèse d'homoscédasticité).

Dans le cas contraire, les estimations obtenues pourraient être biaisées et les résultats devraient être analysés avec précautions.

3.5. Significativité des coefficients

3.5.1. Propriétés statistiques des estimateurs

A ce stade de l'analyse de la régression, il convient de vérifier la significativité des coefficients du modèle. En d'autres termes, les variations observées pour la variable à expliquer Y sont-elles dues globalement aux variations de la variable explicative x ou bien ne sont-elles que du bruit expérimental ?

En effet, les données collectées lors de la phase d'expérimentation permettent d'obtenir des estimations $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ pour les paramètres du modèle α et β . Cependant, si l'expérimentation venait à être renouvelée, il est fort probable que les données expérimentales seraient différentes et par conséquent les valeurs des estimateurs $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ aussi.

En effectuant de nombreuses fois la phase d'expérimentation, il est possible de démontrer que les estimations sont dispersées et que chaque estimateur a une certaine variance. Ces formules de variance des estimateurs sont données par :

$$V(\hat{\alpha}) = \sigma^2 \left(\frac{1}{n} + \frac{\bar{X}^2}{S_{xx}} \right) \quad \& \quad V(\hat{\beta}) = \sigma^2 \frac{1}{S_{xx}}$$

Équation 25

Équation 26

avec $S_{xx} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n \left[x_i - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \right) \right]^2}$; l'écart-type des valeurs de x (Équation 27)

et $S^2 = \frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (Y_i - \hat{Y}_i)^2$ un estimateur de la variance résiduelle s^2 , obtenu en divisant la somme des carrés des résidus (SCR) par $n-2$ ($n-p-1$). (Équation 28)

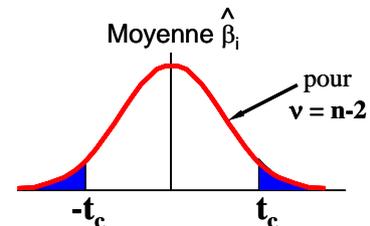
Grâce à ces relations, il devient possible d'identifier les manières d'influencer la qualité d'une estimation mais ces grandeurs sont indispensables pour effectuer l'inférence sur les paramètres du modèle.

3.5.2. Inférence sur les paramètres

Rappelons tout d'abord que selon la définition de la loi t de Student, si n variables aléatoires sont indépendantes, et de même loi normale, alors leur moyenne empirique centrée réduite suit la loi de Student de paramètre n .

La variabilité expérimentale impose donc que les coefficients de régression ($\hat{\beta}$) soient distribués selon une distribution de Student de moyenne $\hat{\beta}_i$ (valeur la plus vraisemblable), d'écart-type $S(\hat{\beta})$ et $(n-2)$ ($n-p-1$) degrés de liberté.

Il est donc possible de définir un intervalle de confiance pour ($\hat{\beta}_{(i)}$) :



$$\hat{\beta}_i \pm t_c \cdot \sqrt{V(\hat{\beta})}$$

Équation 29

On comprend dès lors que si la valeur nulle est comprise dans l'intervalle de confiance, le coefficient ne pourra pas être considéré comme étant significatif.

De ce raisonnement découlera le test statistique sur la significativité des coefficients. Soit β_{i0} , paramètre sous entendant que la valeur réelle du paramètre β_i est nulle, on testera l'hypothèse nulle $H_0 : \beta_i = \beta_{i0}$ contre l'alternative $\beta_i \neq \beta_{i0}$.

Au départ de la relation

$$\beta_{i0} = \hat{\beta}_i \pm t_c \cdot \sqrt{V(\hat{\beta})}$$

Équation 30

on calculera la statistique suivante

$$t = \frac{\hat{\beta}_i - \beta_{i0}}{S(\hat{\beta}_i)}$$

Équation 31

Rappelons que $S(\hat{\beta}_i)$ est un estimateur de l'écart-type de $\hat{\beta}_i$

Il est logique que sous l'hypothèse nulle ($\beta_{i0}=0$), t suit une distribution de Student à $n-2$ degré de liberté.

$|t|$ sera ensuite comparé au seuil critique $t(n-2, 1-\alpha/2)$ que l'on trouvera dans une table de Student. α représente le seuil de signification du test. Si $|t| > t(n-2, 1-\alpha/2)$, on rejettera l'hypothèse nulle. Dans le cas contraire, elle sera acceptée. Le plus souvent on préférera estimer la probabilité de se tromper en rejetant l'hypothèse nulle. Le test statistique de Student est développé dans l'appendice statistique.

3.6. Prédications

Une fois les paramètres du modèle estimés, il devient en effet possible de réaliser des prédictions de valeurs de la réponse (\hat{Y}_p) pour une valeur donnée du facteur expérimental (x_p).

$$\hat{Y}_p = \hat{\alpha} + \hat{\beta} \cdot x_p + (\varepsilon)$$

Équation 6

3.6.1. Intervalle de confiance sur la moyenne

On peut tout d'abord vouloir calculer la moyenne de Y pour $x = x_p$. On utilisera donc le modèle (voir Équation 6) pour estimer la valeur moyenne de cette réponse (\hat{Y}_p)

Il est possible d'exprimer la variance de l'estimateur de prédiction de la réponse moyenne à l'aide de la relation suivante :

$$V(\hat{Y}_p) = S^2 \cdot \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] = S^2 \cdot \left[\frac{1}{n} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{SCx} \right]$$

Équation 32

En théorie de l'échantillonnage, pour 95 % des échantillons extraits de la population, la moyenne μ se situe dans l'intervalle défini par la relation :

$$\mu = \mu_0 \pm t_{0,95,dl} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Équation 33

Nous noterons que la qualité d'une prédiction dépend avant tout de la variabilité de la réponse dans le domaine exploré mais aussi du nombre de points pris en compte lors de la phase d'échantillonnage.

Il est donc désormais possible de calculer un intervalle de confiance sur la valeur moyenne de Y au point x_0 :

$$\hat{Y}_p \pm t_{0.95, n-p} \cdot \sqrt{\text{Var}(\hat{Y}_p)}$$

Équation 34

3.6.2. Intervalle de prédiction

Il est parfois intéressant de vouloir prédire dans quel intervalle se trouvera le résultat d'un essai individuel au point $x = x_p$. Rappelons que toute observation individuelle Y_i est biaisée d'une variance expérimentale (s^2), la valeur prédite pour cette observation aura pour variance :

$$V_p(\hat{Y}_p) = S^2 \cdot \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \right] = S^2 \cdot \left[1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{SCx} \right]$$

Équation 35

L'intervalle de prédiction correspondant est donné par l'équation xxx. Cet intervalle représente l'étendue des valeurs dans laquelle on peut s'attendre à trouver $1-\alpha$ % des observations si l'on fait des essais en $x = x_p$

$$\hat{Y}_p \pm t_{0.95, n-p} \cdot S \cdot \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_p - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Équation 36

4. La régression linéaire multiple

Précisons que les hypothèses de base et les caractéristiques des données listées lors du développement de la théorie relative à la régression linéaire simple (voir point 3.2) sont identiques pour la régression linéaire multiple.

Nous exposerons brièvement les grands principes de la régression linéaire multiple.

L'équation générale d'un modèle linéaire multiple (ici du second degré) s'écrit :

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i-1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Équation 37

Soit une étude visant à établir un modèle pour expliquer une réponse Y à l'aide de k facteurs notés : (x_1, x_2, \dots, x_k) . Similairement à la théorie de la régression linéaire simple, un tel modèle peut s'écrire sous la forme générale suivante :

$$Y = f(x, \theta) + \varepsilon$$

Soit (x_1, x_2, \dots, x_k) le vecteur contenant les valeurs des k facteurs pour l'essai i ($i=1,2,\dots,N$), Y_i la réponse observée et $(Z_{i1}, Z_{i2}, \dots, Z_{ip})$ les valeurs des variables Z_1, Z_2, \dots, Z_p associées.

Le modèle linéaire défini précédemment peut être réécrit pour chaque observation i , sous une forme matricielle tenant compte des N équations :

$$Y = Z\Theta + \varepsilon$$

Équation 38

$$Y = \begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_N \end{bmatrix}, Z = \begin{bmatrix} Z_{11} & Z_{12} & \dots & Z_{1p} \\ Z_{21} & Z_{22} & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ Z_{N1} & \dots & \dots & Z_{Np} \end{bmatrix}, \Theta = \begin{bmatrix} \theta_1 \\ \theta_2 \\ \vdots \\ \theta_3 \end{bmatrix} \text{ avec } \varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \vdots \\ \varepsilon_N \end{bmatrix}$$

Si le modèle linéaire répond aux hypothèses énoncées plus haut, la méthode des moindres carrés est la meilleure méthode pour estimer les paramètres Θ car elle donne des estimateurs sans biais de variance minimum.

A l'instar de la régression linéaire simple, cette méthode consiste à minimiser la somme des carrés des écarts entre les réponses observées Y_i et les valeurs prédites.

Il a été démontré que la solution de cette minimisation est donnée par l'expression :

$$\hat{\Theta} = (Z^T Z)^{-1} Z^T Y$$

Équation 39

dans laquelle $\hat{\Theta}$ est le vecteur p des estimateurs de paramètres et $(Z^T Z)^{-1}$ est l'inverse de la matrice $Z^T Z$.

Nous présenterons également les formules mathématiques équivalentes aux estimations et aux intervalles de confiance mais dans le cas de la régression linéaire multiple.

Estimation de la réponse moyenne (sans biais) :

$$\hat{Y}_0 = Z_0' \hat{\Theta} = \sum_{j=1}^p Z_{0j} \hat{\theta}_j$$

Équation 40

Variance estimée de la prédiction moyenne :

$$S^2(\hat{Y}_0) = S^2 Z_0' (Z'Z)^{-1} Z_0$$

Équation 41

L'intervalle de confiance à $(1-\alpha)$ pour la réponse moyenne en Z_0 :

$$\hat{Y}_0 \pm t_{(1-\alpha/2; N-p)} S(\hat{Y}_0)$$

Équation 42

Variance estimée de la prédiction du résultat d'un essai :

$$S_p^2(\hat{Y}_0) = S^2 + S^2 Z_0' (Z'Z)^{-1} Z_0$$

Équation 43

L'intervalle de prédiction à $(1-\alpha)$ pour la réponse en Z_0 :

$$\hat{Y}_0 \pm t_{(1-\alpha/2; N-p)} S_p(\hat{Y}_0)$$

Équation 44

5. La régression de type PLS

5.1. La régression PLS par rapport à la régression MLR

La régression PLS est appréciée en planification expérimentale et se révèle comme une véritable alternative à la régression MLR, tout particulièrement lorsque les conditions relatives à l'utilisation de la régression linéaire ne sont pas remplies.

En outre, lorsque plusieurs réponses ont été mesurées, il est parfois utile d'établir un seul modèle tenant compte de la variation simultanée de toutes les réponses en fonction des facteurs expérimentaux. Contrairement à la régression MLR qui établit des modèles de régression différents pour chaque réponse, la régression PLS englobe l'ensemble des réponses à modéliser en prenant en compte leur covariances.

C'est essentiellement pour cette propriété que nous nous sommes intéressés à ce type de régression dans le cadre de notre travail.

5.2. Introduction

La régression PLS est un modèle non linéaire reliant des variables endogènes Y à des variables explicatives ou exogènes X .

Cette technique de régression présente de nombreuses caractéristiques séduisantes. En effet,

- Elle représente la meilleure alternative à la régression multiple en cas de multicolinéarité des variables explicatives.
- Elle est particulièrement indiquée lorsqu'il y a beaucoup plus de variables que d'observations.
- Elle peut fonctionner avec des valeurs manquantes.

La régression PLS est un modèle non linéaire. Elle est issue d'une utilisation itérative des moindres carrés ordinaires et du maximum de vraisemblance.

Ce type de modélisation n'utilise pas directement les variables explicatives, mais calcule d'abord de nouveaux axes (axes PLS) sur lesquels sera ensuite réalisée la régression ; ces axes sont des combinaisons linéaires des variables initiales calculées de manière à décrire les plus grandes variations des données et à maximiser la covariance entre les entrées et la sortie du modèle. Ils sont tous orthogonaux entre eux, c'est-à-dire indépendants.

Nous distinguerons dans le cas où il y a une seule variable Y à expliquer de celui où il y en a plusieurs. La régression de type PLS1 correspond au premier cas, la régression de type PLS2 au second.

Même si la régression de type PLS1 ne sera pas utilisée lors de l'analyse de nos résultats, nous la présenterons étant donné que la régression de type PLS2 en découle.

Bien que nous l'utiliserons dans le cadre de notre recherche, nous ne présenterons que sommairement la théorie relative à la régression PLS.

5.3. Principe de base de la régression PLS

Quand plusieurs réponses ont été mesurées en fonction de paramètres expérimentaux, il est intéressant de modéliser simultanément l'évolution des réponses en fonction des conditions expérimentales.

La régression PLS permet cela en tenant compte, lors de la régression, des covariances entre les réponses et les facteurs.

Ceci permet in fine de disposer d'informations permettant d'établir des relations entre les réponses et d'apprécier comment les facteurs affectent l'évolution simultanée des réponses.

Le problème consiste donc à expliquer Y , tableau de variables endogènes, par X tableau de variables exogènes en présence éventuelle de multicolinéarité.

Pour y arriver, la régression PLS procède de façon séquentielle. Des pseudocomposantes T sont tout d'abord calculées à partir des variables exogènes X_j ; grâce à ces pseudocomposantes T il sera possible de définir des pseudocomposantes U qui permettront de calculer les variables endogènes Y_k . La solution de la régression PLS est de définir de nouvelles composantes orthogonales

T dans l'espace X et **U** dans l'espace Y tout en maximisant leur covariance sous contrainte d'orthonormalisation.

Dans la régression PLS, les pseudocomposantes T & U sont choisies afin d'obtenir une liaison optimale au sein de chaque paire de composantes. La régression selon les moindres carrés partiels s'élabore sur la décomposition de l'opérateur X'Y dans lequel X correspond à la matrice des variables exogènes et Y la matrice des variables endogènes. La reconstitution hiérarchisée de la variabilité de la matrice X orientée vers la prévision du tableau Y grâce au critère de maximisation de la covariance des pseudo-composantes T et U sous contrainte de normalisation devient alors possible.

Avant de réaliser toute régression, la méthode PLS créera des nouvelles composantes (t_a), résultat d'une combinaison linéaire des variables X originelles ; w_a correspond au poids de la combinaison linéaire :

$$t_a = X \cdot w_a$$

Équation 45

Ces différentes combinaisons linéaires t_a sont indépendantes entre elles ; leurs nombres, en général faible, est déterminés selon la précision souhaitée. Ce sont elles qui seront utilisées pour modéliser l'évolution des réponses au travers du domaine expérimental.

Si l'on a plusieurs réponses à traiter simultanément, la méthode PLS créera également de nouvelles variables (u_a) résultant d'une combinaison linéaire des variables Y originelles ; c_a correspond au poids de la combinaison linéaire :

$$u_a = Y \cdot c_a$$

Équation 46

La régression PLS maximisera la corrélation, pour chaque dimension, entre les deux composantes t_a et u_a .

Une composante PLS consiste en un vecteur propre des X (t_a) et un vecteur propre des Y (u_a), tous deux associés à leurs facteurs de poids w_a et c_a respectivement.

De manière plus imagée, le modèle PLS débute donc par une projection simultanée de l'ensemble des facteurs (X) et des réponses (Y) sur un nouvel hyperplan de dimension moindre, défini par de nouvelles coordonnées T (résumant les facteurs X) et U (résumant les réponses Y).

On peut résumer les différentes relations existant entre les composantes et les variables par la relation suivante :

$$X=TP'+E \Rightarrow T \Rightarrow U \Rightarrow Y=UQ'+F$$

Dans cette relation :

X: matrice des variables exogènes

Y: matrice des variables endogènes

T: matrice des pseudocomposantes X

U: matrice des pseudocomposantes Y

P: matrice des saturations X
E: matrice des résidus X

Q: matrice des saturations Y
F: matrice des résidus Y

La dimension du modèle (le nombre de composantes PLS significatives) sera déterminée par la méthode de validations croisées, qui sera sommairement expliquée par la suite.

Hormis pour la modélisation, la régression de type PLS est appréciée et utilisée comme outil exploratoire des données. De nombreux graphiques pseudo-factoriels permettent une visualisation des données dans des nouveaux espaces définis par des pseudocomposantes. Il sera donc possible de tracer de nombreux graphes permettant d'établir des corrélations entre toutes les réponses et toutes les variables étudiées.

Il est d'usage également de tracer des graphes tt (t1 vs t2), uu (u1 vs u2) ou tu (t1 vs u1).

L'étude de la corrélation entre les coefficients de poids w_c d'une dimension PLS en fonction de ces coefficients pour une autre dimension PLS indique comment les variables X (facteurs) influencent les variables Y (réponses).

Il est alors possible de comprendre comment les réponses varient, leurs relations avec les autres réponses et/ou facteurs et les réponses et/ou facteurs qui fournissent des informations redondantes.

Il est d'usage également de tracer des graphes tt (t1 vs t2), uu (u1 vs u2) ou tu (t1 vs u1).

Les deux premiers permettent d'apprécier respectivement comment les variables exogènes (conditions expérimentales) et les variables endogènes (réponses) sont situées et corrélées dans le nouvel espace défini par les nouvelles composantes PLS.

L'étude de la relation entre les variables t et u permet d'inspecter visuellement la structure de la corrélation entre les facteurs et les réponses pour une composante PLS donnée. Un accord parfait entre les facteurs (x) et les réponses (y) se traduit par un alignement de tous les points sur la première diagonale.

Plus la corrélation entre les facteurs et les réponses est importante, plus les points présents sur le graphe [t][u] seront disposés selon la diagonale d'ordonnée d'origine nulle et de pente unitaire.

In fine, ces graphiques ont pour but de détecter la présence de séquence et/ou d'outlier dans les données pouvant nuire à la régression.

Dans la suite, nous présenterons succinctement les étapes de calculs lors de la régression PLS de type 1 et de type 2.

En résumé, la régression de type PLS comporte trois étapes :

- Recherche des composantes orthogonales de X qui seront à la fois les plus descriptives possible de la matrice des variables exogènes X et les plus explicatives possible des variables endogènes Y.
- La régression des réponses enregistrées Y sur ces nouvelles composantes.

- Expression des coefficients de la régression en fonction des variables prédictives X.

5.4. La technique et l'algorithme PLS1

Lors d'une régression PLS1, on cherche donc à réaliser une régression d'une variable à expliquer y sur des variables explicatives x_1, \dots, x_p , qui peuvent parfois être hautement corrélées entre elles.

On construira des composantes $t_h = Xw_h$, combinaison linéaire de l'ensemble des variables explicatives (X) qui seront orthogonales entre elles et qui maximiseront la covariance $\text{cov}(t_h, y)$ entre les composantes t_h et la variable à expliquer y.

Pour déterminer w_1 , la première solution du problème d'optimisation, on écrira l'expression du Lagrangien :

$$l = \text{cov}(Xw_1, y) - \lambda(w_1' w_1 - 1)$$

Équation 47

et de la dériver par rapport à $w_{11}, \dots, w_{1p}, \lambda$.

Ce qui donne comme expression pour w_{ij}

$$w_{1j} = \frac{\text{cov}(x_j, y)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{cov}^2(x_j, y)}}$$

Équation 48

On construit alors une composante

$$t_1 = w_{11}x_1 + \dots + w_{1p}x_p$$

Équation 49

Puis on effectue une régression simple de y sur t_1

$$y = c_1 \cdot t_1 + y_1$$

Équation 50

dans cette expression, c_1 est le coefficient de régression et y_1 correspond au vecteur des résidus.

Nous définirons également la variable $u_1 = y/c_1$, où c_1 correspond au coefficient de régression de t_1 dans la régression de y sur t_1 . Cette normalisation de y permet d'obtenir la première bissectrice comme droite des moindres carrés de u_1 sur t_1 . Cette variable u_1 correspond à des résidus normalisés.

La première équation de régression s'écrit donc :

$$y = c_1 w_{11} x_1 + \dots + c_1 w_{1p} x_p + y_1$$

Équation 51

Si le pouvoir explicatif de cette régression est trop faible, on cherche à construire une deuxième composante t_2 , combinaison linéaire des x_j , non corrélée à t_1 et expliquant le mieux possible le résidu y_1 .

Cette composante t_2 est combinaison linéaire des résidus x_{ij} des régressions x_j sur la composante t_1 . On obtient t_2 à l'aide de la formule :

$$t_2 = w_{21} x_{11} + \dots + w_{2p} x_{1p} \quad \text{où} \quad w_{2j} = \frac{\text{cov}(x_{1j}, y_1)}{\sqrt{\sum_{j=1}^p \text{cov}^2(x_{1j}, y_1)}}$$

Équation 52

Équation 53

On effectue ensuite une régression de y sur t_1 et t_2 :

$$y = c_1 \cdot t_1 + c_2 \cdot t_2 + y_2$$

Équation 54

On obtient une deuxième équation de régression plus précise que la première.

Notons que similairement à la définition de u_1 nous définirons de même $u_h = y_{h-1} / c_h$, où c_h est le coefficient de régression de t_h dans la régression de y (ou, de manière équivalente, y_{h-1}) sur t_h .

Cette procédure itérative peut se poursuivre en utilisant de la même manière les résidus $y_2, x_{21}, \dots, x_{2p}$ des régressions de y, x_1, \dots, x_p sur t_1, t_2 .

En pratique le nombre de composantes t_1, \dots, t_H à retenir est déterminé par validation croisée. Pour chaque valeur h on calcule les prédictions \hat{y}_{hi} et $\hat{y}_{h(-i)}$ de y_i à l'aide du modèle à h composantes, calculées en utilisant toutes les observations, puis sans utiliser l'observation i . On calcule ensuite deux critères RSS_h (Residual Sum of Squares) et $PRESS_h$ (PRediction Error Sum of Squares) définis respectivement par :

$$RSS_h = \sum (y_i - \hat{y}_{hi})^2 \quad \text{et} \quad PRESS_h = \sum (y_i - \hat{y}_{h(-i)})^2$$

Équation 55

Équation 56

La composante t_h est retenue si

$$\sqrt{PRESS_h} \leq 0.95 \sqrt{RSS_{h-1}}$$

Équation 57

Il est également d'usage de calculer pour chaque nouvelle composante t_h le critère

$$Q_h^2 = 1 - \frac{PRESS_h}{RSS_{h-1}}$$

Équation 58

Lorsque Q_h^2 est supérieur à une certaine limite, on considère que la nouvelle composante t_h améliore la prévision de y de manière significative ; et est donc conservée dans le modèle.

5.5. La technique et l'algorithme PLS2

La méthodologie relative à la régression PLS1 peut être généralisée à la situation où il y a plusieurs variables Y à expliquer en fonction de plusieurs facteurs expérimentaux.

Nous ne présenterons que l'algorithme développé dans la littérature [WOL66], [MAR89] pour calculer les coefficients de la régression PLS ainsi que pour calculer l'intervalle de confiance attribuable au coefficient de régression PLS.

$$w = X' \cdot u / (u' \cdot u) - \text{Équation 59}$$

$$w = w / \|w\| - \text{Équation 60}$$

$$t = X \cdot w - \text{Équation 61}$$

$$c = Y' \cdot t / (t' \cdot t) - \text{Équation 62}$$

$$u = Y \cdot c / (c' \cdot c) - \text{Équation 63}$$

$$p = X' \cdot t / (t' \cdot t) - \text{Équation 64}$$

$$E(X - \text{résidus}) = X - t \cdot p' - \text{Équation 65}$$

$$F(Y - \text{résidus}) = Y - t \cdot c' - \text{Équation 66}$$

Nous noterons :

Y la matrice des variables dépendantes y_1, \dots, y_q centrées et réduites,
 X la matrice des variables indépendantes x_1, \dots, x_p centrées et réduites,
 w le vecteur poids PLS pour l'ensemble X ,
 c le vecteur poids PLS pour l'ensemble Y ,
 u le vecteur PLS pour l'ensemble Y ,
 t le vecteur PLS pour l'ensemble X ,
 E la matrice résiduelle pour X ,
 F la matrice résiduelle pour Y .

Les coefficients de régression PLS (b) pour chaque réponse peuvent être déterminé à l'aide de la formule suivante :

$$b = w(p' \cdot w)^{-1} c'$$

Équation 67

Eriksson [ER199] définit un coefficient d'intervalle pour les coefficients de régression ainsi calculé :

$$\sqrt{(X' \cdot X)^{-1}} \times RSD \times t(\alpha/2, DL_{RES})$$

Équation 68

Dans cette formule, RSD correspond à la déviation standard des résidus de l'ensemble Y, t est la valeur tabulée pour un niveau de signifiante donnée (α) et DL représente le degré de liberté associé aux résidus.

6. Références

[ERI99]

« Design of Experiments : Principles and Applications » L. Eriksson, E. Johansson, N. Kettaneh-Wold, C. Wikstrom, S. Wold, **1999**, *Umetrics AB Editions*.

[EVR93]

« Etudes et recherches en marketing – fondements, méthodes » Y. Evrard, B. Pras, E. Roux, J.-M. Choffray, A.-F. Dussaix, **1993**, *Nathan* – Paris.

[MAR89]

« Multivariate Calibration » H. Martens, T. Naes, **1989**, *Wiley* - Chichester.

[NETxx]

« Applied Linear Statistical Models 4th edition » Neter, Kutner, Nachtsheim, Wasserman ; *WCB/McGraw* - Hull.

[WOL66]

« Nonlinear estimation by iterative least squares procedures » H. Wold, **1966**, *F. David Edition, Research Papers in Statistics, Wiley* - New York, p.441-444.

Chapitre 4

Matière première - le zirconate de baryum

N'est pas plus riche celui qui a le plus mais celui qui nécessite le moins

Rappelons que *le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique, un système constitué de particules individuelles [...]*.

Avant toute étude préalable, il était particulièrement important de caractériser le système de départ. Ce chapitre est consacré à la description du matériau et de sa forme granulaire de départ.

La poudre n'ayant pas été synthétisée par nos soins, il était nécessaire de la caractériser systématiquement avant utilisation.

En outre, nous souhaitons étudier l'influence de la taille des particules sur le phénomène de frittage. Des étapes de modification de la granulométrie (dans notre cas, des réductions) ont donc été effectuées.

Le procédé de broyage de la poudre ainsi que le procédé de détermination de la taille des particules ont été particulièrement étudiés.

1. LE ZIRCONATE DE BARYUM	4
1.1. STRUCTURES ET PROPRIÉTÉS DU ZIRCONATE DE BARYUM.....	4
1.2. LES APPLICATIONS DU ZIRCONATE DE BARYUM	5
2. LA POUDRE DE ZIRCONATE DE BARYUM COMMERCIALE	6
2.1. DIFFRACTION DE RAYONS X.....	6
2.1.1. <i>Descriptif de la méthode</i>	6
2.1.2. <i>Evaluation de la pureté cristalline</i>	7
3. LE BROYAGE DE LA POUDRE COMMERCIALE	8
3.1 POURQUOI RÉDUIRE LA GRANULOMÉTRIE DE LA POUDRE COMMERCIALE	8
3.2. MÉTHODOLOGIE DU BROYAGE ET TYPES DE POUDRE	8
3.3 TECHNIQUES DE MESURE DE LA GRANULOMÉTRIE D'UNE POUDRE	9
3.3.1. <i>Diffraction de la lumière</i>	10
3.3.1.1. Principe de la technique	10
3.3.1.2. Validation de la méthode de caractérisation.....	11
3.3.1.3. Le résultat.....	11
3.3.2. <i>La porosimétrie mercure</i>	11
3.3.3. <i>Méthode Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)</i>	12
3.3.4. <i>La méthode retenue : la diffraction lumineuse</i>	13
4. DÉVELOPPEMENT D'UNE PROCÉDURE DE MESURE GRANULOMÉTRIQUE DES POUDRES – ASPECTS GÉNÉRAUX	14
4.1. QUALITÉ MÉTROLOGIQUE ET CARACTÉRISTIQUES D'UNE MESURE	14
4.2. INDICES DE PERFORMANCE D'UNE PROCÉDURE (DE MESURE)	15
4.3. L'ENSEIGNEMENT DE LA NORME ISO 13320	15
4.4. APPAREILLAGE ET DESCRIPTION DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX	16
4.4.1. <i>L'effet du type de dispersant</i>	16
4.4.2. <i>L'effet de la vitesse de l'agitation</i>	16
4.4.3. <i>Le temps de la mesure</i>	17
4.4.4. <i>L'effet des ultrasons</i>	17
4.4.5. <i>Paramètres de l'étude</i>	17
4.5. LES RÉPONSES	18
4.5.1. <i>Evaluation de la fidélité</i>	18
4.5.2. <i>Evaluation de la justesse – Utilisation de la fonction perte</i>	18
4.5.3. <i>Les quatre réponses</i>	19
4.5.4. <i>Les valeurs de références</i>	19
4.6. L'ENJEU	19
5. DÉVELOPPEMENT D'UNE PROCÉDURE DE MESURE GRANULOMÉTRIQUE DES POUDRES – ASPECTS PRATIQUES.....	19
5.1. PLANIFICATION EXPÉRIMENTALE	20
5.1.1. <i>Type de plan choisi</i>	20
5.1.2. <i>Mode opératoire</i>	20
5.1.3. <i>Première modélisation</i>	20
5.1.4. <i>Seconde modélisation</i>	21
5.1.5. <i>Les résultats de la planification expérimentale</i>	21
5.2. ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE.....	23
5.2.1. <i>Données utilisées pour l'analyse en composantes principales</i>	23
5.2.2. <i>Résultats de l'analyse en composantes principales</i>	24
5.2.3. <i>Les conclusions de l'analyse en composantes principales</i>	25
5.3. LA PROCÉDURE DE MESURE GRANULOMÉTRIQUE – POUDRE DE TYPE III.....	26
5.4. LA GRANULOMÉTRIE DES TROIS TYPES DE POUDRES DÉTERMINÉE PAR LA MÉTHODE DE DIFFRACTION LASER	26
6. CONTRÔLE STATISTIQUE ET ÉVALUATION DE LA PROCÉDURE ISOLÉE	27
6.1. CONTRÔLE DU PROCÉDÉ DE MESURE DE LA POUDRE DE TYPE III	27
6.1.1. <i>Méthodologie</i>	27

6.1.2. Vérification des hypothèses.....	28
6.1.2.1. Conditions d'indépendance entre les sous-groupes – test d'autocorrélation.....	28
6.1.2.2. Condition de normalité	28
6.1.3. L'usage de carte de contrôle.	29
6.1.3.1. La carte de contrôle X – MR(2)	30
6.1.3.1.1 Limites de contrôle pour la carte X – MR(2)	30
6.1.3.1.2. Analyse de la carte de contrôle X – MR(2)	30
6.1.3.1.3. Critique de la carte X – MR(2)	31
6.1.3.2. La carte de contrôle EWMA.....	31
6.1.3.2.1 La statistique EWMA	31
6.1.3.2.2. Limites de contrôle pour la carte EWMA	32
6.1.3.2.3. Analyse de la carte de contrôle EWMA	32
6.1.4. Conclusions	33
6.2. LES AUTRES PROCÉDURES DE MESURE GRANULOMÉTRIQUE – POUDRE D50 = 1.1 µM & 1.6 µM	34
7. LE PROCÉDÉ DE BROYAGE.....	34
7.1. ETUDE DU PROCÉDÉ DE BROYAGE – POUDRE DE TYPE III (D50=0.6µM)	35
7.1.1. Prélèvement du lot de broyage.....	35
7.1.2. Tests préliminaires et vérification des hypothèses.....	36
7.1.3. La carte X-MR(2)	37
7.1.3.1. La carte X – MR(2) d50 & span	37
7.1.3.2. Enseignement de la carte X – MR(2)	37
7.1.3.3. Critique de la carte X – MR(2)	37
7.1.4. La carte EWMA.....	38
7.1.5. Conclusions procédé de broyage – poudre de type III (d50=0.6µm)	38
7.2. ETUDE DU PROCÉDÉ DE BROYAGE POUR LA POUDRE DE TYPE II (D50 =1.1 µM) ET CARACTÉRISATION DES LOTS DE POUDRE DE TYPE I (D50=1.6 µM).	39
8. CONCLUSIONS	39
9. RÉFÉRENCES	40

1. Le zirconate de baryum

1.1. Structures et propriétés du zirconate de baryum

Le zirconate de baryum est une céramique de structure perovskite et fait partie de la catégorie des oxydes ternaires de type $A^{2+}B^{4+}O_3$. Habituellement dans les composés de type perovskite, les cations A sont souvent (mais pas exclusivement) des alcalino-terreux. Le cation B est quant à lui issu de la famille des lanthanides, des actinides ou des métaux de transition. Dans la structure de type perovskite ABO_3 , la maille cristalline appartient au système cristallin de type cubique.

Le zirconate de baryum est donc caractérisé par une maille cristallographique de type cubique ($a = 4.193 \text{ \AA}$ – [JCPDS 6-0399]). La structure d'une maille est représentée par la Figure 1. Les octaèdres, formés par 6 atomes d'oxygène et 1 atome de zirconium, sont liés entre eux par leurs sommets et sont centrés aux sommets de la maille ; le centre de la maille est quant à lui occupé par un atome de baryum. Il est possible de calculer sa densité théorique, celle-ci vaut 6.242 g/cm^3 .

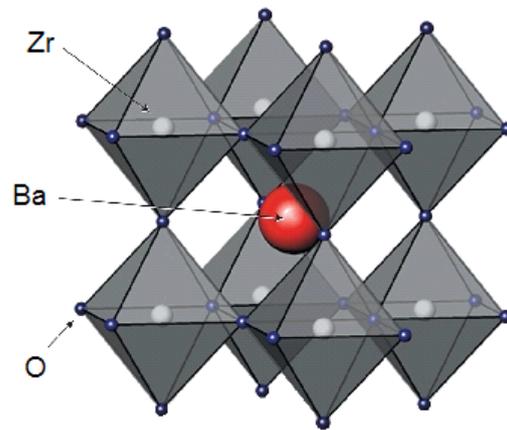


Figure 1

Comme le suggère le diagramme de phase ($BaO - ZrO_2$) (Figure 2), le zirconate de baryum possède une température de fusion de type congruente vers $2600 - 2700^\circ\text{C}$ [ERB95] [PAS87] [YAM03]. Ce composé ne subit donc pas de changement de phase entre sa phase solide et sa phase liquide.

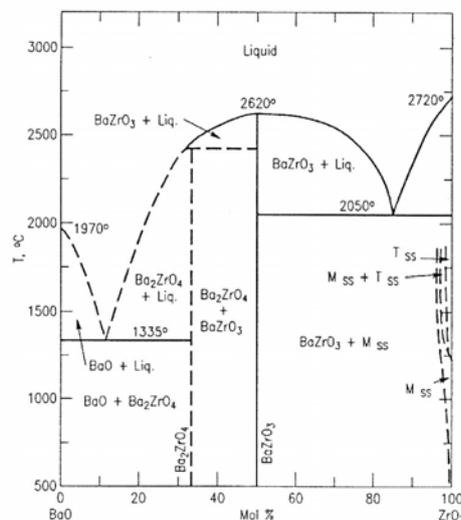


Figure 2

Les propriétés thermiques d'un composé céramique dépendent de son coefficient d'expansion thermique α que l'on définit comme le rapport entre la variation de longueur ($L_1 - L_0$) par unité de longueur (L_0) pour un domaine de température donné (ΔT).

$$\alpha = \frac{L_1 - L_0}{L_0 \cdot \Delta T} \text{ avec } \Delta T = T_1 - T_0$$

Équation 1

Le coefficient d'expansion thermique du zirconate de baryum est de $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (20-1000°C) [GLA01] [AZA02]. Cette valeur confère à notre composé une bonne résistance vis-à-vis des chocs thermiques. A titre informatif, nous mentionnerons les coefficients d'expansion thermique [LEI97] de l'alumine ($\alpha = 8.6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et du carbure de silicium ($\alpha = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

Cette valeur de coefficient d'expansion thermique joue un rôle sur la résistance aux chocs thermiques des matériaux. Les chocs thermiques produisent dans la céramique un gradient de température lorsque la surface de la pièce est brutalement refroidie par rapport au cœur de la pièce. Ce gradient de température, souvent destructeur, augmente pour les composés faiblement conducteurs thermiques.

Comme la longueur d'un composé dépend de la température à laquelle il est soumis, le gradient thermique induira une tension au sein du matériau [DAV91]. Cette tension (σ) dépendra du coefficient d'expansion thermique (α), du module de Young (E) et du coefficient de poisson (ν) du matériau en question :

$$\sigma = \frac{E \cdot \Delta T \cdot \alpha}{1 - \nu}$$

Équation 2

Précisons que d'un point de vue théorique, dans le cas d'un matériau cristallin et certains matériaux amorphes, le module de Young exprime la « force de rappel » qui tend à maintenir les atomes à distance constante.

Le coefficient de Poisson fait également partie des constantes dites élastiques. Le coefficient de Poisson permet de relier directement le module de cisaillement G au module de Young E . Il est toujours inférieur ou égal à 1/2. S'il est égal à 1/2, le matériau est parfaitement incompressible (cas du caoutchouc, par exemple)

Le module de Young théorique du zirconate de baryum vaut $E = 220 \text{ GPa}$ [GLA01] et son coefficient de poisson vaut $\nu = 0.25$ [GLA01].

1.2. Les applications du zirconate de baryum

Le zirconate de baryum est une céramique bien connue pour son application dans les domaines des réfractaires et de l'électronique. Les applications de ce composé sont diverses.

Une fois mis en forme, un creuset de zirconate de baryum peut être utilisé comme substrat pour de nombreuses synthèses. Le substrat zirconate de baryum est particulièrement employé lors de la synthèse de mono-cristaux supraconducteurs à haute température critique de type TR-Ba₂Cu₃O₇ (TR : élément de type terre rare). De nombreuses recherches ont démontrés que le zirconate de baryum était un composé inerte vis-à-vis de nombreuses phases corrosives présentes lors de la synthèse de composés supraconducteurs [ERB95][LIA98][MOR02]. Bien que le BaZrO₃ composé soit parfois difficile à fritter (températures élevées (>1700°C), isothermes longs (> 24h) [ALF98][SCH98]), et qu'il soit plus onéreux que la zircone (sensible aux flux corrosifs), le zirconate de baryum est massivement utilisé dans de tels axes de recherche.

Le BaZrO₃ est également couramment employé en vue de réaliser une couche tampon entre le métal et la couche supraconductrice lors de la fabrication de rubans supraconducteurs [MAC04].

Le zirconate de baryum est également connu pour ses caractéristiques électriques / électroniques. Sous certaines formes dopées, les composés de type zirconate d'alcalino-terreux caractérisés par une structure perovskite, peuvent devenir des conducteurs ioniques et/ou électroniques [HAI03][KAT00][AZA(2)02]. Mentionnons également que le zirconate de baryum peut être employé, sous certaines conditions, comme senseur d'humidité [VIV01]

Ses propriétés thermiques et l'absence de transition structurale aux hautes températures permettent au zirconate de baryum d'être utilisé dans des applications de type barrière thermique et dans de nombreux matériaux composites [CHE02].

2. La poudre de zirconate de baryum commerciale

La poudre de zirconate de baryum provient de la société Alfa-Aesar et a été achetée au gré du temps selon les besoins de la recherche. Sa pureté stœchiométrique est de l'ordre de 99% (donnée fabricant). La pureté cristalline de la poudre ainsi que sa granulométrie ont été systématiquement évaluées au sein de notre laboratoire. Les techniques de diffraction de rayons X et de diffraction de lumière ont été utilisées respectivement.

2.1. Diffraction de rayons X

2.1.1. Descriptif de la méthode

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique, de longueur d'onde λ , rencontre un cristal, il peut y avoir formation d'un faisceau diffracté intense dans certaines directions privilégiées de l'espace, tels que :

- La direction du faisceau vérifie les lois de la réflexion de Descartes sur les plans atomiques d'orientation (hkl).
- L'angle d'incidence θ_n (appelé angle de Bragg) soit tel que :

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_n = n \cdot \lambda$$

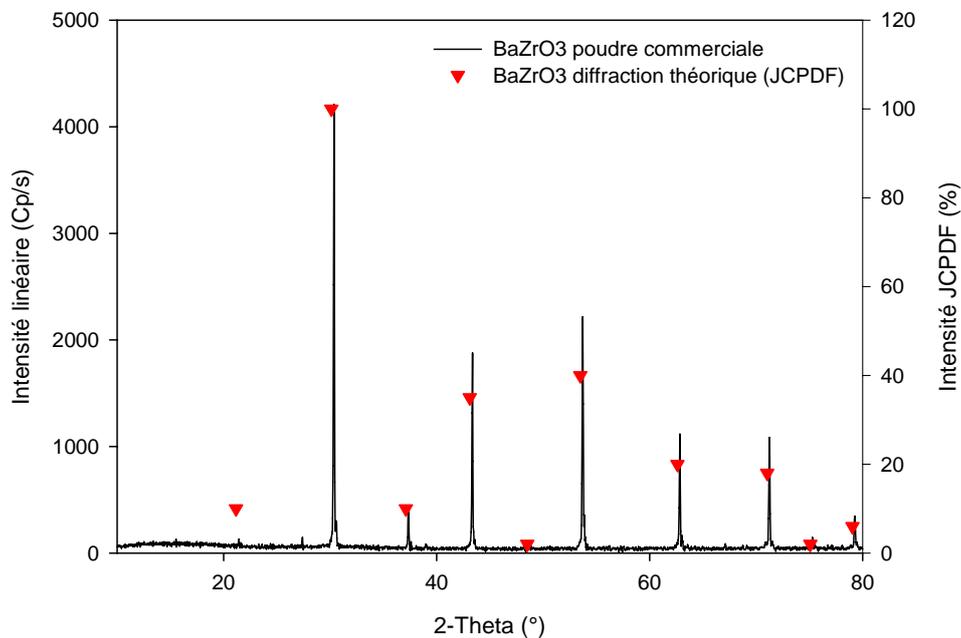
Équation 3

La diffraction de rayons X est une méthode communément utilisée afin de vérifier la pureté cristalline d'un composé. Cette technique peut être rapide et ne nécessite aucune calibration particulière.

2.1.2. Evaluation de la pureté cristalline

La pureté cristalline de la poudre a été estimée en mesurant la diffraction d'un faisceau de rayons X émis par une source monochromatique de type Cu K α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Le diffractomètre utilisé est de type Siemens D5000.

Le radiogramme a été enregistré dans l'intervalle $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ et a été comparé aux données de diffraction théorique de notre matériau (fiche JCPDS 6-0399). Le Graphe 1 présente cette comparaison. Hormis la présence vraisemblable d'une phase vitreuse révélée dans la région $10^\circ < 2\theta < 20^\circ$, on peut raisonnablement affirmé que la pureté cristalline de notre composé est respectée.



Graphe 1

3. Le broyage de la poudre commerciale

3.1 Pourquoi réduire la granulométrie de la poudre commerciale

En accord avec notre stratégie expérimentale, il convient à présent de réduire la granulométrie de la poudre afin d'étudier l'influence de celle-ci sur les phénomènes de frittage. Nous utiliserons principalement des plans expérimentaux de type factoriel permettant au mieux d'estimer un modèle du second ordre, nous devons donc considérer 3 types de poudres caractérisés par 3 granulométries différentes .

3.2. Méthodologie du broyage et types de poudre

Un broyeur de type planétaire (Retch PM400/2), deux jarres en zircone (Retch) et des billes de zircone de 3mm de diamètre (Tosoh) ont été utilisées afin de réduire la taille des particules de la poudre commerciale par voie humide.

La poudre, les billes et le solvant de broyage ont été introduit dans les jarres selon les proportions massiques 1 : 2 : 1. Quelques gouttes de surfactant (Darvan C - Schimmer Zwartz) ont été introduites afin d'améliorer la dispersion des particules et assurer un broyage homogène. La vitesse de rotation des jarres était fixée à 200 tours/minute.

D'emblée, mentionnons que cette étape d'attrition est polluante. En effet, une étude préalablement menée sur le broyage de poudre de zirconate de baryum à l'aide de billes d'alumine révèle une contamination de la poudre par l'alumine. Il en résultait l'apparition d'une phase secondaire de type aluminate de baryum ($BaAl_2O_4$) lors du frittage de la poudre ainsi broyée (voir Figure 3).

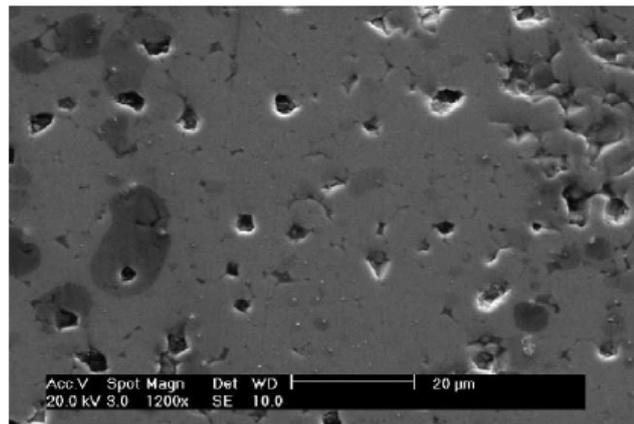


Figure 3

L'éventuel largage de zircone lors du procédé de broyage est moins gênant dans notre cas. C'est pourquoi nous avons utilisé des jarres et billes de broyage en zircone.

Nous l'avons mentionné précédemment, notre stratégie expérimentale nous impose de travailler avec 3 types poudres ayant des granulométries différentes.

Selon l'efficacité de la technique d'attrition, il sera plus ou moins aisé de réduire la granulométrie de la poudre commerciale.

Une étude préalable nous a indiqué que la granulométrie de la poudre était déjà réduite sensiblement après deux heures d'attrition.

En accord avec la planification expérimentale, nous définirons donc les trois types de poudre suivants :

- Poudre type I : poudre commerciale non traitée ;
- Poudre type II : poudre commerciale broyée pendant une heure ;
- Poudre type III : poudre commerciale broyée pendant deux heures.

Nous préciserons par après la granulométrie pouvant être attribuée à chaque type de poudre. Cependant mentionnons dès à présent que la durée de l'attrition exerce une influence linéaire sur la granulométrie de la poudre (tout du moins en ce qui concerne notre poudre et les temps d'attrition investigués).

3.3 Techniques de mesure de la granulométrie d'une poudre

Il existe un grand nombre de techniques permettant de déterminer la taille des particules constitutives d'une poudre. Nous pouvons citer notamment le tamisage, la sédimentation, la microscopie, la diffraction de rayons X (élargissement à la base du pic), la spectroscopie de type acoustique (atténuation d'ultrason – [BUR99]) mais également les techniques de pycnométrie au mercure (théorie de Mayer-Stowe – [MAY65]), l'analyse BET sans oublier la diffraction de la lumière.

Dans ce travail nous ne présenterons que les trois dernières techniques mentionnées.

D'emblée, mentionnons que dans une poudre céramique, il est fréquent d'observer des groupements de particules qu'il est possible de distinguer selon leurs taille et cohésion :

Les *agglomérats mous* sont composés de particules liées par des forces faibles (forces électrostatiques ou de Van der Waals) qui se développent à la surface des particules. Ces agglomérats mous ne gênent pas le frittage car ils se déforment et/ou se détruisent lors de l'étape de mise en forme [PAM83].

Les *agglomérats durs* sont constitués de grains préfrittés. Ils possèdent donc une cohésion relativement importante due à la présence de joints de grains. Ces agglomérats ne se déforment que difficilement, ce qui inhibe le frittage. Ils sont le plus souvent formés au cours des traitements thermiques de synthèse des poudres.

Les *agrégats* sont formés de grains préfrittés. Ils sont plus petits et moins poreux que les agglomérats durs, ils sont très cohérents et donc assez néfastes au frittage.

Selon la présence d'agrégats ou d'agglomérats et/ou selon la spécificité de la mesure exigée nous utiliserons des techniques de mesures différentes.

3.3.1. Diffraction de la lumière

3.3.1.1. Principe de la technique

Lors d'une mesure de la taille des particules via la diffraction lumineuse, le faisceau de particules passe au travers d'un rayonnement lumineux monochromatique focalisé et l'angle de diffraction de la lumière est inversement proportionnel à la taille des particules.

Quand la taille des particules diminue, l'angle de diffraction augmente de manière logarithmique alors que l'intensité de la lumière diffractée diminue en accord avec le volume des particules. De manière générale, les grosses particules diffractent donc la lumière aux petits angles avec une grande intensité lumineuse alors que les petites particules diffractent aux angles plus élevés mais avec une intensité lumineuse moindre.

Le spectre de la diffraction est ensuite modélisé afin de calculer la distribution de la taille des particules. Deux modèles issus de deux théories différentes sont utilisables. La théorie la plus ancienne, celle de Fraunhofer, permettait d'obtenir en première approximation des résultats satisfaisants. Il existe cependant une théorie plus rigoureuse, basée sur les équations de champ électromagnétique de Maxwell, qui est celle de Mie. Contrairement à la théorie de Fraunhofer, celle de Mie tient compte de l'interaction de la lumière avec la matière et requiert l'indice de réfraction du composé analysé. Bien qu'il existe de nombreuses tables et méthodes afin de déterminer l'indice de réfraction d'un composé, la connaissance de cet indice représente un obstacle à l'utilisation de la théorie de Mie.

La théorie de Fraunhofer diverge de celle de Mie lors de la caractérisation de particules inférieures à 1 μm . Il est donc raisonnable d'utiliser la théorie de Fraunhofer pour caractériser les particules supérieures ou égale à 50 μm de valeur médiane de diamètre; mais la théorie de Mie, et la connaissance de l'indice de réfraction du composé, est inévitable pour caractériser des particules ayant une valeur médiane de diamètre inférieure à 50 μm .

La détermination de la taille de particules par diffraction lumineuse est probablement une des méthodes les plus simples et une des plus rapide. L'absence de calibration préalable est appréciable mais l'utilisation de la théorie de Mie afin de déterminer la distribution granulométrique d'une poudre au départ des données de diffraction lumineuse, induit quelques contraintes expérimentales.

Parmi celles-ci, nous mentionnerons notamment que (i) les particules sont (seront) supposées sphériques et (ii) la suspension de particules passant au travers du faisceau lumineux doit être relativement diluée. Ces contraintes représentent incontestablement les limitations importantes de la méthode.

Dans ce travail de recherche nous utiliserons quasi exclusivement la technique de diffraction laser pour caractériser nos poudres.

3.3.1.2. Validation de la méthode de caractérisation

Un des principaux avantages de la diffraction laser est l'absence de calibration du système.

Il convient cependant d'être certain que la mesure effectuée est correcte, reproductible et répétable. Quelques normes ([ISO 13320] [NIST 960-1]) balisent les étapes permettant d'isoler des procédures de mesure qui devraient remplir les critères de reproductibilité et de répétabilité. Ce point sera abordé abondamment dans la suite du chapitre, étant donné que l'ensemble des poudres seront caractérisés par cette technique de mesure.

3.3.1.3. Le résultat

La distribution de la taille des particules de la poudre est calculée à l'aide d'un modèle mathématique. Habituellement, la moyenne et l'écart type sont les deux principaux paramètres de position et de dispersion utilisés afin de caractériser une distribution. Cependant ces deux valeurs sont sensibles aux valeurs aberrantes et ne sont pas toujours les paramètres les plus appropriés pour caractériser une valeur centrale et la variabilité des observations, surtout si les données ne sont pas distribuées selon une loi normale.

On définit alors des paramètres de position qui ont pour but de caractériser la valeur centrale de la distribution ainsi que sa largeur et qui sont basés sur l'utilisation de percentile (ou quantile) caractérisant la distribution.

Par définition, le percentile P_α ou « quantile d'ordre α » est la valeur de l'échantillon qui laisse $\alpha\%$ des observations en dessous et $(100-\alpha)$ au dessus. En théorie, $0 \leq \alpha \leq 1$ mais on exprime habituellement le percentile en pourcent. Les grandeurs déduites des percentiles ont l'avantage d'être assez robustes car peu sensibles aux valeurs extrêmes. De plus, il s'agit de valeurs non paramétriques ; leur usage ne nécessite donc pas de supposition concernant l'allure de la distribution.

Le paramètre de position caractérisant la valeur centrale de la distribution est la valeur médiane de la distribution (d_{50}).

La largeur de la distribution est définie à l'aide du rapport :

$$span = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

Équation 4

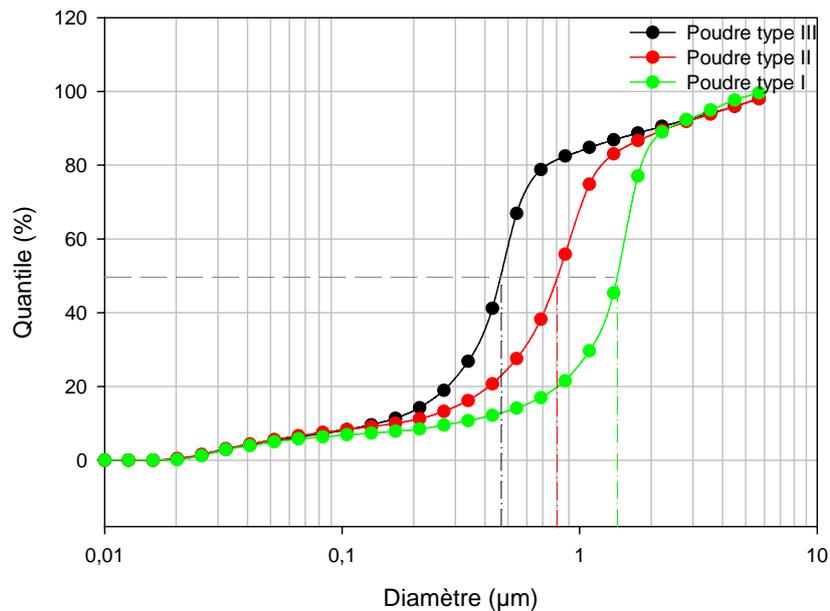
3.3.2. La porosimétrie mercure

Sous certaines conditions, la technique d'intrusion au mercure couplée à la théorie de Mayer-Stowe permet d'obtenir une distribution granulométrique d'une poudre. Mentionnons que la théorie de Mayer-Stowe [MAY65] établit une relation entre la pression de mercure exercée dans l'éprouvette de mesure et le volume intra-grain.

Les trois poudres ont été analysées en ayant recours à la technique de porosimétrie mercure.

Du point de vue méthodologique, 0.5 g de poudre ont été placés dans une éprouvette spécifique. Après avoir réalisé le vide, un volume de 350-400 mm³ de mercure est injecté dans cette éprouvette. Une montée en pression [0.01 – 2000 bars] permet au mercure de percoler entre les grains.

Le Graphe 2 représente les distributions cumulatives en fonction de la taille des particules constitutives.



Graph 2

Le Tableau 1 présenté ci-dessous indique la médiane approximative en rapport avec les distributions granulométriques de chaque type de poudre.

	poudre I	poudre II	poudre III
d50 (µm)	1.5	0.85	0.5

Tableau 1

3.3.3. Méthode Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)

Cette méthode découle des travaux de Brunauer, Emmett et Teller qui proposent une méthode de mesure de la surface spécifique par adsorption d'un gaz. L'avantage de cette technique non destructive c'est qu'elle ne modifie pas la texture de l'échantillon. De plus, l'adsorption étant un phénomène de surface, la méthode permet de déterminer l'aire de la totalité des pores ouverts accessibles aux molécules extérieures.

Cette technique est donc particulièrement indiquée pour l'étude de poudres composées d'*agglomérats durs* et/ou d'*agglomérats durs*.

En bref, pour une masse m de poudre dont l'aire totale vaut A , l'aire de la surface spécifique déterminée par la méthode BET s'écrit $A/m = A_{BET}$. Assimilons les grains à des sphères denses, et posons d_{th} la densité théorique du matériau. Le nombre de grains contenus dans la masse m correspond à $m/(4/3 \pi r^3 d_{th})$. L'aire A est égale à l'aire d'un grain multipliée par le nombre de grains soit : $A = 4 \pi r^2 m / (4/3 \pi r^3 d_{th})$. Il en résulte la valeur de l'aire spécifique (Équation 5)

$$A_{BET} = \frac{3}{r \cdot d_{th}}$$

Équation 5

Cette expression permet de déduire la valeur du rayon moyen des grains (supposés denses, sphériques et monodispersés) à partir de l'aire spécifique de la poudre.

Le Tableau 2 reprend les résultats des valeurs de caractérisations pour les 3 types de poudres suite à une analyse de type BET.

	poudre I	poudre II	poudre III
A BET (m ² /g)	4.15	5.24	8.27
r (nm)	3.9	3.7	2.9

Tableau 2

3.3.4. La méthode retenue : la diffraction lumineuse

Nous l'avons mentionné précédemment, la détermination de la taille de particules par diffraction lumineuse est probablement une des méthodes les plus simples et une des plus rapides. Néanmoins, il est nécessaire d'être extrêmement prudent lors de la détermination d'une distribution granulométrique de poudre.

Puisque l'on désire utiliser la technique de diffraction lumineuse afin de déterminer la distribution granulométrique de manière exclusive, il convient de développer une procédure de mesure adéquate, précise et stable.

4. Développement d'une procédure de mesure granulométrique des poudres – Aspects généraux

4.1. Qualité métrologique et caractéristiques d'une mesure

La qualité métrologique d'un appareil de mesure est l'ensemble des caractéristiques qui fera qu'un appareil de mesure effectuera les mesures avec la qualité correspondante à l'attente de l'utilisateur.

La qualité d'un appareil est définie habituellement par les caractéristiques suivantes :

- *L'étendue de mesurage*
C'est le domaine de variation possible de la grandeur à mesurer. Elle est définie par une valeur minimale et une valeur maximale.
- *La sensibilité*
La sensibilité est un paramètre exprimant la variation du signal de sortie d'un appareil de mesure en fonction de la variation du signal d'entrée.
Un appareil est d'autant plus sensible qu'une petite variation de la grandeur à mesurer provoquera un changement plus grand de l'appareil de mesure.
- La *précision* que l'on peut dissocier en deux concepts : - la justesse
- la fidélité

Un instrument de mesure est d'autant plus précis que les résultats de mesure qu'il indique coïncident avec la valeur vraie (par définition théorique) que l'on cherche à mesurer.

Un appareil est donc dit précis s'il est à la fois juste et fidèle.

- La justesse

L'erreur de justesse est l'erreur globale résultant de toutes les causes pour chacun des résultats de mesure pris isolément. C'est donc l'aptitude de l'appareil à donner des résultats qui ne sont pas entachés d'erreur systématique.

Dans le cas de mesures multiples, la justesse (J) correspond à l'écart entre le résultat moyen et la valeur vraie.

$$J = \bar{v} - V$$

Équation 6

\bar{v} : moyenne arithmétique d'un grand nombre de mesures
V : valeur supposée vraie

De manière générale, on peut dire qu'une méthode de mesurage est dite « juste » si son erreur systématique est nulle

- La fidélité

Par définition, la fidélité est l'aptitude d'un appareil de mesure à donner des mesures exemptes d'erreurs accidentelles.

La fidélité définit la dispersion des résultats. Si on n'effectue qu'une seule mesure, la fidélité représente la probabilité qu'elle soit représentative du résultat moyen. Ce dernier aurait été obtenu en effectuant une infinité de mesures.

En bref, une méthode de mesurage est dite « fidèle » si son erreur aléatoire est faible.

4.2. Indices de performance d'une procédure (de mesure)

On évalue habituellement la qualité d'une procédure par des concepts de répétabilité, de reproductibilité, de robustesse.

La **répétabilité** représente l'étroitesse de l'accord entre les résultats des mesures successives de la même grandeur effectuée dans les conditions suivantes : même méthode de mesure, même observateur, même instrument de mesure, même lieu, même conditions d'utilisation, répétition sur une courte durée.

La **reproductibilité** correspond à la variabilité aléatoire des résultats de plusieurs mesures d'un même échantillon, effectuées de manière espacée dans le temps, donc dans des conditions qui peuvent être expérimentalement légèrement différentes.

La **robustesse** d'une méthode analytique est intimement liée au concept de précision. Une procédure est considérée comme robuste lorsque sa réponse est faiblement perturbée par des sources de variations normales ou anormales. Une bonne procédure sera donc à la fois répétable, reproductible et robuste.

4.3. L'enseignement de la norme ISO 13320

Selon la norme ISO 13320, il existe un ensemble de paramètres expérimentaux pouvant faire varier considérablement les résultats d'une mesure granulométrique. Il est en outre probable que ces paramètres aient tendance à interagir entre eux. L'isolement d'une procédure et la validation de celle-ci est un travail difficile tant le nombre de paramètres influents est important.

La norme ISO 13320 balise les grandes étapes afin d'isoler et de valider une procédure. Nous nous en sommes inspirés pour isoler notre procédure de mesure.

4.4. Appareillage et description des paramètres expérimentaux

L'appareil utilisé pour déterminer la distribution de la taille des particules par méthode de diffraction lumineuse est de type Malvern Mastersizer 2000 couplé au module de dispersion en voie liquide Hydro 2000S.

En pratique (voir Figure 4), une suspension (mélange poudre/dispersant) est créée dans une antichambre de mesure.

L'échantillon, sous forme de suspension diluée, est entraîné dans un circuit fermé par agitation. Il passera entre deux fenêtres de la cellule de mesure durant le temps de la mesure. Cette cellule représente l'interface entre la suspension de l'échantillon et le système optique. La présence d'ultrasons avant ou pendant la mesure peut aider à la dispersion des agglomérats.

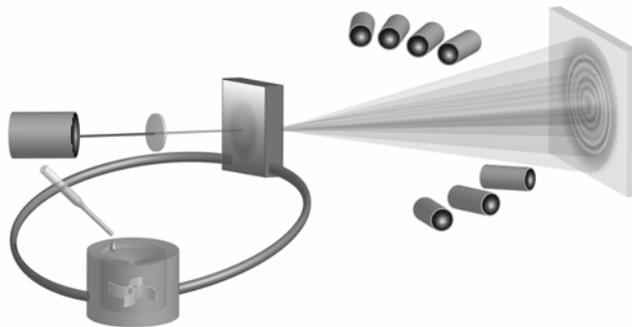


Figure 4

La norme ISO 13320 balise les paramètres expérimentaux particulièrement influents sur les résultats d'une mesure granulométrique. Parmi ceux-ci nous mentionnerons, les effets du type de dispersant, la vitesse de l'agitation, le temps de la mesure, l'effet des ultrasons.

4.4.1. L'effet du type de dispersant

Il convient d'utiliser un milieu dispersant ne réagissant pas avec le composé à analyser. De plus la suspension doit idéalement être stable et non sujette à des phénomènes de floculation. Si besoin, il est possible d'ajouter certains composés dits tensioactifs qui viendront s'adsorber à la surface d'une particule et empêcheront tout phénomène de floculation.

4.4.2. L'effet de la vitesse de l'agitation

Une vitesse d'agitation trop faible risque de faire sédimenter les particules dans l'antichambre de mesure et/ou dans le circuit tout entier.

En revanche, une vitesse d'agitation trop élevée peut occasionner l'entraînement de bulles d'air dans le système (surtout si la viscosité du dispersant est élevée). En outre, une grande vitesse d'agitation peut induire des collisions entre les particules. Ces collisions peuvent dans une certaine mesure modifier la morphologie des particules examinées (agglomération).

4.4.3. Le temps de la mesure

La suspension est donc entraînée par agitation dans un circuit fermé et passe devant un rayonnement monochromatique. Il est nécessaire que le temps d'analyse soit suffisant afin d'être certain qu'un ensemble représentatif de la dispersion soit passé devant le faisceau et soit ainsi analysé.

4.4.4. L'effet des ultrasons

La présence de forces de Van der Waals permet très souvent aux particules de poudre céramique de s'agglomérer. La norme ISO 13320 recommande donc l'utilisation d'ultrasons afin d'aider à la dispersion des éventuels agglomérats. En revanche, l'usage d'ultrasons trop puissants risque de fragmenter certaines particules fragilisées lors des étapes de broyage.

4.4.5. Paramètres de l'étude

Dans notre recherche d'une procédure de mesure fidèle et juste, nous nous proposons d'examiner plus particulièrement les paramètres suivants :

A. La puissance des ultrasons avant la mesure

Il semble incontestable que l'usage d'ultrasons sera nécessaire afin d'assister le phénomène de dispersion des particules.

B. La durée de ce temps d'application d'ultrasons avant la mesure

Nous souhaitons également étudier l'influence du temps d'application des ultrasons pour une puissance donnée.

C. La vitesse de l'agitation

La vitesse d'agitation nous paraît également comme étant un paramètre important étant donné la possibilité d'observer des phénomènes de sédimentation ou, au contraire, d'agglomération.

D. La puissance des ultrasons pendant la mesure

Quelle est l'influence de la puissance des ultrasons sur la précision et l'exactitude d'une mesure ? Peut-on être certain que les particules ne se réagglomèrent pas une fois la sonification terminée ?

E. Les autres paramètres

Les autres paramètres comme la nature du dispersant et le temps de la mesure seront fixés. Nous utiliserons l'eau (sans tensioactif) comme agent de dispersant et le temps de mesure sera fixé à 10 secondes.

4.5. Les réponses

Chaque mesure granulométrique donne comme résultat principal une distribution volumique en fonction de la taille des particules. Il est d'usage d'exprimer cette courbe sous une forme synthétique en utilisant deux valeurs :

- Le paramètre de position caractérisant la valeur centrale de la distribution (médiane – d50)
- La largeur de la distribution (span)

En fonction des différentes conditions de mesures (combinaisons entre les paramètres expérimentaux), nous nous attendons à enregistrer des résultats parfois fort différents.

4.5.1. Evaluation de la fidélité

Concrètement, pour chaque condition de mesure i ($i=1, \dots, N$) (combinaisons entre les paramètres expérimentaux), nous enregistrerons – au cours du temps – M ($j=1, \dots, M$) distributions granulométriques. Nous ne retiendrons par la suite que la moyenne de ces M distributions.

A chaque condition de mesure i , pour les deux réponses d'intérêts (d50 & span), correspondent une valeur moyenne ($\overline{d50}_i$ & \overline{span}_i) - p expl, $\overline{d50}_i = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M d50_{ij}$ - et

des coefficients de variation ($CV(d50_i)$ & $CV(span_i)$) qui évalueront la dispersion de la valeur au cours du temps de l'analyse.

Rappelons que le coefficient de variation est également connu sous l'appellation de déviation standard relative et est défini comme le rapport entre la déviation standard d'une distribution (écart-type) et sa valeur moyenne.

4.5.2. Evaluation de la justesse – Utilisation de la fonction perte

Nous l'avons mentionné, la justesse d'une mesure se mesure par l'écart du résultat par rapport à la valeur suggérée vraie de la quantité mesurée.

Si nous connaissons de manière certaine la valeur de référence de la médiane et du span de la distribution étudiée, nous pouvons définir, pour chaque condition de mesure i , une fonction perte qui tiendra compte du manque de justesse de la mesure entre la valeur moyenne mesurée et la valeur de la référence supposée vraie.

Nous utiliserons donc les deux fonctions pertes suivantes :

$$P_i(d50) = \left| \overline{d50}_i - R(d50) \right|$$

Équation 7

$$P_i(span) = \left| \overline{span}_i - R(span) \right|$$

Équation 8

4.5.3. Les quatre réponses

A chaque condition de mesure i (combinaisons entre les paramètres expérimentaux) correspondra quatre réponses.

Deux réponses permettront d'apprécier la fidélité de la mesure en fonction des conditions de mesures pour les deux grandeurs clés :

Le coefficient de variation des j valeurs médianes : $CV(d50_j)$

Le coefficient de variation des j valeurs des spans : $CV(span_j)$

Deux réponses permettront d'évaluer la justesse de la mesure en fonction des conditions de mesures pour les deux grandeurs clés :

La fonction perte de la valeur médiane, défini par l'Équation 7

La fonction perte de la valeur span, défini par l'Équation 8

4.5.4. Les valeurs de références

Nous utiliserons des fonctions de type 'perte' afin d'évaluer l'exactitude d'une mesure en fonction des conditions expérimentales.

La connaissance de valeurs de référence [R(d50) & R(span)] est alors indispensable.

La technique d'intrusion de mercure couplée à la théorie de Mayer-Stowe nous a permis d'obtenir des valeurs que nous considérerons comme des valeurs de référence (cible) pour les 3 types de poudres (voir Tableau 1 point 3.3.2).

4.6. L'enjeu

L'enjeu est d'isoler une procédure de mesure qui minimisera les deux coefficients de variations ainsi que les deux fonctions pertes.

Nous sommes face à un problème multiparamétrique nécessitant le traitement de plusieurs réponses.

La méthode de planification expérimentale semble donc idéale afin d'isoler une procédure de mesure précise, exacte et robuste.

5. Développement d'une procédure de mesure granulométrique des poudres – Aspects pratiques

Dans ce travail de synthèse, nous ne présenterons que l'aspect pratique ayant trait à la détermination d'une procédure de mesure granulométrique de la poudre de type III (dont la valeur médiane est estimée à $d50 = 0.5 \mu\text{m}$ par la méthode de porosimétrie mercure).

Nous utiliserons à cette fin les techniques de planification expérimentale.

5.1. Planification expérimentale

5.1.1. Type de plan choisi

Compte tenu du nombre de paramètres expérimentaux à ajuster ($k = 4$ paramètres) et de l'ordre du modèle que l'on souhaite ajusté (ordre 2), le plan sélectionné sera de type composite centré.

Il est composé de :

16 essais issus d'un plan factoriel complet ($2^k = 2^4 = 16$)

8 essais en étoile ($\alpha=1$) sur les 4 axes expérimentaux ($2k = 2.4 = 8$)

3 essais au centre du domaine permettant de calculer la variance expérimentale.

Soit un total de 27 essais.

L'arrangement quasi orthogonal des expériences permettra l'estimation presque indépendante des paramètres au travers du modèle de régression.

Le Tableau 3 ci-dessous reprend les 4 paramètres expérimentaux étudiés ainsi que les 4 réponses qui seront enregistrées pour chaque essai.

Paramètres	Abbréviation	Unité	Type de variable	Zone d'exploration
Puissance des ultrasons avant mesure	USA	%	Quantitative	10 - 100
Durée des ultrasons avant mesure	USD	min.	Quantitative	0 - 6
Vitesse d'agitation	VTS	tour/min.	Quantitative	1000 - 3000
Puissance des ultrasons pendant mesure	USM	%	Quantitative	0 - 100
Réponses				
Coefficient variation médianes	CVm	μm	Quantitative	0 - ∞
Coefficient variation spans	CVs	-	Quantitative	0 - ∞
Fonction perte médianes	FPm	μm	Quantitative	0 - ∞
Fonction perte spans	FPs	-	Quantitative	0 - ∞

Tableau 3

Un tableau reprenant les points d'essais ainsi que les réponses enregistrées est présenté dans l'annexe de ce chapitre (annexe 1).

5.1.2. Mode opératoire

0.1 gramme de poudre, issu d'un même batch, est mis en suspension dans 10 ml d'eau déionisée. Cette suspension est ensuite injectée dans l'antichambre de mesure et les paramètres expérimentaux sont ajustés conformément à l'essai à réaliser. M=7 mesures sont réalisées par essai, elles permettront d'évaluer la fidélité de la mesure (détermination des coefficients de variation-voir point 4.5.1).

5.1.3. Première modélisation

Une étape de modélisation est nécessaire afin d'exprimer l'évolution des réponses sélectionnées en fonction des paramètres expérimentaux étudiés.

Les modèles de type MLR (Multiple Linear Regression) ou de type PLS (Partial Least Squares) sont les plus souvent utilisés dans ce but.

Malheureusement, ni la régression MLR, ni la régression PLS n'ont permis d'isoler un modèle répondant aux critères d'acceptation d'un modèle : les coefficients de régression et de prédiction (respectivement R^2 & Q^2) étaient peu élevés (<90%) et les résidus du modèle n'étaient pas distribués de manière homogène. De plus, l'inférence statistique sur les paramètres ne semblait pas détecter de paramètres réellement influents sur les réponses enregistrées.

Nous avons ensuite souhaité détecter si nos données expérimentales ne présentaient pas de valeurs extrêmes ; ce qui pourrait expliquer la difficulté de modéliser le comportement des réponses en fonction des paramètres expérimentaux.

Un test non paramétrique sur les rangs a permis d'identifier la présence de nombreux outliers dans nos séries de données. A été considéré comme outlier, toutes valeurs n'étant pas comprises dans l'intervalle défini par la relation :

$$X_{OUT} \notin [Q_{25} - 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25}), Q_{75} + 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25})]$$

Équation 9

dans laquelle, la valeur Q_α correspond au quantile d'ordre α .

Les outliers détectés dans nos séries de données ont été marqués à l'aide d'un astérisque dans le tableau récapitulatif présenté dans l'annexe 1. D'un point de vue expérimental, ces valeurs correspondent vraisemblablement à des aberrations de type expérimentales.

Les essais présentant un ou plusieurs outlier(s) ont été supprimé(s) en vue d'une seconde tentative de modélisation.

5.1.4. Seconde modélisation

Bien que l'amputation de certains essais nuise considérablement aux propriétés statistiques de notre plan (perte des propriétés d'orthogonalité), nous avons procédé à une seconde tentative de modélisation. Même si les coefficients de validation du modèle étaient un peu plus élevés, nous ne pouvons pas considérer comme pleinement satisfaisants les modèles isolés.

5.1.5. Les résultats de la planification expérimentale

Les résultats de cette planification expérimentale sont décevants. L'élimination d'outlier n'apporte pas de grandes améliorations. L'architecture du plan peut être une cause de l'échec de cette étude. Un plan de type Box Benken aurait-il fourni de meilleurs résultats ? On pourrait éventuellement l'envisager.

En effet, la faiblesse du plan composite choisi est qu'il a disposé, dû à son appartenance à la famille des plans factoriels, un grand nombre de points supports (16) aux extrémités du domaine d'exploration. Si cette architecture est souvent utilisée pour mettre en exergue l'influence de certains paramètres sur une ou

plusieurs réponses, les conditions dites extrêmes peuvent parfois donner des résultats aberrants.

Les plans de type Box Benken permettent également d'estimer des modèles d'ordre 2 à un coût expérimental relativement réduit.

Contrairement aux plans issus de la famille des plans factoriels, les plans de Box Behken disposent les points supports sur les milieux des arêtes et non plus aux sommets du domaine expérimental. Les conditions dites extrêmes ne sont donc plus présentes et la présence de résultats aberrants devrait être moins évidente.

Ci-dessous (Figure 5) est représenté le plan composite centré que nous avons utilisé pour effectuer notre tentative de modélisation. Nous pouvons y voir que les essais sont situés aux extrémités du domaine expérimental. Cette situation, même si elle est séduisante en planification expérimentale peut parfois générer des essais/conditions expérimentales extrêmes qui auront comme réponses des valeurs aberrantes.

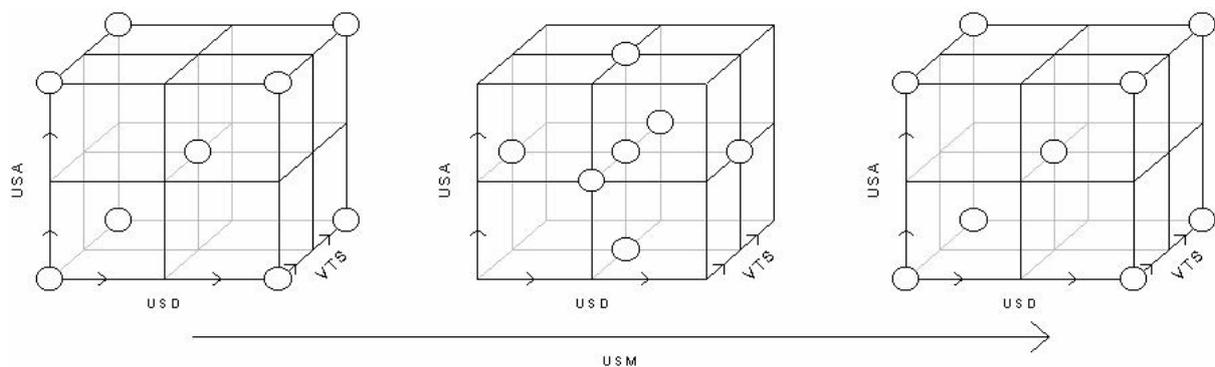


Figure 5

Le plan de Box-Benhken (Figure 6) génère d'autres essais qui ne sont plus majoritairement situés aux extrémités du domaine expérimental. Cette situation devrait minimiser la présence de réponses caractérisées par des valeurs dites extrêmes.

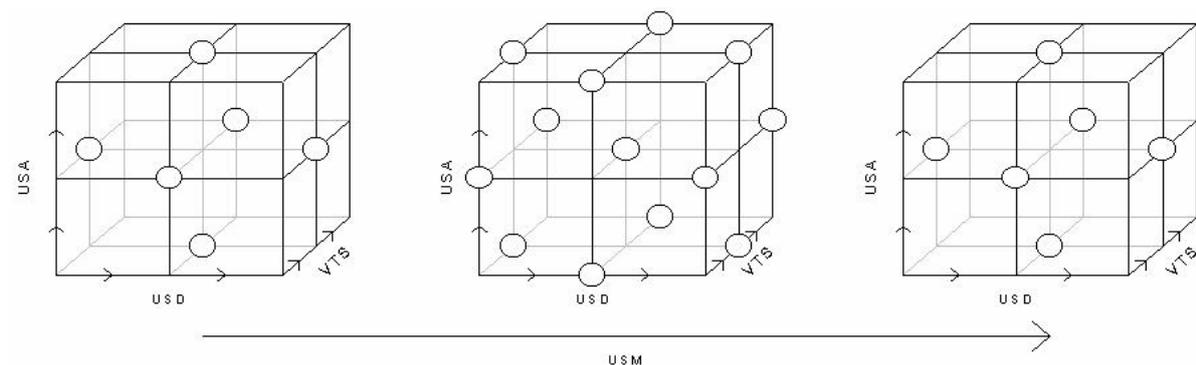


Figure 6

Malheureusement nous n'avons pas essayé de modéliser notre procédé sur base d'un plan de Box-Behnken.

Nous avons préféré privilégier l'utilisation d'une autre technique statistique devant nous fournir des informations plus qualitatives sur notre procédé : l'analyse en composante principale.

5.2. Analyse en composante principale

La planification expérimentale et les deux types de régressions utilisées (MLR & PLS), ne nous a pas permis d'isoler des modèles pleinement satisfaisants pour décrire l'évolution de notre procédé en fonction des quatre paramètres expérimentaux sélectionnés.

L'analyse en composante principale (voir appendice statistique) pourrait-elle nous aider dans cette voie ?

La combinaison linéaire des différentes variables étudiées en composantes principales permet le plus souvent de réduire la dimensionnalité du problème et permet, la plupart du temps, de mettre en évidence les corrélations existantes entre les différentes variables.

Imaginons à présent un ensemble de variables composé à la fois des 4 paramètres expérimentaux et des 4 réponses enregistrées. Si, tout en réduisant la dimensionnalité du problème, nous parvenons à établir certaines corrélations entre les 4 paramètres et les 4 réponses enregistrées, il nous sera possible de proposer, de manière qualitative, une procédure de mesure.

Nous allons donc utiliser cette technique d'investigation.

5.2.1. Données utilisées pour l'analyse en composantes principales

Bien que la communauté des statisticiens ne soit pas d'accord sur la question, nous avons considéré que les données recueillies dans le cadre de la planification expérimentale ne pourront pas être analysées par des techniques d'analyse en composante principale. L'argument avancé est le suivant : le choix d'un plan de type (composite) factoriel nous a imposé de disposer nos essais expérimentaux de manière homogène selon les 4 axes paramétriques (4 paramètres expérimentaux). Cet état pourrait selon certains experts perturber l'analyse en composante principale, il serait donc indispensable de générer une autre série de mesure.

Le domaine d'exploration sera le même que celui ayant trait à la planification expérimentale ; les réponses enregistrées aussi. Nous utiliserons en outre rigoureusement le même mode opératoire pour réaliser nos essais.

35 essais expérimentaux ont été générés de manière aléatoire en utilisant 4 fonctions de distribution de type discrète.

A nouveau, la présence d'outlier a été détectée à l'aide d'un test non paramétrique sur les rangs. Les outliers détectés dans nos séries de données ont été marqués à l'aide d'un astérisque dans le tableau de l'annexe 2. Une fois encore, d'un point de vue expérimental, ces valeurs correspondent à des aberrations.

Les essais présentant un ou plusieurs outlier(s) ont été supprimé(s) de manière à ne pas interférer avec l'analyse. Suite à cette suppression, seuls 27 essais seront disponibles pour l'analyse en composante principale.

5.2.2. Résultats de l'analyse en composantes principales

Le Tableau 4 présente les valeurs propres associées à chaque composante principale.

Valeur numéro	Valeur propre	% total variance	Cumul valeur propre	% cumul
1	2.8676	35.84	2.8676	35.84
2	1.9637	24.55	4.8313	60.39
3	1.2695	15.87	6.1007	76.26
4	0.7442	9.30	6.8450	85.56
5	0.6447	8.06	7.4897	93.62
6	0.2854	3.57	7.7751	97.19
7	0.1808	2.26	7.9558	99.45
8	0.0442	0.55	8.0000	100.00

Tableau 4

Il convient ensuite de repérer sur quelle(s) composante(s) principale(s) est(sont) le mieux représenté(es) les variables.

	Comp. 1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. 8
USA	-0.4939	0.2155	-0.6890	0.1094	0.4230	-0.0981	0.1853	-0.0002
VTs	-0.2704	-0.4438	0.5631	-0.3964	0.5041	-0.0057	0.0324	-0.0242
USD	-0.0997	0.5467	0.6692	0.4300	0.0438	-0.2029	0.1214	0.0252
USM	-0.7825	-0.1420	0.0316	-0.3805	-0.4132	-0.1251	0.1779	0.0617
FPm	0.8980	-0.3667	-0.0782	-0.0190	0.1358	-0.0842	0.0370	0.1606
CVm	-0.5654	-0.6884	-0.0935	0.2545	-0.0002	-0.2997	-0.2077	0.0009
FPs	0.8688	-0.3543	-0.0668	-0.0640	-0.1269	-0.2373	0.1590	-0.1154
CVs	-0.2176	-0.8170	0.0975	0.4199	-0.0668	0.2564	0.1710	-0.0036

Tableau 5

Comme l'indique le Tableau 5, les quatre réponses enregistrées (FPm, CVm, FPs, CVs) sont particulièrement bien représentées sur les 2 premières composantes.

La projection des 8 variables (les 4 paramètres et les 4 réponses) sur un plan factoriel défini par les deux premières composantes principales semble donc être un expédient commode si l'on veut déterminer quels paramètres expérimentaux influencent significativement nos 4 réponses.

Notons que les deux premières composantes principales expliquent à elles deux 60 % de la variation totale. Ceci peut paraître peu élevé, mais n'oublions pas que nous cherchons avant tout à comprendre l'évolution des 4 réponses en fonction des 4 paramètres expérimentaux. Or les 4 réponses sont particulièrement bien représentées sur ces deux premières composantes ; nous nous satisferons donc de ces deux composantes pour évaluer les corrélations existantes entre l'évolution des réponses et les paramètres expérimentaux.

La Figure 7 présentant la projection des 8 variables sur le plan factoriel défini par les deux premières composantes principales est riche d'enseignement.

- L'usage d'ultrasons avant la mesure (USA) permettrait de minimiser les fonctions pertes (FPm & FPs).

- Une longue durée de sonification avant la mesure (USA) permettrait de réduire les coefficients de variation de la mesure (CVm & CVs).
- Une vitesse d'agitation élevée aurait tendance à augmenter les coefficients de variation.
- L'usage des ultrasons pendant la mesure (USM) semble être favorable à une minimisation des fonctions pertes mais une augmentation des coefficients de variation.

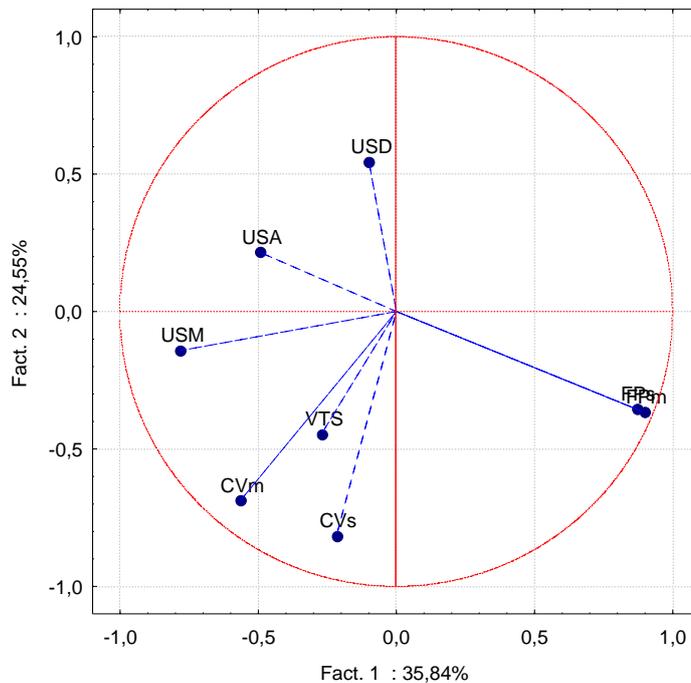


Figure 7

La Figure 7 est riche d'enseignements... On peut en déduire que les quatre réponses sont bien représentées sur les deux premiers axes factoriels ; en revanche il n'en est pas de même pour les quatre variables expérimentales. On peut donc en conclure que les effets des quatre paramètres expérimentaux induisent une variation complexe des quatre réponses mesurées.

5.2.3. Les conclusions de l'analyse en composantes principales

Les méthodes quantitatives utilisées précédemment ne nous ont pas données entière satisfaction. L'analyse en composante principale, bien qu'elle ne soit pas la méthode la plus riche en enseignement, nous a permis d'obtenir des informations qualitatives intéressantes sur l'évolution des réponses en fonction des paramètres expérimentaux.

Ces informations nous aideront à proposer une procédure de mesure qui devrait nous permettre de mesurer la distribution de la taille de nos particules de manière précise.

5.3. La procédure de mesure granulométrique – poudre de type III

Suite aux résultats qualitatifs obtenus grâce à l'analyse en composantes principales, nous proposerons la procédure suivante :

Une suspension composée de 0.1 g de poudre dans 10 ml d'eau est injectée dans l'antichambre de mesure jusqu'à un taux d'obscurité de 6%. La *vitesse de l'agitation* (VTS) est fixée à 2800 tours/min. La puissance des *ultrasons avant analyse* est de 50% (USA). Au lieu d'ajuster le paramètre *durée des ultrasons avant la mesure* (USD), il est plus intéressant d'évaluer la valeur de l'obscurité de la lumière. En effet, cette valeur d'obscurité est intimement corrélée avec le paramètre USD.

Une valeur d'obscurité diminuant avec le temps laisse entrevoir une possible dissolution et/ou une agglomération du matériau à analyser. A contrario, une augmentation de l'obscurité est synonyme de dispersion/dé-agglomération de l'échantillon.

Quand la suspension est totalement dispersée (la valeur de l'obscurité n'augmente plus avec le temps), la puissance des ultrasons est réduite à 10% (*ultrasons pendant la mesure* (USM)) et on procède à la mesure. Sept mesures sont effectuées sur une même injection afin de s'assurer de la précision de celles-ci.

Ce protocole de mesure sera commun aux trois types de poudre.

5.4. La granulométrie des trois types de poudres déterminée par la méthode de diffraction laser

La procédure de mesure isolée a été utilisée pour déterminer la granulométrie des trois types de poudre. Le Tableau 6 présente la valeur médiane et la largeur (span) de la distribution granulométrique pour les trois types de poudre analysée par diffraction lumineuse :

	poudre I	poudre II	poudre III
d50 (µm)	1.6	1.1	0.6
span	1.6	1.3	1.9

Tableau 6

A l'avenir, toutes les poudres utilisées dans cette étude seront caractérisées par la technique de diffraction laser ; Nous utiliserons donc trois poudres dont la granulométrie est différente et caractérisée par trois valeurs médianes (1.6 µm, 1.1 µm, 0.6 µm).

6. Contrôle statistique et évaluation de la procédure isolée

Une procédure de mesure a donc été isolée. Suite à notre travail de mise au point, nous avons isolé une procédure donnant des résultats précis ; ainsi pour la poudre de type III, la procédure isolée est caractérisée par des coefficients de variation caractérisant la fidélité, $CV(d50) \sim 0.04$, $CV(span) \sim 0.007$ et des biais, caractérisant la justesse $P(d50) \sim 0.05 \mu m$, $P(span) \sim 0.002 \mu m$. Nous souhaitons à présent déterminer si notre procédé de mesure est statistiquement contrôlé ou non ; nous aurons donc recours à l'utilisation de cartes de contrôle. Les théories sous-jacentes à l'utilisation de cartes de contrôle sont présentées dans l'appendice statistique.

Cette étape de validation a également été effectuée pour les trois types de poudre. Cependant, par souci de clarté, nous ne présenterons en détail que les résultats ayant trait à la validation de la méthode pour la poudre de type III ($d50 \approx 0.6 \mu m$).

6.1. Contrôle du procédé de mesure de la poudre de type III

6.1.1. Méthodologie

Soit un même batch de poudre, caractérisé par une distribution granulométrique centrée sur $0.6 \mu m$ ($d50$). $0.1 g$ de cette poudre a été mis en suspension et agité pendant $2 h$ dans $10 ml$ d'eau déionisée.

Des prélèvements hors de cette suspension unique ont permis d'effectuer l'analyse de la distribution granulométrique selon la procédure décrite au point 5.3.

7 mesures ont été effectuées par prélèvement ; le résultat retenu pour cette analyse sera basé sur la distribution moyenne de ces 7 mesures.

Nous répéterons l'analyse une vingt cinq fois. Entre chaque analyse, l'appareil est nettoyé abondamment avec de l'eau.

Le schéma présenté ci-dessous illustre la méthodologie :

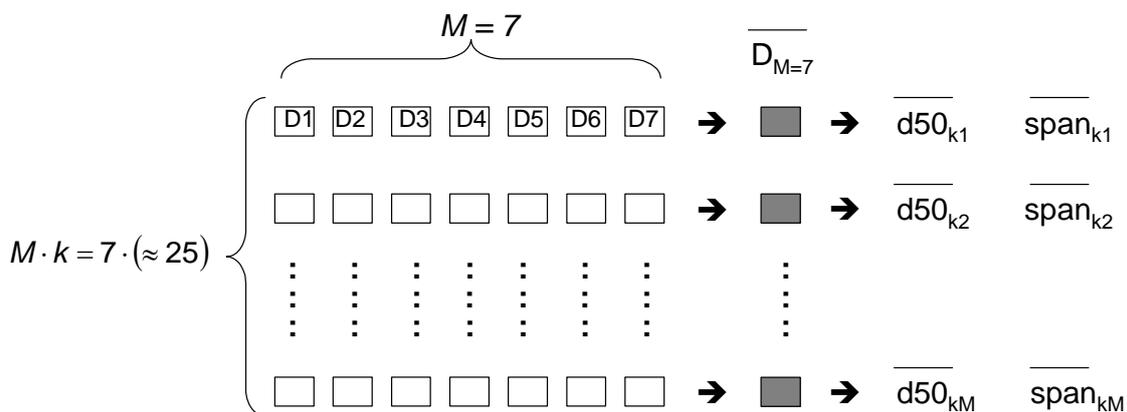


Figure 8

Le tableau présent dans l'annexe 3 de ce chapitre présente les 2 valeurs moyennes enregistrées pour chaque analyse $\overline{d50}$ & \overline{span} .

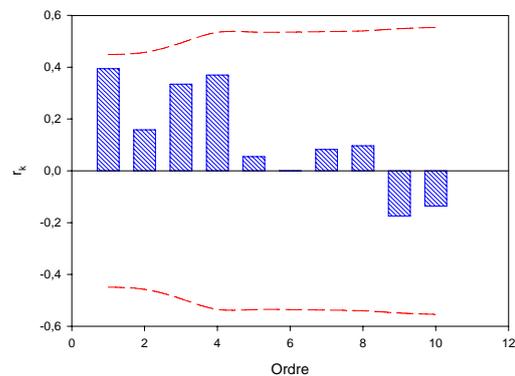
Il est maintenant possible de suivre l'évolution des ($k \approx 25$) valeurs médianes et de spans au cours des différentes injections. Grâce à la théorie des cartes de contrôle, il sera en outre possible d'évaluer si notre procédé de mesure est maîtrisé ou non et la répétabilité de la procédure pourra être évaluée.

6.1.2. Vérification des hypothèses

6.1.2.1. Conditions d'indépendance entre les sous-groupes – test d'autocorrélation

Une hypothèse fondamentale dans l'application des cartes de contrôle classiques est l'indépendance entre les observations successives.

On a alors recours à un autocorrélogramme qui relate la dépendance entre une variable et son passé (ordre k) plus ou moins lointain. Pour tester si une série est autocorrélée ou non, on ajoute sur l'autocorrélogramme un intervalle de confiance autour de 0 [MAR89]. Des valeurs d'autocorrélation comprises dans l'intervalle de confiance plaident en faveur d'une absence d'autocorrélation entre les données.



Graph 3

Le graphe 3 ci-dessus correspond à l'autocorrélogramme ayant trait aux valeurs médianes moyennes $\overline{d50_{k1}}, \overline{d50_{k2}}, \dots, \overline{d50_{kN}}$. Dans ce cas, les données ne semblent pas autocorrélées. La condition d'indépendance entre les sous-groupes est donc respectée.

Il en est de même pour les données relatives aux valeurs de span.

6.1.2.2. Condition de normalité

A. La statistique d'Anderson Darling

Il reste maintenant à vérifier que les 26 valeurs moyennes (des médianes et des spans) sont bien distribuées selon une loi de type normale.

Nous utiliserons dans ce but le test d'Anderson Darling (voir appendice statistique).

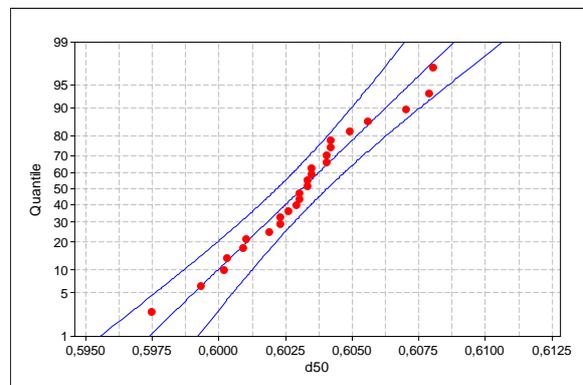
	d50 moyen	span moyen
Moyenne	0.6031	1.888
Ecart-type	0.002459	0.006817
Coefficient AD	0.384	0.176
p-valeur	0.369	0.914

Tableau 7

Les deux p-valeurs respectives associées au test d'Anderson-Darling pour les deux distributions indiquent que celles-ci peuvent être considérées comme étant distribuées selon une loi normale.

B. La courbe de probabilité théorique

Hormis les p-valeurs associées au test d' Anderson Darling, on peut évaluer graphiquement si la distribution suit une loi de type normale à l'aide d'une courbe de probabilité. Si l'ensemble des points relatifs à la distribution testée est compris dans l'intervalle de confiance défini autour de la droite théorique, nous pouvons affirmer qu'ils sont distribués selon cette tendance théorique.



Graph 4

Le Graphe 4 ci-contre correspond au graphe *quantile-quantile* ayant trait aux valeurs $\overline{d50}_{k1}, \overline{d50}_{k2}, \dots, \overline{d50}_{kN}$ médianes moyennes

Il semble que cet ensemble de valeurs est distribué selon une loi de type normale. La condition de normalité est donc remplie pour les données relatives aux valeurs moyennes des médianes et de spans (qui n'est pas représenté pour des raisons de clarté).

6.1.3. L'usage de carte de contrôle.

Les deux conditions essentielles étant remplies, nous pouvons avoir recours à l'usage de cartes de contrôle afin d'évaluer si notre procédé de mesure peut être considéré comme maîtrisé.

Nous utiliserons dans un premier temps la carte de contrôle de type X-MR(2) qui est une carte, facile à mettre en œuvre, intuitive mais peu réactionnelle (en effet, ce type de carte détecte parfois fort tard une déviation plus ou moins importante).

Par la suite, nous aurons recours aux cartes de type EWMA, qui sont plus sensibles et mieux adaptées pour détecter les petites dérives.

6.1.3.1. La carte de contrôle X – MR(2)

Dans un premier temps, nous utiliserons donc une carte de type X – MR(2) qui est une carte de contrôle double sur laquelle sont représentées les valeurs individuelles – carte X (permettant de suivre la valeur moyenne du procédé), et les étendues mobiles entre observations – carte MR(2) (permettant de contrôler la variabilité du procédé). Cette carte fait partie de la famille de carte de Shewart.

Soit X_i , la valeur d'une caractéristique mesurée sur un échantillon de taille 1 au temps i , la carte X – MR(2) représentera les points suivants :

Pour la carte X : X_i

Pour la carte MR(2)_i : $MR(2)_i = |X_i - X_{i-1}|$.

6.1.3.1.1 Limites de contrôle pour la carte X – MR(2)

La littérature spécialisée fournit les limites de contrôle suivantes [MON00] :

Pour la carte des valeurs individuelles X_i et $k = 3$:

$$UCL = \bar{X} + 2.66 \cdot \overline{MR(2)}$$

$$CL = \bar{X}$$

$$LCL = \bar{X} - 2.66 \cdot \overline{MR(2)}$$

Équations 10

Pour la carte des étendues MR(2)_i :

$$UCL = 3.267 \cdot \overline{MR(2)}$$

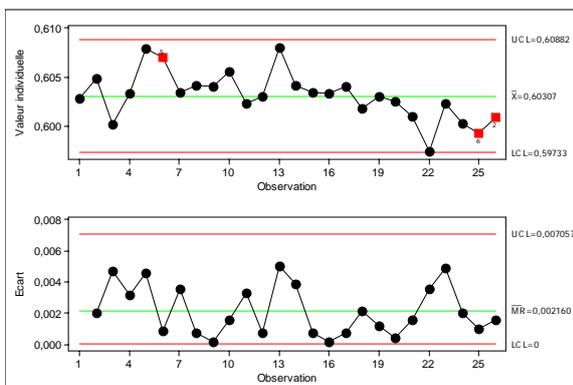
$$CL = \overline{MR(2)}$$

$$LCL = 0$$

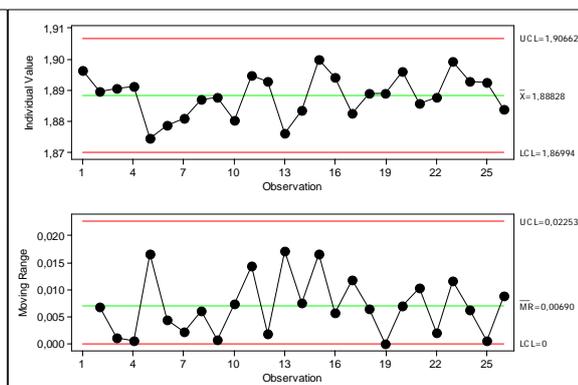
Équations 11

6.1.3.1.2. Analyse de la carte de contrôle X – MR(2)

Carte X –MR(2) : d50 & span (Graphe 5 et Graphe 6)



Graphe 5



Graphe 6

A première vue, on pourrait être tenté de croire que le procédé est sous contrôle. En effet, toutes les caractéristiques sont comprises à l'intérieur des limites de contrôles. Cependant une simple inspection visuelle de la carte $X-MR(2)$ $d50$ laisse entrevoir une tendance « baissière » au cours du temps.

En effet, les « *Western Electric Rules* » [ADA99] appliquées à la carte de contrôle $X-MR(2)$ $d50$ nous indiquent que 3 points sont atypiques sur cette carte :

- Le point **6** ; identifié par le test n°5 – 2 points sur 3 sont au-delà de 2σ par rapport à la ligne centrale.
- Les points **25 & 26** ; identifiés par le test n°6 – 4 points sur 5 sont au-delà de 1σ par rapport à la ligne centrale.
- Le point **26** ; identifié par le test n°2 – 9 points d'un même côté de la ligne centrale.

Le procédé ne serait-il pas aussi maîtrisé qu'attendu ?

Nous utiliserons d'autres cartes de contrôle (EWMA) pour en être plus ou moins persuadé.

6.1.3.1.3. Critique de la carte X – MR(2)

La principale critique pouvant être formulée à l'encontre de la carte de type X – MR(2) se situe au niveau de sa réactivité à déceler de petites dérives de la moyenne de la caractéristique étudiée (44 échantillons sont nécessaire avant de détecter une dérive de 1 sigma de la moyenne ; 6 échantillons avant de détecter une dérive de 2 sigma et 2 échantillons avant de détecter une dérive de 3 sigma).

Même s'il existe des règles de détection de points atypiques (*Western Electric Rules*) visant à améliorer la sensibilité des cartes de contrôle sur individus, ceci est particulièrement ennuyeux lorsqu'on ne dispose que de 26 points d'échantillons.

Heureusement, il existe d'autres cartes de contrôle qui prennent en compte l'historique des mesures antérieures. Citons à ce titre la carte EWMA (Exponentially Weighted Moving Average).

6.1.3.2. La carte de contrôle EWMA

6.1.3.2.1 La statistique EWMA

La carte classique de Shewart n'a pas de mémoire ; ceci explique sa faible réactivité face aux petites dérives du procédé.

La statistique EWMA Z_i à l'instant i est une somme pondérée de toutes les observations précédentes X_i, X_{i-1}, \dots qui donne un poids décroissant aux données en fonction de leur âge. Elle est définie pour les valeurs individuelles par la relation :

$$Z_i = \lambda \cdot X_i + (1 - \lambda) \cdot Z_{i-1}$$

Équation 12

Le paramètre λ compris entre 0 et 1 permet la modulation de la mémoire de la statistique Z.

La carte EWMA est particulièrement employée lorsque on recherche à évaluer si le procédé contrôlé présente de petites dérives ou non.

6.1.3.2.2. Limites de contrôle pour la carte EWMA

La littérature spécialisée indique de placer les limites aux valeurs suivantes :

$$UCL = \mu_0 + k\sigma\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}}$$

$$CL = \mu_0$$

$$LCL = \mu_0 - k\sigma\sqrt{\frac{\lambda}{2-\lambda}}$$

Équation 13

Les deux paramètres k et λ sont à fixer en fonction de la dérive éventuelle à mettre en évidence.

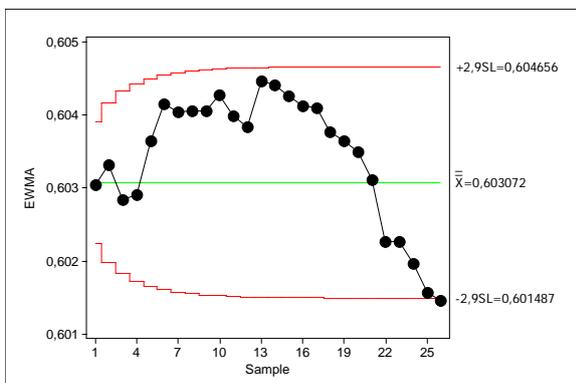
Note technique : Les deux paramètres sont déterminés sur base de la minimisation des $ARL(0) = 500$.

Nous utiliserons pour

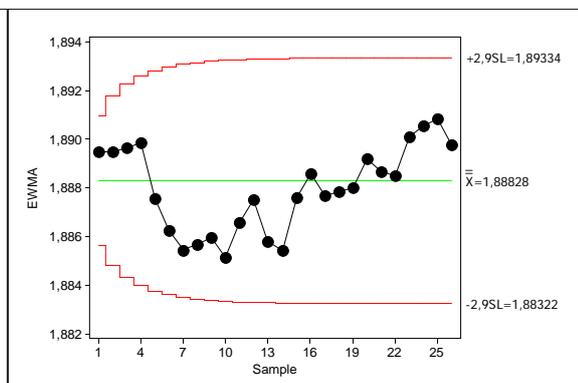
- détecter une dérive de 1σ : $\lambda = 0.15$; $k = 2.907$
10 échantillons seront nécessaires afin de détecter une dérive de l'ordre de 1 sigma (contre 44 pour la carte X – MR(2)).
- détecter une dérive de 2σ : $\lambda = 0.37$; $k = 3.047$
4 échantillons seront nécessaires afin de détecter une dérive de l'ordre de 2 sigma (contre 6 pour la carte X – MR(2)).

6.1.3.2.3. Analyse de la carte de contrôle EWMA

Carte de contrôle pour dérive de 1σ - $d50$ & $span$ (Graphe 7 et Graphe 8)



Graphe 7

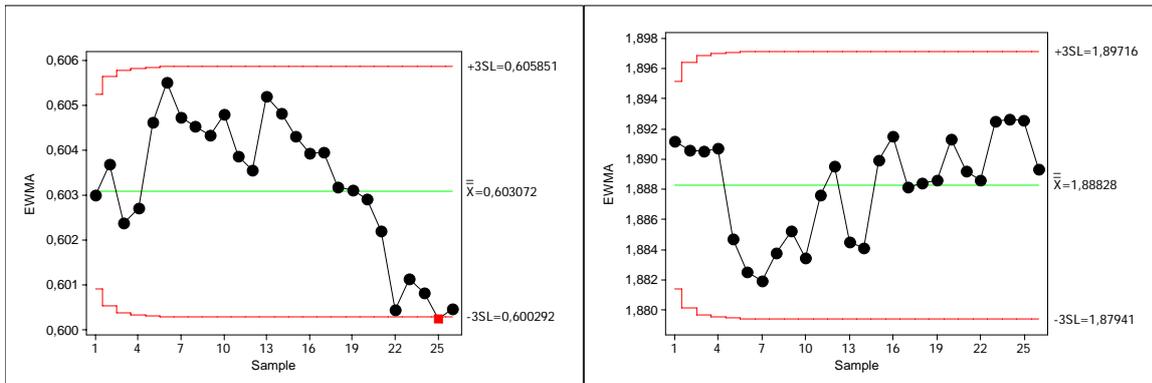


Graphe 8

Nous ne remarquons aucun point au-delà des limites de contrôle. Ceci n'est pas vraiment surprenant compte tenu du nombre nécessaire d'échantillons (10) avant de détecter une dérive du procédé de l'ordre de 1 sigma.

Cependant, nous observons encore une fois cette tendance décroissante sur la carte EWMA dédiée à l'évolution de la valeur médiane.

Carte de contrôle pour dérive de 2σ - $d50$ & $span$ (Graphe 9 et Graphe 10)



Graphe 9

Graphe 10

Cette fois, un point hors des limites de contrôle a été détecté (le 25^e points) sur la carte de contrôle de la médiane. A nouveau, nous observons une tendance décroissante sur la carte des médianes et une tendance contraire pour la carte des spans.

6.1.4. Conclusions

A priori, il semblait que le procédé soit relativement sous contrôle (hormis la présence de points atypiques). L'usage de carte EWMA nous renseigne sur la présence d'une tendance évoluant au cours du temps. Les cartes de contrôle détectent finalement que le procédé n'est pas contrôlé statistiquement.

Que faut-il en penser ?

La distribution relative aux valeurs médianes est caractérisée par une valeur moyenne de 0.603 et par un écart-type de valeur 0.002 ; le coefficient de variation standard est donc de 0.33 %. Similairement, pour la distribution des valeurs des spans (caractérisés par une moyenne de 1.888 et par un écart-type de 0.007), le coefficient de variation standard vaut 0.37 %. Ces valeurs sont tout à fait acceptables pour déclarer notre procédé comme valable selon la norme ISO 13320.

On peut supposer que nos variations entre mesures sont du même ordre de grandeur que la limite de résolution de l'appareil. Il n'en demeure pas moins inquiétant qu'une tendance apparaît au cours du temps. Cette tendance remet en question la validité du procédé de mesure ou l'appareil de mesure lui-même.

Néanmoins, nous utiliserons par la suite ce procédé de mesure pour quantifier nos poudres.

6.2. Les autres procédures de mesure granulométrique – poudre $d_{50} = 1.1 \mu\text{m}$ & $1.6 \mu\text{m}$

Nous utiliserons exactement la même procédure que celle développée au point 7 pour caractériser nos poudres de type I et de type II ($d_{50} = 1.6 \mu\text{m}$; $d_{50} = 1.1 \mu\text{m}$ respectivement).

A nouveau, nous avons réalisé un contrôle statistique de la stabilité pour chaque procédure. Par souci de clarté et afin d'éviter toute redondance, nous ne présenterons pas les cartes de contrôle relatives à ces deux procédés qui étaient un peu plus difficiles à analyser.

Mentionnons juste que les données n'étaient pas toujours distribuées selon un mode normal. Selon les cas, nous avons eu recours à la transformation de Johnson afin de disposer de données normalisées.

L'autocorrélation était également présente pour une série de données. Le cas échéant, nous avons ajusté un modèle dynamique de type ARIMA aux données et avons suivi l'évolution de l'erreur de prédiction du modèle plutôt que la variable de départ.

Les tendances observées lors de l'étude du procédé relatif à la poudre III ($d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$) ont également été observées pour les deux autres types de poudres.

7. Le procédé de broyage

Nous l'avons mentionné de nombreuses fois, l'influence de la granulométrie de la poudre est un paramètre expérimental que l'on souhaite étudier dans le cadre de notre recherche.

Pour rappel, nous disposons comme matière première d'une poudre de zirconate de baryum (de type I) dont la distribution est caractérisée par une valeur médiane centrée sur $1.6 \mu\text{m}$ (d_{50}). Une étape de broyage est nécessaire afin de réduire la granulométrie de notre poudre (point 3.1 – réduction de la granulométrie de la poudre commerciale).

Les caractéristiques morphologiques des trois types de poudres retenues et dont les granulométries ont été déterminées par diffraction laser sont présentées au point 5.4 (la granulométrie des trois types de poudres déterminées par la méthode de diffraction laser).

La granulométrie de la poudre étant un paramètre de notre étude, il est intéressant d'évaluer si notre procédé de broyage tel que décrit au point 3.2 est bien reproductible d'une fois à l'autre.

Similairement, la poudre commerciale étant disponible sous forme de lot de 1 kg, il était donc opportun de vérifier si la granulométrie du lot ne différait pas de manière significative de la granulométrie mentionnée par le fabricant ($d_{50} = 1.6 \mu\text{m}$).

Nous évaluerons également au fil du temps si le procédé global de broyage peut être considéré comme statistiquement contrôlé ou non. La carte de contrôle de Shewart sera utilisée dans ce but.

7.1. Etude du procédé de broyage – poudre de type III (d50=0.6µm)

Dés que l'historique des données le permet, il est possible d'évaluer la stabilité du procédé tout entier en utilisant des cartes de contrôle.

Par souci de clarté, nous ne présenterons que les cartes de contrôle utilisées pour suivre l'évolution du procédé de broyage donnant la poudre de type III (d50 = 0.6 µm).

Nous utiliserons exactement la même démarche pour vérifier la poudre broyée de type II (d50 = 1.1 µm) et pour vérifier la granulométrie de chaque lot de la poudre commerciale (type I)(d50 = 1.6 µm).

7.1.1. Prélèvement du lot de broyage

Une fois la poudre broyée selon le protocole décrit au point 3.2, quatre prélèvements sont effectués (Figure 9). La distribution granulométrique de chaque prélèvement est ensuite analysée N fois (N=7); y correspond une valeur médiane $\overline{d_{50;\#p}}$ et une valeur de dispersion $\overline{span_{\#p}}$

Selon les formules $\overline{d_{50;\#p}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{50,i;\#p}$ et $\overline{span_{\#p}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N span_{\#p,i}$ avec N = 7 mesures et #p correspondant au numéro du prélèvement (avec p=4).

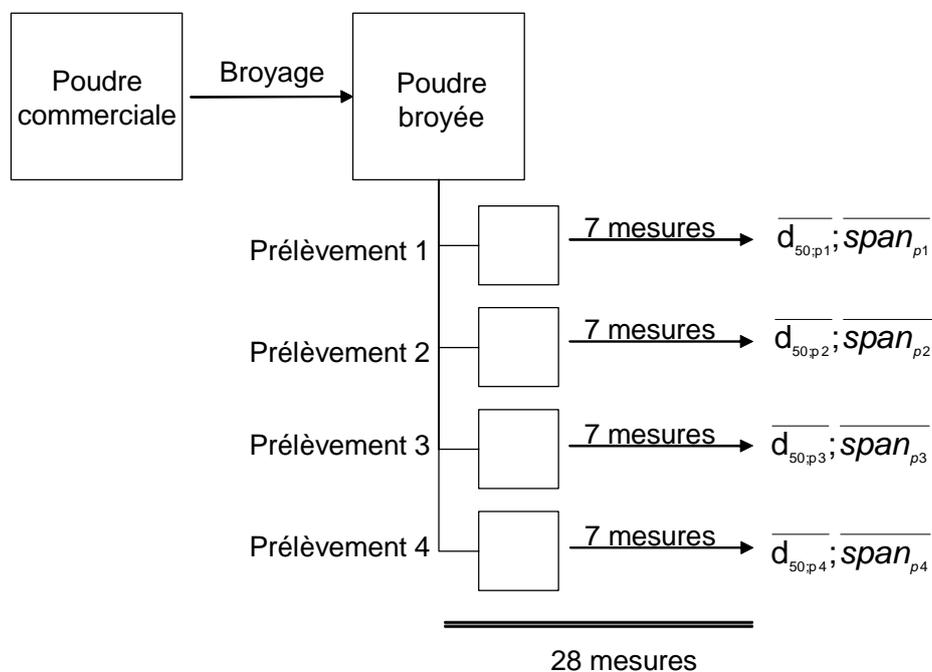


Figure 9

Le fait d'analyser quatre prélèvements par lot broyé permet de s'assurer de la répétabilité de la mesure granulométrique pour un même lot par une simple analyse de variance (ANOVA1).

Les $p \times N$ (soit 4×7) mesures réalisées permettent de caractériser le lot broyé en utilisant les grandeurs caractéristiques (d_{50} et $span$) ; nous calculerons donc pour chaque lot de broyage (L) :

$$\overline{d_{50,L}} = \frac{1}{N \cdot p} \sum_{i=1}^{N \cdot p} d_{50,i} \quad \text{et} \quad \overline{span_L} = \frac{1}{N \cdot p} \sum_{i=1}^{N \cdot p} span_i$$

Ces valeurs moyennes $\overline{d_{50,L}}$ et $\overline{span_L}$ seront utilisées et considérées comme des valeurs individuelles pour établir les cartes de contrôle permettant de statuer sur la maîtrise du procédé de broyage dans son entièreté (broyage & détermination de la granulométrie).

En pratique, pour la poudre de type III ($d_{50}=0.6 \mu\text{m}$) nous avons 11 lots différents.

7.1.2. Tests préliminaires et vérification des hypothèses

Nous l'avons mentionné précédemment, l'utilisation de cartes de contrôle nécessite le respect de certaines conditions (normalités des données et absence d'autocorrélation entre celles-ci).

Les tests de normalités et d'autocorrélation seront réalisés sur les valeurs individuelles définies au point précédent ($\overline{d_{50,\#L}}$ et $\overline{span_{\#L}}$) avec #L correspondant au numéro du lot.

En appliquant le test d'Anderson-Darling, il apparaît que ces valeurs sont distribuées selon une loi normale (Tableau 8).

	d50 moyen	span moyen
Moyenne	0.614	1.976
Ecart-type	0.01978	0.1248
Coefficient AD	0.312	0.276
p-valeur	0.503	0.584

Tableau 8

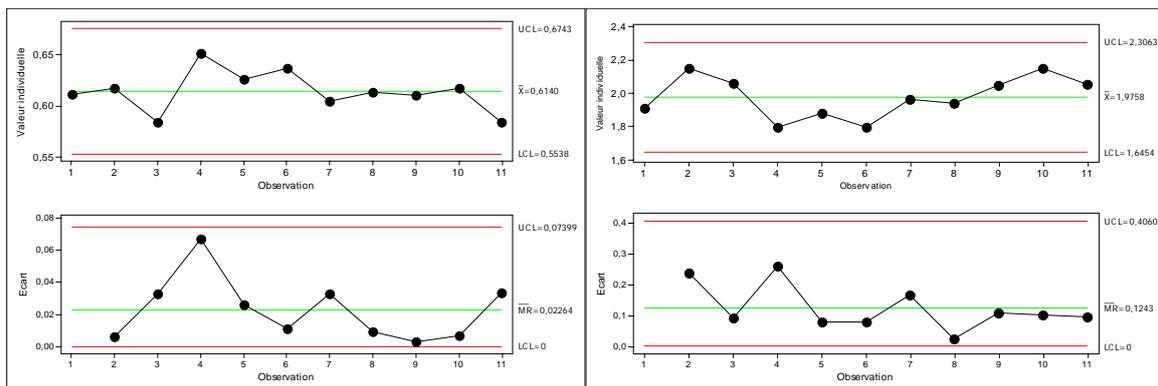
Le test d'autocorrélation (voir point 6.1.2.1) nous indique que ces données ne doivent pas être considérées comme autocorrélées.

Nous pouvons donc utiliser ce jeu de données sans transformation préalable et établir notre carte de contrôle.

7.1.3. La carte X-MR(2)

Bien que cette carte soit peu réactionnelle et que son utilisation peut être contestée vu le faible nombre d'échantillons disponibles, nous utiliserons une carte X – MR(2) dans un premier temps.

7.1.3.1. La carte X – MR(2) d50 & span



Graphe 11

Graphe 12

7.1.3.2. Enseignement de la carte X – MR(2)

Selon les cartes utilisées, il semble que le procédé de broyage soit relativement contrôlé. Aucune séquence de points atypiques n'a été détectée.

7.1.3.3. Critique de la carte X – MR(2)

Nous l'avons mentionné précédemment, la faible réactivité de la carte X – MR(2) ne permet pas de détecter rapidement les dérives de l'ordre de 1 à 2 sigma (44 échantillons sont nécessaires avant de détecter une dérive de 1 sigma de la moyenne, 6 échantillons avant de détecter une dérive de 2 sigma et 2 échantillons avant de détecter une dérive de 3 sigma).

Le petit nombre d'échantillons (11) ne permet pas de détecter les petites dérives. Nous utiliserons donc une carte mieux adaptée à la détection de petite dérive, la carte EWMA.

7.1.4. La carte EWMA

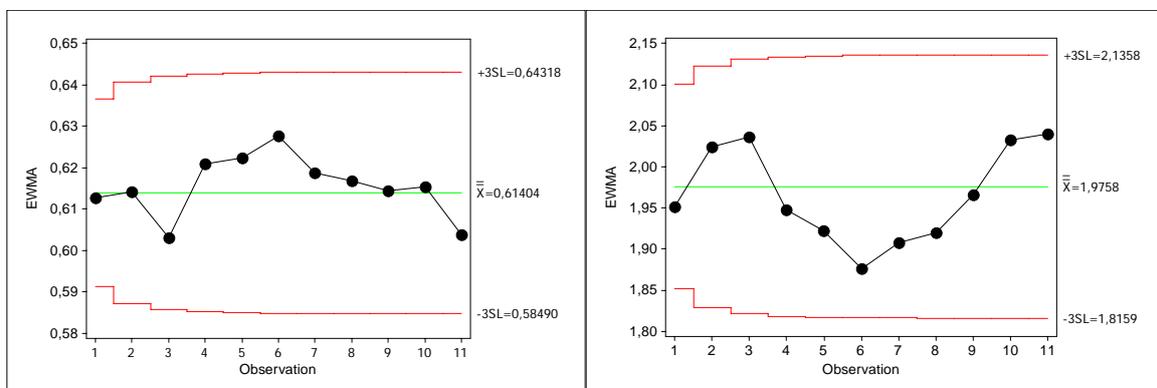
Nous établirons une carte de contrôle de type EWMA afin d'affiner la sensibilité de notre contrôle.

Etant donné le petit nombre d'échantillons disponibles, nous ne mettrons en place qu'une carte EWMA dédiée à la détection de dérive de l'ordre de 2 sigma.

Les paramètres EWMA ont ainsi été fixés [$ARL(\sigma_0) = 500$] : $\lambda = 0.37$; $k = 3.047$

3 échantillons seront nécessaires afin de détecter une dérive de l'ordre de 2 sigma (contre 6 pour la carte de type X – MR(2)).

Carte de contrôle pour dérive de 2σ - d50 & span (Graphe 13 & 14).



Graph 13

Graph 14

Aucune dérive du procédé de l'ordre de 2 sigma n'a été détectée par les cartes EWMA.

Aucune tendance suspecte n'est observée.

7.1.5. Conclusions procédé de broyage – poudre de type III (d50=0.6µm)

Le procédé de broyage de la poudre de type III semble sous contrôle statistique même s'il convient de rester prudent lors de l'interprétation des cartes de contrôle étant donné le nombre restreint de lots).

La moyenne des échantillons (composée des 28 mesures) est de (0.614 µm pour d50 ; 1.976 pour span) et l'écart-type associé vaut (0.198 pour d50 ; 0.125 pour span); la déviation standard relative est donc de l'ordre de (3% pour d50 ; 6% pour span). Ces valeurs faibles nous amènent à penser que le procédé peut être considéré raisonnablement comme stable.

7.2. Etude du procédé de broyage pour la poudre de type II ($d_{50}=1.1 \mu\text{m}$) et caractérisation des lots de poudre de type I ($d_{50}=1.6 \mu\text{m}$).

Nous avons également procédé à l'évaluation de la maîtrise des procédés de broyage pour les deux autres types de poudre (types I & II).

On peut également conclure que les procédés de production (pour la poudre de type I) et de broyage (pour la poudre de type II) sont globalement sous contrôle statistique.

8. Conclusions

La poudre de zirconate de baryum, matière première de cette recherche, devait être analysée d'un point de vue structural et d'un point de vue morphologique.

Le développement d'une procédure d'analyse adéquate et répétable pour caractériser la distribution granulométrique de la poudre a été effectuée.

Nous avons également évalué le procédé de broyage utilisé ; il semble que celui-ci soit relativement contrôlé.

Les conditions sont donc remplies pour étudier l'influence du paramètre granulométrie sur le frittage du zirconate de baryum. En effet, nous sommes capables de réduire et de mesurer sa granulométrie de manière contrôlée.

9. Références

[ADA99]

« Manufacturing the future. A history of western electric », S.B. Adams, O.R. Butler, **1999**, University of Cambridge UK.

[ALF98]

Alford, N., Templeton, A., Penn, S.J., *Superconducting Science Technology*, **1998**, 11, 703.

[AZA02]

Azad, A.M., Subramaniam, S., Teng Wan Dung, T.W., *Journal of Alloys Compound*, **2002**, 334, 118-130.

[AZA(2)02]

Azad, A-M., Subramaniam, S., *Material Research Bulletin*, **2002**, 37, 11-21.

[BUR99]

F. Burdin, N.A. Tsochatzidis, P. Guiraud, A.M. Wilhelm, H. Delmas, *Ultrasonics Sonochemistry*, **1999**, 6, 43–51.

[CHE02]

Chen, Z., Duncan, S., Chawla, K. K., Koopman, M., Janowski, G.M., *Material Characterization*, **2002**, 48, 305-314.

[COB63]

Coble R.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **1963**, 56(9), 461-466 .

[CUM87]

« Handbook of Powder Technology » Cumberland, D.J., Crawford, R.J., **1987**, Elsevier-Amsterdam.

[DAV91]

« Concise encyclopedia of advanced ceramic materials » R.W. Davidge, **1991**, Pergamon Press, Oxford, p.478-481.

[ERB95]

Erb, A., Walker, E., Flükiger, R., *Physica C*, **1995**, 245, 245-251

[HAI03]
Haile, S.M., *Material Today*, **2003**, 6(3), 24-29.

[GLA01]

Gladysz, G.M., Chawla, K.K., *Composites*, **2001**, A32, 173-178

[KAT00]

Katahira, K., Kohchi, Y., Shimura, T., Iwahara, H., *Solid State Ionics*, **2000**, 138, 91-98.

[LEI97]

« Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology » H.D. Leigh, **1997**, *John Wiley & Sons*, New-York, p.46-87.

[LIA98]

Liang, R., Bonn, D.A., Hardy, W.N., *Physica C*, **1998**, 304, 105-111.

[MAC04]

Macmanus-Driscoll, J-L., Foltyn, S.R., Jia, Q.X., Wang, H., Serquis, A., Civale, L., Maiorov, B., Hawley, M.E., Maley, M.P., Peterson, D.E., *Nature Materials*, 3, 439-443.

[MAR89]

« Multivariate Calibration », Martens, H., Naes, T., **1989**, Wiley - Chichester.

[MAY65]

R.P. Mayer, R.A. Stowe ; *Journal of colloid science*, **1965**, 20, 893-911.

[MON00]

« Introduction to Statistical Quality Control », D.C. Montgomery, **2000** John Wiley & Sons – New-York.

[MOR02]

Morita, Y., Motohashi, T., Sugihara, S., Yamauchi, H., *Physica C*, **2002**, 378/381, 360-363.

[PAM83]

« Ceramics Powders » Pampuch, R., Haberko, K., **1983**, Elsevier, Amsterdam, 623-634.

[PAS87]

Paschoal, J.O.A., Kleykamp, H., and Thuemmler, F., *Journal of Nuclear Materials*, **1987**, 151(1), 10-21.

[SCH98]

Schmidt, J.C., Tigges, A., Schmitz, G.J., *Journal of Material Science Engineering B*, **1998**, 53, 115-118.

[SMI84]

Smith, J.P., Messing, G.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **1984**, 67(4), 238-242.

[VIV01]

Viviani, M., Buscaglia, M.T., Buscaglia, V., Leoni, M., Nanni, P., *Journal of the European Ceramic Society*, **2001**, 21, 1981-1984.

[YAM03]

Yamanaka, S., Hamaguchi, T., Oyama, T., Matsuda, T., Kobayashi, S-I., Ken Kurosaki, K., *Journal of Alloys Compound*, **2003**, 359, 1-4.

ANNEXE AU CHAPITRE 4

Annexe n°1 – Point 5.1.1

Number	USA	VTS	USD	USM	FPm	CVm	FPs	FPs
1	10	1000	0	0	0.3017	0.1648	14.4980	0.2149
2	10	1000	0	100	0.2334	0.50*	9.3654	1.3921
3	10	1000	6	100	927.19*	0.46*	0.3088	0.2082
4	10	1000	6	0	0.1143	0.0241	0.7653	0.0178
5	10	2000	3	50	0.0849	0.1064	1.8008	1.0410
6	10	3000	0	100	0.2453	0.3711	7.1750	1.0239
7	10	3000	0	0	11.98*	0.81*	9.8001	0.9268
8	10	3000	6	100	0.0837	0.0876	2.1503	0.8655
9	10	3000	6	0	0.2201	0.0108	9.0130	0.0224
10	55	1000	3	50	21.24*	2.57*	1.1949	0.8778
11	55	2000	0	50	0.3433	0.2817	15.4365	0.3395
12	55	2000	3	50	0.0470	0.0496	0.2425	0.0365
13	55	2000	3	50	0.0733	0.0125	0.3269	0.0983
14	55	2000	3	100	0.0447	0.0629	0.3965	0.1195
15	55	2000	3	0	0.0714	0.0209	0.3491	0.1494
16	55	2000	3	50	0.0440	0.0405	0.2103	0.0363
17	55	2000	6	50	0.0659	0.0080	0.0411	0.0028
18	55	3000	3	50	0.0859	0.0192	0.5996	0.0453
19	100	1000	0	100	255.08*	1.70*	107.58*	1.7734
20	100	1000	0	0	0.1823	0.0578	8.5058	0.2379
21	100	1000	6	0	0.0487	0.0414	0.0154	0.0395
22	100	1000	6	100	1127.62*	0.0125	0.4754	0.0085
23	100	2000	3	50	0.0497	0.0078	0.0859	0.0040
24	100	3000	0	0	0.5811	0.0597	20.97*	0.1647
25	100	3000	0	100	0.1211	0.1813	4.3579	1.1533
26	100	3000	6	100	0.1157	0.0333	3.6044	0.2940
27	100	3000	6	0	0.0760	0.0077	0.1465	0.0022

Chapitre 5

Mise en forme

*De la forme naît l'idée
(Gustave Flaubert)*

Deuxième étape du protocole d'élaboration d'une pièce céramique, après la synthèse de la poudre et avant celle du traitement thermique, la mise en forme de la poudre permet de façonner avec plus ou moins d'efficacité une pièce céramique.

Différentes techniques sont envisageables afin de mettre en forme une pièce au départ de poudre.

Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de la voie de mise en forme sur l'homogénéité de la céramique ainsi obtenue. En outre, nous présenterons succinctement les voies de mise en forme les plus répandues.

1. INTRODUCTION ET ENJEUX.....	3
1.1. EFFET DE LA MORPHOLOGIE DE LA POUDRE.....	3
1.1.1. <i>Effet de la granulométrie</i>	3
1.1.2. <i>Effet de la forme des particules</i>	4
1.2. LES TECHNIQUES DE MISE EN FORME.....	5
1.2.1. <i>Les techniques colloïdales</i>	5
1.2.2. <i>Les poudres brutes</i>	5
1.3. LA PRÉSENCE D'ADDITIF.....	6
2. ETUDE EXPÉRIMENTALE – 3 MODES DE MISE EN FORME.....	7
2.1. POUDRE UTILISÉE.....	7
2.2. LE COULAGE EN BARBOTINE.....	7
2.3. LE PRESSAGE UNIAXIAL.....	8
2.4. LE PRESSAGE ISOSTATIQUE.....	8
2.5. LE TRAITEMENT THERMIQUE.....	9
2.6. PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES.....	9
3. CARACTÉRISATION DES MODES DE MISE EN FORME.....	9
3.1. LA TECHNIQUE DE L'INDENTATION.....	10
3.2. ANALYSE DES DONNÉES.....	10
3.3. ANALYSE DES CARTOGRAPHIES.....	11
3.3.1. <i>Transformation des données</i>	11
3.3.2. <i>Cartographie pour l'échantillon coulé (barbotine)</i>	12
3.3.3. <i>Cartographie pour l'échantillon pressé par voie uniaxiale</i>	13
3.3.4. <i>Cartographie pour l'échantillon pressé par voie isostatique</i>	13
3.3.5. <i>Analyse des cartographies</i>	14
3.4. DÉTERMINATION DU MODULE DE WEIBULL.....	15
3.4.1. <i>Elimination des outliers</i>	15
3.4.2. <i>La statistique de Weibull</i>	16
3.4.3. <i>Le module de Weibull pour notre étude</i>	16
3.4.4. <i>Le module de Weibull de nos trois échantillons</i>	17
3.5. ANALYSE STATISTIQUE.....	18
3.6. CONCLUSIONS.....	18
4. FACTEURS EXPÉRIMENTAUX INFLUENÇANT LA COMPACTION.....	19
4.1. ENONCÉ DU PROBLÈME.....	19
4.2. FORMALISATION.....	19
4.3. LA PLANIFICATION.....	20
4.4. L'EXPÉRIMENTATION.....	20
4.4.1. <i>Mode opératoire</i>	20
4.4.2. <i>Expériences et résultats</i>	21
4.5. LA RÉGRESSION ET L'ANALYSE STATISTIQUE.....	21
4.5.1. <i>Analyse de variance & valeur de coefficients de modélisation pour la charge à la rupture</i>	21
4.5.2. <i>Analyse de variance & valeur de coefficients de modélisation pour la densité à cru</i>	23
4.6. VALIDATION DES MODÈLES.....	24
4.6.1. <i>Validation du modèle relatif à l'évolution de la charge à la rupture</i>	24
4.6.2. <i>Validation du modèle relatif à l'évolution de la densité du composé à cru</i>	25
5. CONCLUSIONS.....	26
6. RÉFÉRENCES.....	27

1. Introduction et enjeux

L'étape de mise en forme est particulièrement importante dans un protocole de frittage. Selon la morphologie de la poudre utilisée et selon la technique employée pour mettre en forme la céramique, la microstructure du composé à cru sera plus ou moins homogène.

Cette homogénéité du composé à cru est grandement souhaitée. En effet, de nombreux travaux ont démontré que la microstructure du composé à cru influence considérablement les propriétés du corps fritté.

L'agencement homogène des particules de poudres dans le corps à cru est l'objectif à atteindre afin d'assurer une bonne consolidation de la pièce lors de l'étape de frittage. De plus, afin d'augmenter l'efficacité du frittage, il convient d'obtenir le composé à cru le plus dense possible.

On aura alors parfois recours à l'utilisation d'additifs afin d'améliorer l'assemblage et la cohésion au sein du composé fragmentaire.

Lors de l'étape de mise en forme, il conviendra alors d'évaluer les impacts que peuvent avoir :

- la morphologie de la poudre,
- la technique de mise en forme employée
- la présence d'additifs

sur les propriétés physiques et microstructurales des composés à crus et/ou frittés.

1.1. Effet de la morphologie de la poudre.

1.1.1. Effet de la granulométrie

Une poudre céramique est le plus souvent constituée de grains submicroniques, le plus souvent non uniformes et plus ou moins agglomérés.

Rappelons que dans une poudre céramique, il est fréquent d'observer des groupements de particules qu'il est possible de distinguer selon leurs tailles et cohésions : les agglomérats mous, les agglomérats durs et les agrégats (voir chapitre 4).

Il en résulte que la microstructure du composé à cru présente parfois de nombreuses hétérogénéités qui sont habituellement préjudiciables à un frittage efficace.

En outre, la répartition granulométrique de la poudre influence également la microstructure du composé à cru (voir chapitre 4). Selon le type de distribution granulométrique, ceci peut représenter un avantage ou un inconvénient.

Selon Coble, la vitesse de densification est reliée à la taille des grains. Si l'échantillon est composé de grains de tailles différentes, il en résultera l'apparition de vitesses de densification différentielles au sein de l'échantillon (frittage différentiel), avec comme conséquence (micro)structurale, l'apparition de (micro)fissures dans les zones soumises à de trop fortes tensions [COB63].

En revanche, la densité après frittage étant directement proportionnelle au taux de compaction de l'échantillon à cru [GRE72], il peut être intéressant de disposer d'une poudre non homogène. De nombreuses études sur l'empilement montrent que l'on peut obtenir des compacités élevées à partir d'empilement bimodal [McG61] ou trimodales, les petites particules se logeant dans les cavités délimitées par les plus grosses.

Il serait donc plus facile de réaliser un empilement homogène, exempt de défauts majeurs, à l'aide d'une poudre non uniforme qu'avec une poudre monodisperse, les défauts d'empilement étant statistiquement résorbés par les petits grains [LIN87].

L'idéal serait, semble-t-il, de disposer de poudres caractérisées par des répartitions granulométriques monomodales continues.

La compaction de ce type de poudre augmente sensiblement la densité relative du composé compacté et réduit considérablement la présence de défauts; ce qui augmente, par voie de conséquence, l'efficacité du frittage [SMI84].

Il convient de réduire le nombre de défauts d'empilement dans un comprimé à cru. Si un défaut majeur est présent dans le composé à cru, il se retrouvera amplifié dans le produit fritté comme le suggère la Figure 1.

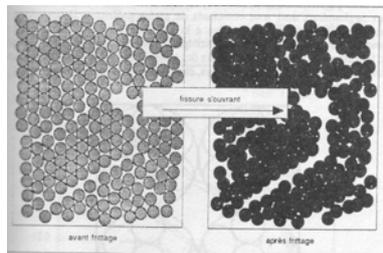


Figure 1

Selon la méthode de mise en forme choisie, la morphologie de la poudre sera plus ou moins influente, mais nullement exclusive, sur la microstructure du composé.

Cependant, une répartition granulométrique bien choisie est souvent gageuse d'une bonne mise en forme aboutissant à l'obtention d'un composé à cru homogène et exempt de défauts d'empilement.

1.1.2. Effet de la forme des particules.

La forme des particules peut influencer considérablement l'homogénéité d'un composé cru et donc d'un composé fritté. En effet, en fonction de leurs formes, les particules se réarrangeront plus ou moins aisément durant l'étape de mise en forme et des hétérogénéités apparaîtront dans le composé à cru. Un composé à cru hétérogène subira un frittage hétérogène/différentiel et de nombreuses contraintes apparaîtront alors dans la pièce [BRO83].

De manière générale, tous les types de mise en forme de céramique sont sensibles à ce problème [ZHA96][UEM97][BOC95][RAJ99].

L'emploi de particules de forme isotropique permettrait dans certains cas de réduire cette problématique [SHU02][SHU02b].

1.2. Les techniques de mise en forme

On pourrait discriminer les différentes mises en forme selon deux filières distinctes. La mise en forme au départ :

- de solutions/suspensions colloïdales
- de poudres brutes

1.2.1. Les techniques colloïdales

A priori, les techniques colloïdales permettraient de contrôler l'uniformité de la mise en forme. La production de corps à cru de microstructure uniforme au départ d'une solution colloïdale demande cependant un important travail afin de disposer de suspensions homogènes.

Les raisonnements développés au point 1.1 conservent leurs sens mais dans une moindre mesure. D'autres paramètres tels que la vitesse de sédimentation des particules et la viscosité de la suspension deviennent hautement déterminants [LIN87].

Selon les applications et la technique employée, on ajoutera à la suspension des additifs (dispersant) permettant de la stabiliser, mais également des agents liants (le plus souvent de nature polymérique). Ces agents liants permettront de 'solidifier' le composé à cru et de le manipuler ainsi plus aisément.

Il conviendra d'éliminer par un pré-traitement thermique toute trace de liant avant l'étape de frittage (déliantage).

Lors de ce traitement thermique de *déliantage*, l'agent liant est thermiquement dégradé. Il en résulte parfois l'apparition de (macro) pores pouvant nuire au frittage.

Ces techniques sont surtout employées pour la mise en forme de composés à géométrie complexe.

Parmi les techniques les plus connues, nous citerons le slip casting (coulage par barbotine), le tape casting (coulage par bande), l'extrusion, l'injection.

1.2.2. Les poudres brutes

La compaction par pressage de poudres sèches dans un moule est l'une des techniques les plus utilisées dans l'industrie [EWS97].

Malheureusement, la pression appliquée n'est pas transmise uniformément car il apparaît de nombreuses frictions entre les particules de poudre et les parois du moule utilisé mais également entre les particules entre elles.

Le plus souvent ces contraintes induisent des variations de densité dans le corps à cru.

On a parfois recours à l'utilisation de lubrifiant afin de minimiser les frictions entre les particules de poudre et les parois du moule.

Le type de pressage (uniaxial ou isostatique), la vitesse de compaction, le type de moule, la présence d'éventuel lubrifiant pourrait vraisemblablement influencer la microstructure du composé.

Même s'il est fréquent d'ajouter des agents plastifiants dans les poudres, les techniques de mise en forme par voie de pressage ne permettent pas d'élaborer des pièces de géométries complexes et aisément manipulables, contrairement aux techniques issues de la filière colloïdale.

Les deux techniques les plus connues sont : le pressage uniaxial et le pressage isostatique.

1.3. La présence d'additif

Rappelons qu'un additif est une substance ou produit qu'on ajoute à un autre pour en améliorer les caractéristiques, les propriétés.

Parmi les additifs courants utilisés pour élaborer une pièce céramique, on distinguera deux familles d'additifs distinctes : (i) les agents dispersants et (ii) les agents liants/plastifiants.

Les **agents dispersants** sont utilisés essentiellement pour stabiliser les suspensions de poudre devant servir à un coulage en barbotine.

La stabilité d'une suspension dépend d'une compétition entre deux contributions antagonistes : les forces d'attraction et les forces de répulsion. Si la force d'attraction entre particules est trop importante, une sédimentation ou floculation des particules sera alors observée.

Afin de lutter contre ces forces d'attraction inter particulaires, des agents dispersants seront ajoutés au milieu.

Ces agents seront adsorbés sur les particules de poudre et empêcheront celles-ci de s'agglomérer et de précipiter.

Ajoutons qu'il existe de nombreux agents dispersants et que ceux-ci sont classifiables selon leur structure chimique (molécules organiques ou minérales) mais également selon leur mode d'action (stabilisation par voie stérique, électrostatique ou électrostérique).

Les **agents liants** sont ajoutés à une poudre afin de pouvoir la mettre en forme par une technique définie (tape casting, injection molding) et/ou accroître la résistance d'une pièce crue vis-à-vis de certaines sollicitations qu'elle pourrait subir.

Ces agents sont pour la plupart du temps de nature polymérique et augmentent la cohésion entre les particules d'un ensemble granulaire.

La présence d'additifs dans une pièce à cru sera très souvent nocive pour le frittage. Leurs structures, le plus souvent polymériques (naturels ou synthétiques), se dégradent durant le cycle thermique et induit une porosité parasite qu'il est parfois difficile de résorber.

En pratique, on effectue un cycle thermique dit 'de déliantage' avant celui de frittage de manière à éliminer la présence des additifs utilisés.

Néanmoins, même si leur teneur est faible, il est conseillé de ne pas utiliser dans la mesure du possible de tels agents.

2. Etude expérimentale – 3 modes de mise en forme

Une étude systématique a été réalisée durant laquelle nous avons comparé 3 modes de mise en forme : (i) le coulage par barbotine, (ii) le pressage uniaxial, (iii) le pressage isostatique.

Nous souhaitons évaluer l'homogénéité des composés obtenus en fonction de la méthode de mise en forme utilisée.

2.1. Poudre utilisée

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé une poudre commerciale de zirconate de baryum (Alfa Aesar, pureté 99%) que nous avons broyée selon le protocole décrit dans le chapitre 4.

La poudre de type III ainsi obtenue ($d_{50} = 0.6 \mu\text{m}$) sera mise en forme en utilisant les 3 techniques précitées.

2.2. Le coulage en barbotine

La réalisation de pièces par la technique du coulage en barbotine se déroule suivant différentes étapes successives [BOS05] :

- la préparation d'une suspension stable à haut taux de matière sèche constituée de poudre à mettre en forme et d'un solvant adéquat.
- Le remplissage d'un moule en plâtre par cette suspension
- La succion de la suspension et la migration des particules vers les parois du moule
- La formation sur les parois du moule d'une couche de matière hydratée dont l'épaisseur dépend du temps de coulage
- La vidange éventuelle de l'excédant de suspension
- Le séchage du moule afin de provoquer un léger retrait de la pièce et faciliter ainsi l'étape de démoulage
- Le séchage de la pièce pour éliminer l'eau résiduelle emprisonnée dans les pores de la pièce
- Le déliantage de la pièce à une température comprise entre 400 & 900°C. Cette étape enlèvera les composés organiques introduits dans la barbotine afin d'éviter la formation de fissures lors de l'étape de frittage.

La Figure 2 suivant représente la technique de mise en forme par barbotine

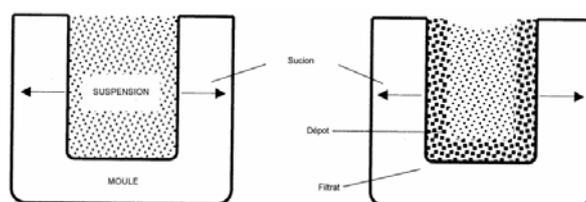


Figure 2

En pratique, une suspension constituée d'un mélange poudre / eau (30% en volume et 72% en masse) et contenant 1% en masse d'agent dispersant (PMAA – Dolapix CE64 - Zschimmer & Schwarz) a été coulée dans un moule en plâtre de Paris selon la procédure décrite ci-dessus.

Hormis l'agent dispersant, aucun adjuvant supplémentaire n'a été ajouté.

La densité relative du composé à cru est de 50 % et a été déterminée en mesurant son volume et son poids.

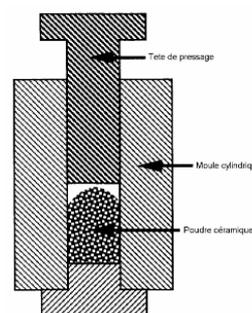
L'échantillon ainsi obtenu a été traité thermiquement (frittage/coalescence) – voir point 2.5.

2.3. Le pressage uniaxial

Compaction d'une poudre dans une matrice rigide à l'aide d'un piston ; la pression est appliquée suivant une direction par un piston.

En pratique, la poudre a été introduite dans un moule en acier cylindrique dont les parois ont été préalablement lubrifiées en utilisant une solution de stéarate de magnésium.

La Figure 3 ci contre représente schématiquement l'instrumentation



Une pression de 200 bars a été imposée pendant 2 minutes.

La densité relative du composé à cru est de 56 %.

La pièce ainsi obtenue a ensuite été traitée thermiquement (frittage/coalescence) – voir point 2.5 de ce chapitre.

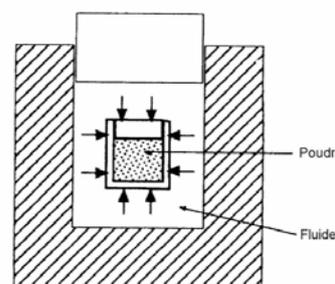
2.4. Le pressage isostatique

Le pressage par voie isostatique est en fait une compaction d'une poudre dans une enveloppe flexible spécifique maintenue généralement par un moule support rigide ; la pression est appliquée suivant toutes les directions par l'intermédiaire d'un fluide.

En pratique, la poudre a été introduite et tassée dans un moule en PVC de forme cylindrique et maintenu grâce à une canule en acier perforée.

Le moule est immergé dans une cuve contenant de l'eau et une pression de 2000 bars a été appliquée pendant 2 minutes.

La densité relative du composé à cru est de 56 %.



La pièce ainsi obtenue a ensuite été traitée thermiquement (frittage/coalescence) – voir point 2.5 de ce chapitre.

2.5. Le traitement thermique

Les trois échantillons ont subi le même traitement thermique. Une température d'isotherme de 1350°C, une vitesse de chauffe de 1°C/min., une durée d'isotherme de 2 heures suivie d'une vitesse de refroidissement de 10°C/min constitue le cycle thermique du frittage.

D'emblée, nous mentionnerons que la température de l'isotherme (1350°C) est relativement faible et ne permettra pas d'obtenir un composé dense. Cette température modérée de l'isotherme permettra juste d'assurer une cohésion entre les grains. Nous pourrions ainsi étudier plus facilement nos échantillons en ayant recours à des techniques d'indentation.

Une température d'isotherme plus élevée aurait augmenté la densité relative des échantillons.

Les matériaux obtenus auraient donc été plus dense et ceci aurait provoqué de nombreux problèmes lors de la caractérisation des échantillons par indentation (phénomène de dilatance – voir chapitre 7).

2.6. Propriétés morphologiques

La densité, la porosité ouverte et la porosité fermée a été déterminée par la méthode de la triple pesée d'Archimède en utilisant du 1-butanol comme solvant.

Le Tableau 1 reprend les principales grandeurs caractérisant chaque composé (à cru et fritté).

	ECHANTILLON A CRU			ECHANTILLON FRITTE				
	Diamètre mm	Epaisseur mm	Densité %	Diamètre mm	Epaisseur mm	Densité %	Por. ouverte %	Por. fermée %
Barbotine	20	10	50	16	8	60	39	0
P. uniaxial	33	12	56	22	8	69	30	1
P. isostatique	32	14	56	23	10	69	30	1

Tableau 1

3. Caractérisation des modes de mise en forme

Nous souhaitons étudier quel est l'impact de la mise en forme sur l'homogénéité au sein de l'échantillon.

Pour ce faire, nous aurons recours à la technique d'indentation qui permet de mesurer localement la dureté d'un matériau.

Il est établi que la dureté d'un matériau est directement proportionnelle à sa densité. Il sera donc possible d'établir une cartographie de la densité de l'échantillon en ayant recours aux techniques d'indentation.

3.1. La technique de l'indentation

Le principe de cette technique sera abordée plus en détail dans le chapitre x (point 3.4.2).

Mentionnons dès à présent, que la dureté d'un matériau peut être déterminée en le poinçonnant avec une force déterminée et en mesurant les dimensions de l'empreinte ainsi formée ; la formule (Équation 1) permet de alors de déterminer la dureté du matériau :

$$H_v = \frac{1000 \cdot P}{A_s}$$

Équation 1

Dans cette formule, P & A_s correspondent respectivement à la force exercée (en kgF) et à la surface de l'empreinte formée par la pointe. L'unité de la dureté Vickers ainsi calculée est exprimée en 'Vickers' (H_v). On transformera les unités Vickers en (méga)Pascal afin de se conformer à l'usage des unités du système international (1 H_v = 9.807 MPa).

La détermination de la dureté par la technique d'indentation requiert de disposer d'une surface plane et polie.

Les échantillons traités thermiquement ont donc été inclus dans une résine de type EPOXY et ont été ensuite soigneusement polis.

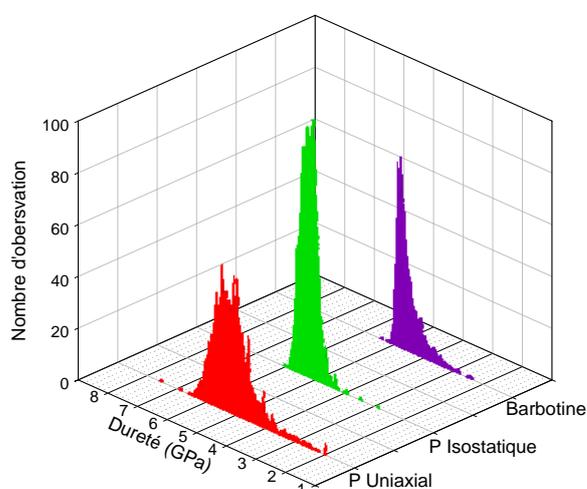
Afin d'améliorer le contraste entre l'empreinte et la surface, une fine couche d'argent (10 nm) a été déposée sur la surface de l'échantillon.

Dans cette étude nous utiliserons une pointe de type Vickers ; une force de 0.5 kgF (4.905 N) est appliquée localement sur l'échantillon pendant 10 secondes.

L'échantillon sera sondé en utilisant un pas de 500 μm.

3.2. Analyse des données.

Le Graphe 1 représente les trois distributions enregistrées.



Graph 1

Les valeurs moyennes de dureté pour les échantillons pressés sont plus élevées que celle associée à l'échantillon coulé. Ceci n'est pas surprenant étant donné la différence de densité du composé à cru qui a été enregistrée pour l'échantillon coulé.

Le Tableau 2 reprend les principales grandeurs caractérisant chaque échantillon.

	Barbotine	P uniaxial	P isostatique
Nombre d'indentation	740	1240	1390
Minimum (GPa)	2.363	0.469	2.893
Maximum (GPa)	5.423	7.512	6.031
Ecart (GPa)	3.060	7.043	3.138
Moyenne (GPa)	4.548	5.120	5.211
Ecart-type (GPa)	0.406	0.688	0.284
Déviatoin standard (%)	8.924	13.443	5.441

Tableau 2

Les valeurs extrêmes de minimum et maximum de dureté (respectivement 0.469 GPa et 7.512 GPa) sont associées à l'échantillon pressé de manière uniaxiale.

Il est usuel de comparer les homogénéités de plusieurs distributions sur base de leur valeur de 'variation standard'. Ce coefficient de variation standard normalise l'écart type en le divisant par la moyenne associée à la distribution ; ce qui permet de comparer objectivement plusieurs distributions entre elles. L'échantillon pressé par voie uniaxiale présente la distribution la plus large.

Il semble donc que l'échantillon le plus homogène soit celui obtenu par pressage isostatique, tandis que celui obtenu par pressage uniaxial semble être plus hétérogène.

Il serait à présent intéressant d'analyser la cartographique de la dureté associée à chaque composé. Nous pourrions ainsi analyser comment se répartit l'hétérogénéité au sein des matériaux.

3.3. Analyse des cartographies

Nous l'avons observé en analysant les données, la valeur de dureté moyenne pour l'échantillon ayant été coulé (barbotine) est plus faible que celles observées pour les échantillons mis en forme par pressage. Il était donc délicat de comparer, sur base de cartographies, les données brutes.

Nous avons donc transformé les données brutes afin de disposer de données normalisées.

3.3.1. Transformation des données

A l'intérieur d'une distribution i , une valeur de dureté donnée j ($Hv_{i,j}$) peut être exprimée en ayant recours à la valeur moyenne de la distribution ($\overline{Hv_i}$) et à la déviation standard (σ_i) de cette même distribution.

On définit de la sorte la relation suivante :

$$Hv_{i,j} = \overline{Hv_i} + k_j \cdot \sigma_i$$

Équation 2

Il est ainsi possible de transformer l'ensemble des données d'une distribution ($\overline{Hv_i}$) et des les exprimer à l'aide de nouvelles grandeurs (k_j) dont la distribution normalisée sera caractérisée par une moyenne nulle et un écart type unitaire.

$$k_j = \frac{Hv_{i,j} - \overline{Hv_i}}{\sigma_i}$$

Équation 3

Grâce à la définition de cette nouvelle grandeur, il sera désormais possible de comparer de manière objective l'homogénéité au sein des échantillons.

3.3.2. Cartographie pour l'échantillon coulé (barbotine)

La Figure 4 ci-dessous représente la cartographie enregistrée pour l'échantillon coulé. Dans ce graphe, les données normalisées (k_j) ont été utilisées.

Comme le suggère la légende, les valeurs proches de la moyenne générale sont symbolisées en vert, les valeurs inférieures et supérieures à la moyenne générale sont respectivement représentées par les couleurs bleue et rouge.

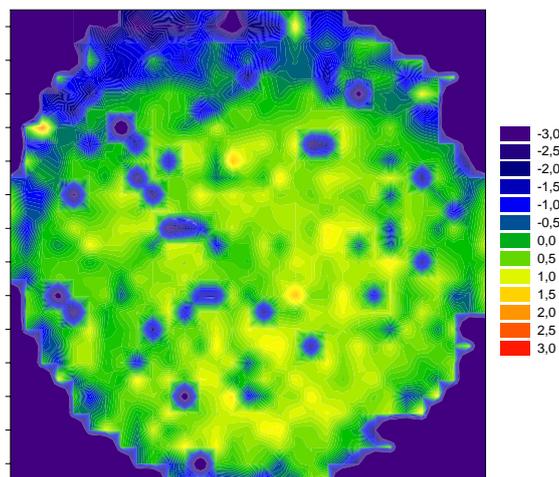


Figure 4

Il semble que la pièce soit relativement homogène dans sa distribution. On n'observe pas de régions dont les valeurs de dureté (et ainsi de densité) sont fortement différentes.

3.3.3. Cartographie pour l'échantillon pressé par voie uniaxiale

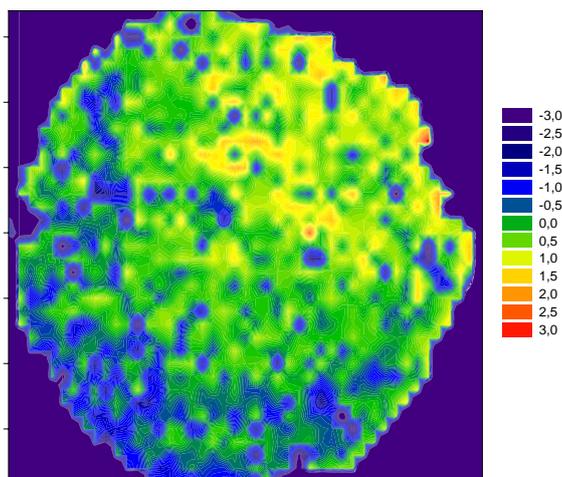


Figure 5

Contrairement à l'échantillon obtenu par voie de coulage, on observe des zones de disparité dans l'échantillon. La zone supérieure est plus dense que la moyenne générale (couleur de légende orange/rouge) tandis que la zone inférieure gauche serait moins dense que la moyenne générale (couleur bleu/noir). Un gradient de densité apparaît clairement sur cette cartographie.

3.3.4. Cartographie pour l'échantillon pressé par voie isostatique

A nouveau, on observe des zones de disparité dans l'échantillon (voir Figure 6). La zone supérieure est plus dense que la moyenne générale (couleur de légende orange/rouge) tandis que la zone inférieure serait moins dense que la moyenne générale (couleur bleue/noire).

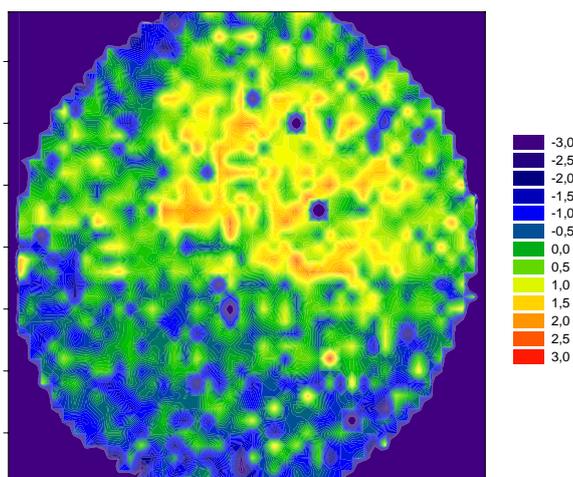


Figure 6

La présence de ce gradient de densité au sein de l'échantillon peu paraître surprenant ; en effet l'analyse des données (point 3.2) avait révélé que l'échantillon pressé par voie isostatique était le plus homogène.

Globalement, cet échantillon est le plus homogène, néanmoins il existe en son sein des régions caractérisées par une dureté (et une densité) plus élevée.

3.3.5. Analyse des cartographies

Ce n'est pas parce que l'échantillon est caractérisé par une valeur de déviation standard plus faible qu'il est exempt de zones de disparité.

L'échantillon coulé (par barbotine) ne présente pas de disparité flagrante au niveau de sa dureté (densité) locale. En revanche, des disparités apparaissent localement au sein des échantillons pressés.

Ces observations sont logiques...

La technique de coulage en barbotine étant basée sur le séchage de celle-ci par la succion de l'eau par le moule en plâtre, il est normal de disposer d'un échantillon homogène si la suspension est stable le temps du coulage et si le moule possède des propriétés de succion isotropique.

En revanche, lors de la mise en forme par pressage, une poudre ségrégée et/ou non uniformément répartie dans le moule peut mener à l'apparition de zones de disparité plus ou moins importantes dans l'échantillon. Il en résulte l'apparition de gradients de densité qui peuvent induire un frittage différentiel au sein de l'échantillon lors de l'étape de frittage.

Nous l'avons mentionné et observé dans ce chapitre, les propriétés des granules et la façon dont elles interagissent durant le pressage influence la densité et l'homogénéité d'un échantillon fritté.

En 1999, Onoda présente les résultats de ces expériences menées sur la compaction de poudres caractérisées par des granules de dureté différente.

Trois poudres composées de granules dures, molles et de dureté intermédiaire ont été pressées uniaxialement.

Les résultats qualitatifs de cette étude sont présentés dans la Figure 7.

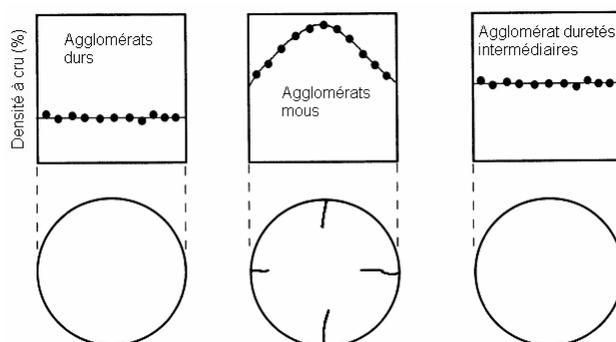


Figure 7

Il n'y aurait pas de présence de gradient macroscopique de densité dans le compact formé au départ de granules 'dures' mais la densité globale serait plus faible comparé au deux autres poudres.

La poudre compactée et composée de granules 'molles' produit un composé de densité plus élevée mais présentant un gradient de densité important qui pourrait générer un frittage différentiel et l'apparition de défauts au sein de la pièce. Comment peut on expliquer cette différence de comportement ?

Selon la littérature spécialisée, il existe différentes stades successifs lors de la compaction d'une poudre [LUN82][MOO85][POQ02] :

- Stade 1, le comportement élastique de la poudre
- Stade 2, le réarrangement des particules sous l'effet de la contrainte
- Stade 3, la déformation irréversible des particules de poudres

Analysons le comportement d'un ensemble de particules dites 'dures' lors des différents stades de la compaction. Durant le deuxième stade, les particules 'dures' pourront se réarranger facilement sous l'effet de la contrainte. En revanche, si les particules sont trop dures elles ne se déformeront pas complètement lors de la troisième étape de la compaction. La porosité inter granulaire ne sera donc pas résorbée de manière optimale.

Quant à l'ensemble de particules dites 'molles', elles se déforment aisément sous l'effet de la contrainte mais malheureusement leurs déformations au faible pression ne leur permettent pas de se réarranger de manière homogène. Il en résultera l'apparition de larges pores demeurant après la compaction.

Le cas idéal serait de disposer de granules suffisamment dures de manière à favoriser le réarrangement lors de la contrainte à faible pression mais suffisamment molle pour se déformer complètement lorsque les pressions de compaction deviennent plus importantes [ZHE88].

Dans notre cas, il semble que nous disposions de particules dites 'molles' ce qui engendre l'apparition de gradients de densité lors de l'étape de compaction.

3.4. Détermination du module de Weibull

Dans le domaine de la science des matériaux, il est fréquent de caractériser l'homogénéité du matériau à l'aide d'une statistique de Weibull [WEI51].

3.4.1. Elimination des outliers

Avant de vouloir déterminer le module de Weibull associé à chaque échantillon, il est indispensable d'éliminer les éventuels outliers (valeurs extrêmes) ne faisant probablement pas partie de la distribution initiale.

Les distributions ne suivant pas une allure de distribution 'normale', la présence d'outlier a été déterminée à l'aide d'un test non paramétrique sur les rangs. A été considéré comme outlier, toutes valeurs n'étant pas comprises dans l'intervalle défini par la relation :

$$X_{OUT} \notin [Q_{25} - 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25}), Q_{75} + 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25})]$$

Équation 4

dans laquelle la valeur Q_α correspond au quantile d'ordre α .

Les outliers identifiés seront retirés de leur distribution et l'analyse de Weibull pourra dès lors être effectuée.

3.4.2. La statistique de Weibull

La fonction de distribution de Weibull $F(\sigma_c)$ est couramment utilisée pour estimer l'homogénéité du matériau vis-à-vis d'une contrainte (mécanique) qui lui est imposé (par exemple une indentation) – Voir l'Équation 5.

σ_c représente une valeur critique de la caractéristique de la contrainte quand à σ_0 et m ils représentent respectivement un paramètre d'échelle et le module de Weibull [GON02][FET03].

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

Équation 5

Le module de Weibull (m) est considéré comme un indicateur de variabilité universelle. Peu importe la technique qui sera utilisée pour solliciter le matériau étudié, il sera possible d'exprimer la variabilité de la résistance de ce matériau à cette sollicitation à l'aide du module de Weibull.

Plus le module de Weibull (m) associé à un échantillon est grand/petit, plus le comportement de l'échantillon vis-à-vis d'une sollicitation sera homogène/hétérogène.

Le module de Weibull d'une craie est de l'ordre de 5, il est de 10 pour les céramiques synthétisées en laboratoire et de 100 pour les aciers et autres composés métalliques.

3.4.3. Le module de Weibull pour notre étude

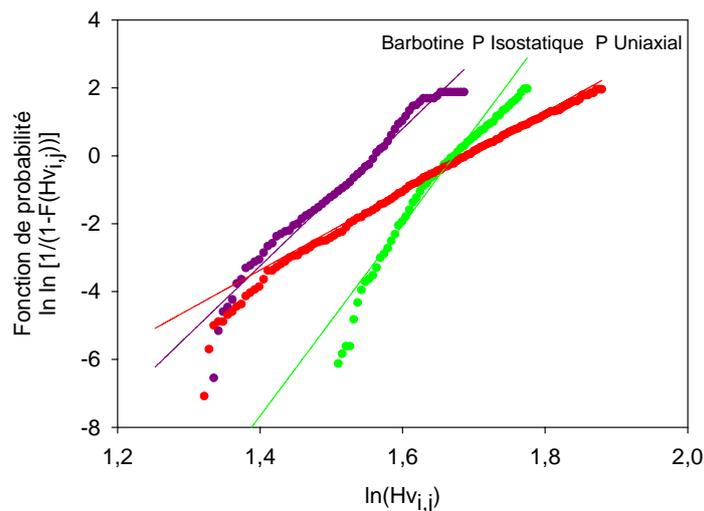
Dans notre étude, la sollicitation soumise aux matériaux est une indentation Vickers. La valeur de la dureté associée à cette indentation ($Hv_{i,j}$) est assimilée à la variable σ_c de la statistique de Weibull.

Un changement de variable et une transformation logarithmique adéquate permettent de réécrire l'expression générale de la statistique de Weibull sous la forme :

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1 - F(Hv_{i,j})} \right) = m \cdot \ln(Hv_{i,j}) - m \cdot \ln(\overline{Hv_i})$$

Équation 6

Grâce à cette expression, il devient possible de déduire le paramètre de Weibull à l'aide d'une régression linéaire simple sur les résultats obtenus (voir Graphe 2).



Graphe 2

3.4.4. Le module de Weibull de nos trois échantillons

Le module de Weibull (m) et le paramètre d'échelle ($\sigma_0 = Hv_i$) déterminés pour chaque échantillon sont repris dans le Tableau 3. On y retrouve également le coefficient de détermination pour chaque régression.

	Barbotine	P Uniaxial	P Isostatique
m	20.2	11.6	28.1
\overline{Hv}_i (GPa)	4.62	5.2	5.22
R^2	0.97	0.99	0.87

Tableau 3

Il apparaît que l'échantillon pressé par voie isostatique/uniaxiale présente le module de Weibull le plus/moins élevé. Les valeurs moyennes de chaque distribution issues de l'analyse de Weibull sont en parfait accord avec celles observées lors de l'analyse des données brutes (voir Tableau 2 au point 3.2).

Nous noterons cependant que le coefficient de corrélation de la régression linéaire ayant trait à l'échantillon pressé par voie isostatique peut paraître un peu faible ($R^2=0.87$). Ceci voudrait-il signifier que la variabilité des mesures de dureté par la méthode de l'indentation ne peut être modélisée par une distribution de Weibull ?

Il convient de le vérifier.

Un test du Chi-carré de Pearson a été effectué pour chaque distribution d'échantillon. Pour chaque échantillon, la distribution théorique de Weibull ajustée aux valeurs des données brutes a été comparée avec la distribution expérimentale.

Le test du Chi-carré révèle que la distribution de Weibull est bien adaptée à la description de chacune de nos distributions expérimentales (p valeur < 0.001).

3.5. Analyse statistique

Nous souhaitons à présent déterminer si la méthode de mise en forme choisie influence significativement ou non la dureté (et la densité) des échantillons.

Afin de répondre à cette question, nous devons tester si les distributions sont significativement différentes entre elles.

L'analyse de variance à un critère permet de tester cette hypothèse.

Cependant les conditions d'utilisation de l'analyse de variance (distribution 'normale' et homoscedasticité des séries données) ne sont pas remplies.

Nous devons donc avoir recours à l'utilisation d'un test non paramétrique de type Kruskal-Wallis pour tester cette hypothèse.

Une simple analyse des données brutes laisse à penser que l'on peut discriminer la mise en forme par coulage de la mise en forme par pressage.

On observe en effet une densité de 60% (et une dureté de 4.548 GPa) pour l'échantillon coulé alors que les matériaux pressés sont caractérisés par une densité de 69 % (dureté : 5.12 GPa (Uniaxial) , 5.211 GPa (Isostatique)).

Le test de Kruskal Wallis ne s'y trompe pas ; une p-valeur < 0.0001 indique que la distribution des valeurs de dureté associées à l'échantillon coulé par barbotine ne peut pas être confondues avec les distributions des valeurs de duretés enregistrées pour les échantillons pressés.

Il est intéressant d'effectuer ce même test pour caractériser les deux échantillons pressés seulement (rigoureusement, il convient d'utiliser alors un test de Mann Whitney lorsque le test n'est effectué que sur deux populations).

Cette fois le test de Kruskal Wallis mené sur les distributions de valeurs de dureté associées aux deux échantillons pressés donne comme résultat un p valeur de 0.733. Cette valeur étant largement supérieure au seuil de tolérance de 0.05, l'hypothèse de différence significative entre les échantillons ne peut pas être rejetée.

3.6. Conclusions.

La technique de mise en forme de la poudre influence considérablement les propriétés de la céramique.

La poudre utilisée pour cette étude étant formée d'agglomérats relativement mous, il apparaît des défauts de mise en forme lorsque la compaction est utilisée comme technique de mise en forme.

La technique de mise en forme par barbotine donne un composé relativement homogène, sans trop de zone de disparité en son sein, mais dont la densité à cru n'est pas des meilleurs.

A l'inverse, les techniques de mise en forme par pressage donnent des composés présentant des zones de disparité mais dont les densités à cru sont meilleures.

S'il y a possibilité de discriminer les échantillons mis en forme par voie de barbotine de ceux mis en forme par voie de pressage, il n'y a pas de différence significative entre les échantillons mis en forme en utilisant deux techniques des pressages différentes.

4. Facteurs expérimentaux influençant la compaction

La compréhension de la cohésion d'un assemblage granulaire et des facteurs qui la conditionnent est capitale afin de garantir une cohésion parfaite du compact de poudre vis-à-vis des sollicitations que celui-ci peut rencontrer.

Une étude systématique a donc été réalisée sur ce sujet.

Conformément à notre stratégie expérimentale (chapitre 3), nous utiliserons les méthodes de planification expérimentale dans cette étude.

4.1. Enoncé du problème

Nous souhaitons étudier l'influence que peut avoir

- la granulométrie de la poudre,
- la pression exercée (par voie isostatique),
- la teneur en liant

sur la densité et la cohésion d'un composé à cru.

4.2. Formalisation

Ce problème comporte trois paramètres expérimentaux et nous enregistrerons deux réponses.

Dans le tableau présenté ci-dessous, on retrouve le domaine d'exploration pour chaque paramètre expérimental ainsi que les abréviations utilisées pour chacun d'entre eux.

	Abbréviation	Unités	Type	Domaine
PARAMETRES				
Granulométrie de la poudre	G	µm	Quantitative	600 - 1600
Pression exercée	P	bars	Quantitative	1000 - 2000
Teneur en liant	T%	% masse	Quantitative	0 - 2
REPONSES				
Contrainte de rupture	Cr	N/mm ² = Mpa	Quantitative	0 - 10
Densité relative à cru	D	%	Quantitative	50 - 70

Tableau 4

Dans cette étude, nous utiliserons les trois types de poudres qui ont été sélectionnées précédemment (cf chapitre 4).

Une pression minimale suffisante doit être appliquée afin de préformer la poudre sous la forme d'une éprouvette ; cette pression minimale a été fixée à 1000 bars. La pression maximale sera quant à elle fixée à 2000 bars.

Nous souhaitons étudier l'impact que peut avoir un agent liant sur la tenue du matériau à cru. Nous comparerons des échantillons ne contenant aucun agent liant

(0% en masse) à des échantillons contenant des teneurs en liant (maximum 2% en masse).

Cette limite de 2% en masse nous semble raisonnable. Selon la littérature, des teneurs en liant trop importantes seraient nuisibles au frittage. En effet, lors de l'étape de déliantage, une trop grande teneur en liant aboutira à la formation d'un grand nombre de (macro) pores très difficiles à résorber lors de l'étape de frittage.

Deux réponses seront enregistrées, la charge à la rupture et la densité relative de l'éprouvette à cru. La charge à la rupture ne devrait pas être supérieure à 10 Mpa tandis que la densité relative devrait être comprise entre 50 et 70 %.

La charge à la rupture sera déterminée à l'aide d'un test de flexion 3 points qui sera décrit au point 3.4.1 (chapitre 7).

La densité relative est déterminée à l'aide de la triple pesée d'Archimède ; cette méthode est expliquée au point 2.4.1 (chapitre 7).

4.3. La planification

Nous souhaitons étudier l'influence de trois paramètres expérimentaux décrits au travers de trois variables quantitatives continues.

Nous utiliserons donc un plan de la famille des plans factoriels.

Dans un premier temps nous utiliserons un plan factoriel complet à 2 niveaux, il est composé de 8 points supports et la valeur du point central sera déterminée 3 fois (soit un total de 11 essais). Ce plan orthogonal nous permettra d'estimer un modèle complet d'ordre 1 (facteurs d'ordre 1 + interactions entre facteurs).

Si nécessaire, il nous sera possible de faire évoluer ce plan vers un plan composite factoriel *cubique faces centrées* (14+3) ou un plan factoriel complet à 3 niveaux (27+3). Il sera alors possible d'estimer un modèle complet d'ordre 2.

Le plan utilisé est représenté graphiquement par la Figure 8:



Figure 8

4.4. L'expérimentation

4.4.1. Mode opératoire

Les poudres utilisées ont été sélectionnées sur bases des critères décrits dans chapitre 4.

Les poudres contenant un agent liant ont été préparées selon la méthode suivante : Le pourcentage en masse adéquat de gomme arabique a été mis en solution dans un grand volume d'eau chaude. La poudre y a ensuite été ajoutée sous agitation

constante, un chauffage de 80°C est maintenu de manière à évaporer un maximum d'eau du milieu. Pour finir, la préparation ainsi obtenue a été séchée complètement sous étuve.

La poudre séchée résultante a ensuite été broyée à l'aide d'un mortier et tamisée à l'aide d'un tamis.

4.4.2. Expériences et résultats

Le Tableau 5 reprend les 11 essais réalisés ainsi que les résultats qui ont été obtenus pour chaque essai.

Granulométrie	Pression	Teneur Liant	Charge Rupture (Mpa)	Densité relative (%)
-1	-1	-1	1.8	57
1	-1	-1	1.26	54
-1	1	-1	3.1	59
1	1	-1	1.4	57
-1	-1	1	2	56
1	-1	1	1.4	54
-1	1	1	3	58
1	1	1	1.3	56
0	0	0	2	55
0	0	0	1.5	56
0	0	0	1.7	54

Tableau 5

4.5. La régression et l'analyse statistique

Afin de modéliser le comportement des réponses en fonction des paramètres expérimentaux une régression de type MLR a été utilisée.

Selon le plan choisi, le modèle générique sera le suivant :

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i-1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Équation 7

Pour rappel, la régression MLR estime par la méthode des moindres carrés, les coefficients de régression β qui minimiseront la somme des écarts par rapport aux points expérimentaux.

4.5.1. Analyse de variance & valeur de coefficients de modélisation pour la charge à la rupture

Le Tableau 6 présente les résultats de l'analyse de la variance pour la charge à la rupture.

Source de variabilité	Degré liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F test	p valeur
Total	11	42.1876	3.83524		
Constante	1	38.0556	38.0556		
Total corrigé	10	4.132	0.4132		
ANOVA 1 : Validité du modèle					
Total corrigé	10	4.132	0.4132		
Régression	6	3.9387	0.65645	13.5841	0.012
Résidus	4	0.1933	0.048325		
ANOVA 2 : Manque d'ajustement					
Résidus	4	0.1933	0.048325		
Erreur due au modèle	2	0.0666334	0.0333167	0.526053	0.655
Erreur pure (variance expérimentale)	2	0.126667	0.0633333		
R ² = 0.953					
R ² ajusté = 0.883					
Résidus = 0.2138					

Tableau 6

La p-valeur (p=0.012) associée à l'analyse de variance relative à la validation du modèle étant inférieure au seuil critique de 0.05, on peut affirmer que le modèle est censé et qu'il comporte au moins un facteur pouvant être considéré comme statistiquement significatif.

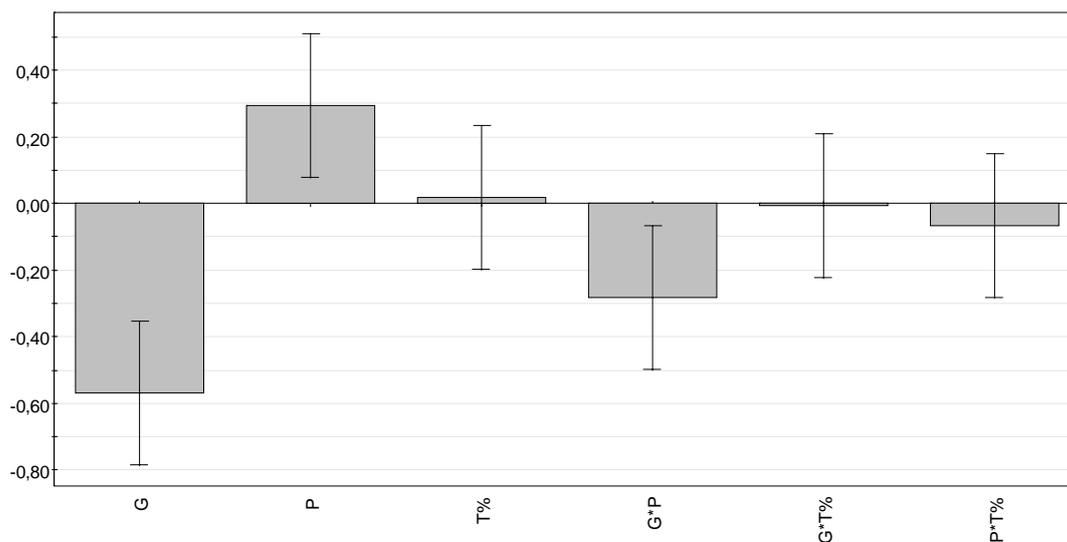
La seconde p-valeur (p=0.655) associée à la décomposition de la variance résiduels étant supérieur au seuil critique de 0.05, il apparaît que la variabilité expérimentale est du même ordre de grandeur que la variabilité associée à l'erreur de modélisation pure. En l'occurrence, le modèle sélectionné (ordre 1 complet) semble bien adapté à la description de l'évolution de la réponse au travers du domaine expérimental délimité par les 3 facteurs.

Le Tableau 7 présente les valeurs des coefficients centrés et standardisés (CS), l'erreur standard, la p-valeur ainsi que l'intervalle de confiance associé à chaque coefficient.

	Coefficient CS	Erreur standard	p valeur	Intervalle confiance (+/-)
Constante	1.86	0.0662811	9.59E-06	0.184027
G	-0.5675	0.0777215	0.00187072	0.21579
P	0.2925	0.0777215	0.0197161	0.21579
T%	0.0175	0.0777215	0.832888 !	0.21579
G*P	-0.2825	0.0777215	0.0220664	0.21579
G*T%	-0.00749991	0.0777215	0.927768 !	0.21579
P*T%	-0.0674999	0.0777215	0.434132 !	0.21579

Tableau 7

Ces mêmes informations sont représentées de manière plus visuelle sur le Graphe 3.



Graphe 3

Il ressort de la modélisation que la pression maximale de compaction (P) influence proportionnellement la charge à la rupture de l'éprouvette.

L'effet de la granulométrie (G) est inversement proportionnel à la résistance à la rupture.

En d'autres mots une granulométrie peu élevée et une pression maximale de mise en forme devraient donner le composé à cru le plus résistant.

Cette tendance est confirmée par le coefficient négatif associé au facteur d'interaction entre la granulométrie de la poudre et la pression de mise en forme (G x P).

Quant à la teneur en liant (T), elle n'influence pas significativement la résistance à la rupture de notre matériau. Les propriétés morphologiques de la poudre peuvent certainement expliquer cette très faible dépendance.

En effet, notre poudre est caractérisée par la présence d'agglomérats mous, se déformant facilement sous l'effet d'une contrainte de mise en forme.

L'effet d'un quelconque agent liant sur la résistance à la rupture d'un échantillon à cru aurait sans doute été plus important lorsqu'il s'agit d'étudier la mise en forme par compaction d'une poudre caractérisée par des agglomérats 'durs'.

4.5.2. Analyse de variance & valeur de coefficients de modélisation pour la densité à cru

Le Tableau 8 présente les résultats de l'analyse de la variance pour la densité à cru.

Source de variabilité	Degré liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F test	p valeur
Total	11	34524	3138.55		
Constante	1	34496	34496		
Total corrigé	10	28	2.8		
ANOVA 1 : Validité du modèle					
Total corrigé	10	28	2.8		
Régression	6	21.75	3.625	2.31999	0.217 !
Résidus	4	6.25001	1.5625		
ANOVA 2 : Manque d'ajustement					
Résidus	4	6.25001	1.5625		
Erreur due au modèle	2	4.25002	2.12501	2.12501	0.32
Erreur pure (variance expérimentale)	2	2	0.999999		
R ² = 0.777					
R ² ajusté = 0.442					
Résidus = 1.25					

Tableau 8

La p-valeur ($p=0.217$) associée à l'analyse de variance relative à la validation du modèle étant supérieure au seuil critique de 0.05, il s'avère que la part de la variabilité expliquée par la régression n'est pas significativement supérieure à la part de variabilité associée aux résidus.

Aucun coefficient du modèle (β) ne sera significativement différent de 0 et aucun paramètre ou interaction ne sera statistiquement significatif sur l'évolution de la réponse (ici la densité du composé à cru) à travers le domaine expérimental.

Notons en outre que les valeurs des coefficient de corrélation R^2 et R^2 ajustés au nombre de degré de liberté sont faibles (respectivement 0.777 et 0.442).

En revanche, le modèle isolé ne semble pas être caractérisé par un manque d'ajustement ($p\text{-valeur} = 0.32 > 0.05$).

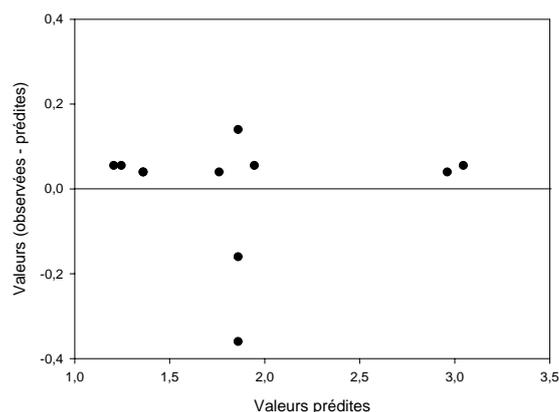
4.6. Validation des modèles

4.6.1. Validation du modèle relatif à l'évolution de la charge à la rupture.

Rappelons qu'avant de valider un modèle, il est indispensable de s'assurer que celui-ci est homogène au travers de l'ensemble du domaine expérimental.

On étudie l'évolution de la différence entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites par le modèle en fonction des valeurs prédites.

Les résidus doivent idéalement être distribués de manière aléatoire et de même ordre de grandeur (proche de zéro).



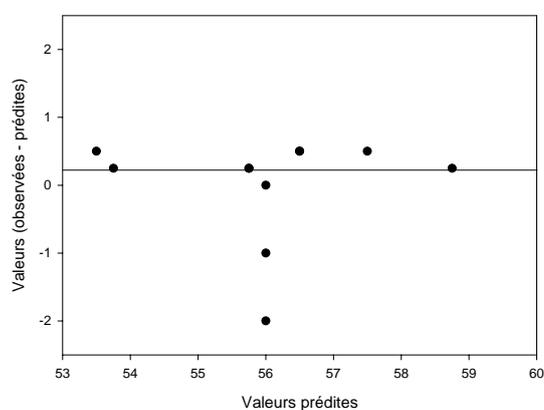
Graphe 4

L'analyse du Graphe 4 nous enseigne que les valeurs prédites par le modèle seront globalement légèrement sous estimées.

Malgré ce constat nous considérerons que les résidus du modèle sont raisonnablement distribués et nous considérons donc le modèle comme acceptable.

4.6.2. Validation du modèle relatif à l'évolution de la densité du composé à cru

Nous analyserons similairement la distribution des résidus pour le modèle décrivant l'évolution de la densité du composé à cru au travers du domaine expérimental.



Graphe 5

L'analyse du Graphe 5 nous enseigne que, à nouveau, les valeurs prédites par le modèle seront globalement légèrement sous estimées. Pour les mêmes raisons qu'énoncées précédemment, nous considérerons le modèle comme acceptable.

5. Conclusions

Au cours de ce chapitre, nous avons démontré que la technique de mise en forme de la poudre pouvait influencer les propriétés morphologiques de la céramique à cru et frittée.

Rappelons que la technique de mise en forme par barbotine donne un composé relativement homogène, sans trop de zones de disparité en son sein, mais dont la densité à cru n'est pas des meilleures.

A l'inverse, les techniques de mise en forme par pressage donnent des composés présentant des zones de disparités mais dont les densités à cru sont plus élevées.

L'étude systématique réalisée sur les paramètres influençant la compaction d'une poudre a révélé que plus la poudre sera fine et plus la pression de compaction sera importante, plus la résistance du matériau à cru sera élevée.

Les propriétés *granulo-morphologiques* de la poudre n'ont pas permis de mettre en évidence un quelconque effet d'un agent liant sur les propriétés de compaction de notre poudre.

6. Références

[BOC95]

Boccaccini, A.R., Trusty, P.A., Taplin, D.M.R., *Materials Letter*, **1995**, 24(4), 199-205.

[BOS05]

« Synthèse et mise en forme d'une nouvelle céramique réfractaire BaZrO₃ », F.Boschini, *Thèse de doctorat*, **2005**, Université de Liège.

[BRO83]

Broese van Groenou, A., Lisenburg, R.C.D., *Journal of the American Ceramic Society*, **1983**, 66, C156.

[COB63]

Coble R.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **1963**, 56(9), 461-466.

[EWS97]

Ewsuk, K.G., *Materials Research Society Bulletin*, **1997**, 22[12], 14-18.

[FET03]

Fett, T., Ernst, E., Munz, D., Badenheim, D., Oberacker, R., *Journal of the European Ceramic Society*, **2003**, 23, 2031-2037.

[GRE72]

Greskovich, G., *Physics of sintering*, **1972**, 4(1), 33-46.

[GEA61]

Geary, M.C., *Journal of the American Ceramic Society*, **1961**, 44(10), 513-522.

[GON02]

Gong, J., *Ceramics International*, **2002**, 28, 767-772.

[LIN87]

Liniger, E., Raj, R., *Journal of the American Ceramic Society*, **1987**, 70(11), 843-849.

[LUN82]

Lund, J.A., *International Journal of Powder Metallurgy & Powder Technology*, **1982**, 18(2), 117-127

[McG61]

McGeary, R.K., *Journal of the American Ceramic Society*, **1961**, 44,

[MOO85]

Moon, J.A., Choi, J.-S., *Powder Metallurgy*, **1985**, 28(1), 21-28.

[ONO83]

Onoda, G.Y., *Journal of the American Ceramic Society*, **1983**, 66(4), 297-301.

[POQ02]

Poquillon, D., Lemaitre, J., Baco-Carles, V., Tailhades, Ph., Lacaze, J., *Powder Technology*, **2002**, 126, 65-74.

[RAJ99]

Raj, P.M., Cannon, W.R., *Journal of the American Ceramic Society*, **1999**, 82(10), 2619-2625.

[SHU02]

Shui, A., Uchida, N., Uematsu, K., *Powder Technology*, (**2002**), 127, 9-18.

[SHU02b]

Shui, A., Kato, Z., Tanaka, S., Uchida, N., Uematsu, K., *Journal of the European Ceramic Society*, **2002**, 22, 311-316.

[SMI84]

Smith, J.P., Messing, G.L., *Journal of the American Ceramic Society*, **1984**, 67(4), 238-242.

[UEM97]

Uematsu, K., Ohsaka, S., Shinohara, N., Okumiya, M., *Journal of the American Ceramic Society*, **1997**, 80, 1313-1315.

[WEI51]

Weibull, W., *Journal of Applied Mechanics*, **1951**, 293-297.

[ZHA96]

Zhang, T., Blackburn, J., Bridgwater, J., *Journal of Material Science*, **1996**, 31, 5891-5896.

[ZHE88]

Zheng, J., Reed, J.S., *Journal of the American Ceramic Society*, **1988**, 71 C456.

Chapitre 6

Etude dilatométrique du frittage

Il est difficile de faire triompher des opinions qui ne sont pas celles de tout le monde
(Arsène Bessette)

Avant d'étudier en profondeur le frittage d'un composé, il est utile de réaliser une étude de dilatométrie qui permet de suivre l'évolution de la densification d'un composé en fonction du cycle thermique qu'on lui impose.

A nouveau, cette étude de frittage a été menée de façon systématique en ayant recours à la technique de planification expérimentale de manière à optimiser notre recherche.

Nous avons également souhaité identifier quel(s) étape(s) du cycle thermique étai(en)t particulièrement importante(s) et comment leur(s) importance(s) sur le taux de densification d'un composé évoluai(en)t en fonction des paramètres du cycle thermique.

1. LE TRAITEMENT THERMIQUE DU FRITTAGE.....	3
2. PRINCIPES ET INTÉRÊTS DE L'ÉTUDE DE DILATOMÉTRIE	3
3. L'ÉTUDE DE DILATOMÉTRIE	4
3.1. STRATÉGIE EXPÉRIMENTALE.....	4
3.2. MODE OPÉRATOIRE.....	5
3.3. MODÉLISATION & ANALYSE DES RÉSULTATS	6
3.3.1. <i>Analyse rapide de la corrélation entre les réponses</i>	6
3.3.2. <i>La régression PLS plutôt que la régression MLR</i>	7
3.3.3. <i>Contrôle et choix des paramètres de la régression PLS</i>	7
3.3.3.1. Le nombre de composantes PLS	7
3.3.3.2. Ajustement entre les pseudo-composantes (t1.u1), (t2.u2).....	7
3.3.4. <i>Modèle retenu et analyse statistique</i>	8
3.3.4.1. Analyse de variance des modèles (M% - P% - D%).....	8
3.3.4.2. Coefficients des modèles (M% - P% - D%).....	9
3.3.4.3. Analyse des résidus	13
3.3.4.4. Aptitude de prédiction des modèles retenus.....	14
4. CONCLUSIONS	15
5. RÉFÉRENCES	16

1. Le traitement thermique du frittage

Le frittage est un processus physico-chimique permettant la consolidation d'un matériau granulaire préalablement mis en forme.

La véritable force motrice du frittage consiste en la transformation des nombreuses interfaces *solide-vapeur* caractérisant le matériau sous sa forme granulaire dispersée en interfaces *solide-solide* présentes dans le matériau fritté ; cette transformation permet au système de réduire son énergie libre.

Afin d'activer et d'améliorer les procédés de diffusion de matière responsables des mécanismes de coalescence et de frittage, le système doit être chauffé parfois à de très hautes températures.

Le traitement thermique est donc une étape essentielle dans l'obtention d'un composé fritté.

Souvent le traitement thermique s'effectue à la pression atmosphérique sans contrôle particulier de l'atmosphère dans laquelle le système se trouve.

Cependant, selon la nature du matériau à fritter il est possible que le traitement thermique soit réalisé sous pression (mécanique ou non) et/ou sous atmosphère contrôlée (argon, azote, hydrogène,...).

Parfois la contrainte de contrôle de l'atmosphère du frittage provient d'un impératif technique. En effet, le frittage de masses céramiques requiert des traitements thermiques dont les températures d'isotherme peuvent être très élevées.

Les résistances chauffantes des fours permettant d'atteindre ces températures sont souvent sensibles à l'oxygène et se détruisent en sa présence aux hautes températures. Un traitement thermique sous atmosphère contrôlée (azote) est alors indispensable.

Dans notre travail, l'étude du frittage aura lieu sans contrainte particulière. Les traitements thermiques auront lieu sous air à pression atmosphérique.

Avant toute étude rigoureuse de frittage, il est sage d'effectuer une étude de dilatométrie de façon à cerner globalement le problème [BRE06] [GEO05] [FOR04] [TRA01] [ABI97].

2. Principes et intérêts de l'étude de dilatométrie

Doit-on s'attendre à détecter une température de frittage optimale, pour quelle température observerait-on la vitesse de densification/retrait la plus élevée, quel est le coefficient de dilatation du matériau ?

Ces questions, parmi d'autres, trouveront réponses à la suite de l'analyse des courbes de dilatométrie. Il sera en outre possible d'appréhender les mécanismes à la base du phénomène de frittage de nos composés.

Lors d'une analyse de dilatométrie, la variation absolue ou relative de la longueur d'un composé est enregistrée en continu durant le traitement thermique.

Dans une chambre spécifique, l'échantillon à analyser est fermement maintenu entre un support et une canule mobile. Durant le traitement thermique, la variation de longueur de l'échantillon sera mesurée par l'intermédiaire du déplacement de la canule mobile ; celle-ci étant reliée à un capteur de déplacement inductif.

On observe habituellement les trois phénomènes concomitants suivants durant une analyse :

- Augmentation du volume du composé sous l'effet de la dilatation des grains soumis à une température croissante ;
- Retrait important de l'échantillon, correspondant à son frittage ;
- Dilatation du produit densifié (la courbe de retour à la température ambiante permet d'estimer le coefficient de dilatation du matériau dense).

3. L'étude de dilatométrie

3.1. Stratégie expérimentale

L'étude préliminaire de dilatométrie est d'autant plus importante que notre stratégie expérimentale est basée sur la méthodologie de planification expérimentale qui requiert un domaine expérimental bien défini. Il convient donc de s'assurer que le phénomène de frittage évolue significativement à l'intérieur du domaine expérimental.

Nous pouvons décomposer le cycle thermique en trois parties :

- La rampe de montée en température (de la température ambiante jusqu'à la température de l'isotherme),
- La durée de l'isotherme,
- La rampe de refroidissement.

Durant le cycle thermique, le composé va se densifier avec plus ou moins d'efficacité selon les conditions expérimentales. Il est dès lors possible d'attribuer à chacune des trois étapes une fraction (exprimée en pourcent) de la densification totale que le matériau a subit durant le cycle thermique de frittage.

Nous souhaitons étudier au travers des courbes de dilatométrie comment évoluent ces fractions de densification en fonction des quatre facteurs expérimentaux que nous avons retenus pour cette étude. Un modèle général sera proposé à cet effet.

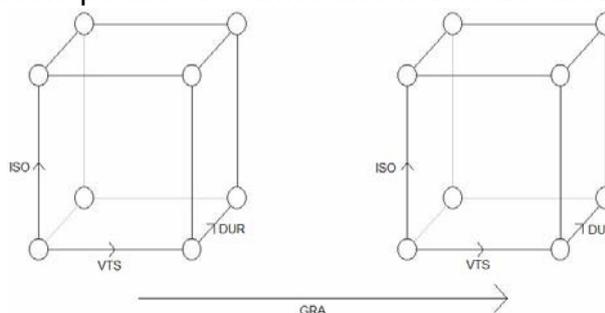
Le Tableau 1 présente les paramètres expérimentaux, le domaine expérimental exploré ainsi que les réponses enregistrées.

Paramètres	Abbréviation	Unités	Type de variable	Domaine expérimental
Température isotherme	ISO	°C	Quantitative	1350 - 1650
Vitesse chauffe	VTS	°C/min.	Quantitative	1 - 10
Durée isotherme	DUR	min.	Quantitative	120 - 720
Granulométrie	GRA	nm	Quantitative	600 - 1600
Réponses - taux de densification				
Montée	M%	%	Quantitative	0 - 100
Palier	P%	%	Quantitative	0 - 100
Descente	D%	%	Quantitative	0 - 100

Tableau 1

Le domaine de variation théorique des trois réponses varie de 0 à 100%. La somme des trois contributions sera égale à 100% ; les valeurs des réponses sont donc liées entre elles.

Un plan de type factoriel à deux niveaux a été utilisé lors de cette étude de dilatométrie. Ce type de plan à 16 + 3 essais permet d'estimer un modèle linéaire. Il sera toujours possible de faire évoluer ce plan vers un plan de type central composite ou de type factoriel complet à 3 niveaux s'il s'avère nécessaire de prendre en compte dans le modèle d'éventuels effets quadratiques. Le Graphe 1 représente schématiquement le plan factoriel complet à deux niveaux retenu.



Graphe 1

3.2 Mode opératoire

Les échantillons nécessaires pour réaliser des essais de dilatométrie sont élaborés par pressage isostatique de la poudre dans un moule spécifique en polyéthylène.

L'échantillon cylindrique à cru ainsi mis en forme, caractérisé approximativement par un diamètre de 10 mm et une hauteur de 10 mm, a été placé entre le support et la canule de déplacement du dilatomètre (*SETARAM – TMA92-1618*). Une légère pression a été appliquée de manière à maintenir le contact entre la canule et l'échantillon lors du retrait inhérent à la densification du matériau.

Le four à élément chauffant en carbone permet d'atteindre des températures élevées (1700°C) mais uniquement sous atmosphère contrôlée d'azote. Nos études de dilatométrie ont donc été menées sous cette atmosphère particulière.

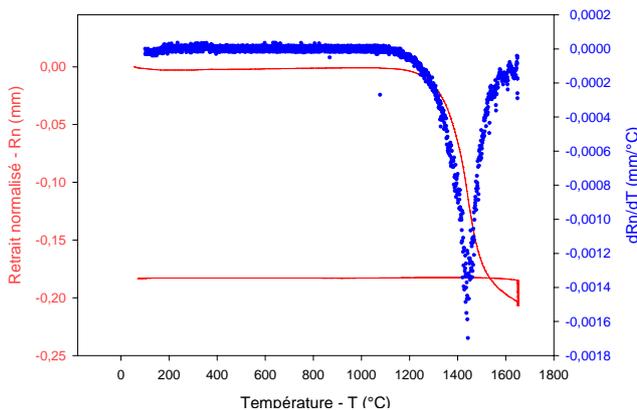
Bien que l'on mesure le déplacement/retrait de la canule selon une seule dimension (retrait normalisé par rapport à la hauteur initiale de l'échantillon), il est possible de déterminer le retrait volumique de notre composé durant le cycle thermique de frittage suivi par étude de dilatométrie. En effet, le zirconate de baryum étant caractérisé par une maille cristallographique de type cubique, le retrait associé au frittage s'effectuera de manière isotropique quels que soient les axes considérés.

19 essais ont été effectués répartis en 16 points supports et 3 répétitions d'un essai situé au milieu du domaine expérimental permettant de déterminer la variance expérimentale. Les cycles thermiques ont été élaborés en fonction des conditions expérimentales imposées par la planification expérimentale. La vitesse de refroidissement après le palier d'isotherme est fixée à 10°C/min.

Les conditions expérimentales ainsi que les trois réponses enregistrées pour chaque expérimentation sont présentées dans le Tableau 1.

Le Graphe 2 est typique de ceux que l'on peut tracer au départ de mesures de dilatométrie.

L'exemple est composé de points issus de l'étude de dilatométrie effectuée sur un échantillon mis en forme au départ de poudre de 0.6 µm, ayant été chauffé à une vitesse de 10°C/min. jusqu'à une température d'isotherme de 1650°C qui sera maintenue pendant 120 minutes avant d'être refroidit à une vitesse de 10°C/min. Il est habituel de suivre le retrait normalisé de l'échantillon en fonction de la température ainsi que le taux de retrait en fonction de la température.



Graph 2

Il apparaît que la température de 1650°C maintenue pendant deux heures provoque vraisemblablement une modification du composé ; il y a enregistrement d'une expansion du matériau témoignant d'une dé-

densification sans doute due à une croissance anormale des grains.

La température pour laquelle le retrait (et donc la densification) est le plus rapide est de l'ordre de 1450°C.

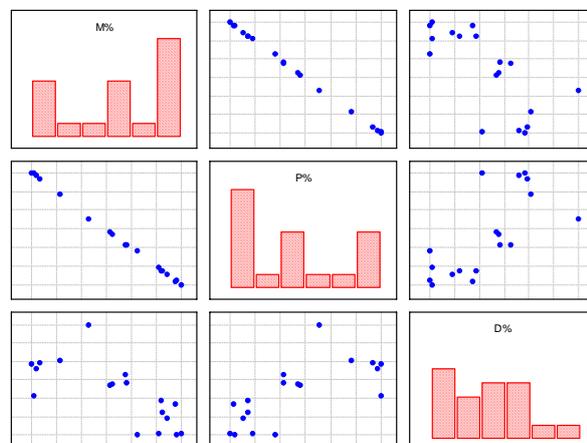
3.3. Modélisation & analyse des résultats

3.3.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses

Avant de procéder à l'étape de modélisation, il est intéressant d'évaluer comment sont corrélées les trois réponses entre elles. Nous présenterons à cet effet le scatterplot suivant (voir Graphe 3 ci-contre). Nous pouvons apercevoir que les trois réponses enregistrées sont intimement corrélées entre elles.

Les coefficients de corrélation de Pearson ont également été calculés et nous indique que les corrélations peuvent être considérées comme statistiquement significatives à un seuil de certitude de 95%.

De ces analyses des corrélations, il apparaît que les taux de densification durant l'étape de montée en



Graph 3

température (M%) sont inversement proportionnels à ceux relatifs aux étapes de palier d'isotherme (P%) et de descente en température (D%). Notons que le taux de densification durant l'étape de palier d'isotherme est proportionnel à celui correspondant à l'étape de descente en température.

Ces corrélations ne sont absolument pas surprenantes mais nous devons en tenir compte lors de notre étape de modélisation.

3.3.2. La régression PLS plutôt que la régression MLR

Dans cette thèse, la régression linéaire MLR sera couramment utilisée afin d'établir un modèle décrivant la variation d'une réponse enregistrée en fonction des facteurs expérimentaux à l'intérieur du domaine expérimental.

L'utilisation d'une régression MLR est particulièrement recommandée lorsque l'on cherche à établir un modèle au départ d'une seule réponse.

En revanche, lorsque plusieurs réponses ont été mesurées et que l'on cherche à établir des modèles, il est conseillé d'isoler un modèle général en prenant en compte simultanément toutes les variations des réponses en fonction des facteurs. Cette modélisation simultanée est d'autant plus conseillée s'il existe une forte corrélation entre les réponses.

En effet, dans le cas où il existe plusieurs réponses à modéliser, la régression de type PLS établira un modèle unique en tenant compte de la covariance existant entre les réponses. La régression MLR établira quant à elle autant de modèles qu'il y a de réponses ; ces modèles seront uniques et sélectifs et la corrélation existante entre les différentes réponses ne sera pas prise en compte.

Dans le cas présent, étant donné qu'il existe une forte corrélation entre les trois réponses enregistrées, nous utiliserons la régression PLS afin d'établir un modèle unique permettant de décrire comment évolue les différents taux en fonction des facteurs expérimentaux.

La théorie relative à la régression de type PLS a été présentée dans le chapitre 3.

3.3.3. Contrôle et choix des paramètres de la régression PLS

3.3.3.1. Le nombre de composantes PLS

La méthode des validations croisées (voir chapitre 3), nous permet de ne retenir que deux composantes PLS afin de modéliser par la suite le comportement des trois taux de densification au travers du domaine expérimental. Ces deux composantes permettent d'expliquer 90% de la variation totale du problème.

3.3.3.2. Ajustement entre les pseudo-composantes (t1.u1), (t2.u2)

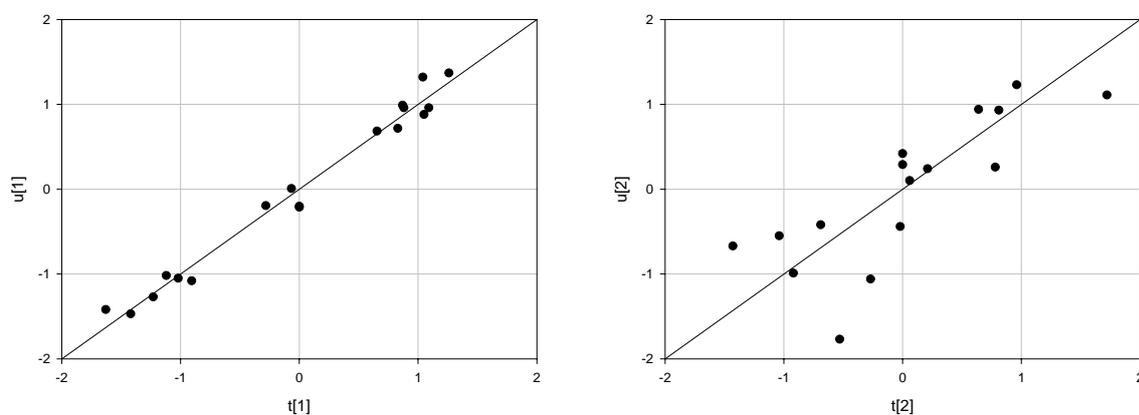
Rappelons que l'étude de la relation entre les pseudo-composantes t et u permet d'inspecter visuellement la structure de la corrélation entre les facteurs et les réponses pour une composante PLS donnée.

Ceci permettrait de visualiser si la composante orthogonale de X est à la fois la plus descriptive possible de la matrice des variables exogènes X et la plus explicative possible des variables endogènes Y.

Plus la corrélation entre les facteurs et les réponses est importante sur cette nouvelle composante, plus les points présents sur le graphe $[t][u]$ seront disposés selon la diagonale d'ordonnée à l'origine nulle et de pente unitaire.

L'étude de cette relation a pour but de détecter l'éventuelle présence de séquences et/ou d'outliers dans les données ; ce qui pourrait nuire gravement à l'étape de régression.

Seules les variables exogènes X ont été projetées dans le nouvel espace défini par les pseudo-composantes relatives aux deux premières composantes PLS (Graphe 4).



Graphe 4

La corrélation entre les deux pseudo-composantes t et u pour les deux premières composantes PLS est assez bonne. Il n'y aurait donc pas a priori d'outlier dans nos données.

3.3.4. Modèle retenu et analyse statistique

Des 11 termes théoriques, 7 ont été initialement retenus. Une analyse attentive des données permettait de suspecter la présence d'une interaction triple entre la température d'isotherme (ISO), la vitesse de chauffe (VTS) et la granulométrie de la poudre (GRA) – interaction ISO x VTS x GRA.

Huit termes ont donc finalement été utilisés afin de modéliser les comportements des trois réponses au travers du domaine expérimental.

3.3.4.1. Analyse de variance des modèles (M% - P% - D%)

Pour rappel, le modèle sera testé à l'aide de nombreux tests statistiques et il existe de nombreux coefficients permettant d'évaluer si le modèle est de bonne qualité ou non. L'analyse de variance est le point de départ dans le protocole de validation du

modèle. Ce point technique est développé abondamment dans le chapitre 3 (point 3.4. Qualité du modèle / analyse de variance).

Rappelons juste que lors de la *première décomposition de variance*, on distingue la variabilité expliquée par le modèle de la variabilité non expliquée.

La statistique associée à cette décomposition permet de déterminer si le modèle retenu possède au moins un terme statistiquement significatif ou, en d'autres mots, s'il est opportun de vouloir exprimer la variable à expliquer (Y) à l'aide d'une ou plusieurs variable(s) explicative(s) ou facteurs (x)

La *seconde décomposition de variance* permet quant à elle de s'assurer que le modèle ne souffre pas de manque d'ajustement par rapport aux données réelles. La statistique associée à ce test compare la variabilité totale due au manque d'ajustement par rapport à la variabilité expérimentale (voir chapitre 3, point 3.4.6. Manque d'ajustement du modèle).

Rappelons également qu'un modèle est caractérisé par un coefficient de détermination simple (R^2), un coefficient de détermination ajusté au nombre de degrés de liberté du système (R^2 ajusté) et un coefficient de prédictibilité (Q^2) – ces notions sont également présentées dans le chapitre 3.

Afin de ne pas alourdir la discussion, les tableaux récapitulatifs complets et relatifs aux analyses de variance sont présentés à la fin de ce chapitre.

Nous ne présenterons que le tableau résumé suivant (Tableau 2) :

	ANOVA 1 p valeur	ANOVA 2 p valeur	R^2	R^2 ajusté	Q^2
Montée M%	<0.0001	0.063	0.957	0.928	0.686
Palier P%	<0.0001	0.082	0.947	0.909	0.731
Descente D%	<0.0001	0.062	0.938	0.895	0.771

Tableau 2

Suite à l'analyse des valeurs de variance, on constate que le modèle retenu à 8 facteurs contient au moins un facteur que l'on peut considéré comme statistiquement significatif (p valeur ANOVA1 < 0.05) pour chacune des trois réponses (M%, P%, D%) ; en outre, l'analyse de variance ne détecte aucun manque d'ajustement pour chacun des trois modèles (p valeur ANOVA2 > 0.05).

Les coefficients de détermination simple et ajusté (R^2 et R^2 ajusté) sont de l'ordre de 90 à 95 %. Les coefficients de prédictibilité (Q^2) sont caractérisés par des valeurs plus faibles, de l'ordre de 70%. Ces valeurs sont tout à fait acceptables.

3.3.4.2. Coefficients des modèles (M% - P% - D%)

Ces coefficients sont relatifs à ceux de la régression des réponses enregistrées Y sur ces nouvelles composantes mais exprimés en fonction des variables prédictives x.

Pour alimenter la discussion, nous ne présenterons que les coefficients des 8 facteurs retenus pour effectuer la modélisation ainsi que leurs significativités (p-valeur) – voir Tableau 3.

Facteur	Coefficient CS Montée (M%)	p-valeur Montée (M%)	Coefficient CS Palier (P%)	p-valeur Palier (P%)	Coefficient CS Descente (D%)	p-valeur Descente (D%)
Constante	64.9072	<0.0001	24.6883	<0.0001	-0.3306	0.0076
ISO	32.6288	<0.0001	-25.4247	<0.0001	-1.1290	<0.0001
VTS	-9.1615	0.0034	9.3908	0.0016	-0.1137	0.2913 !
DUR	1.5957	0.5221 !	0.3093	0.8910 !	-0.3521	0.0062
GRA	-5.0605	0.0617 *	4.9378	0.0488	-0.0151	0.8853 !
ISO*VTS	8.4869	0.0046	-8.4444	0.0027	0.0565	0.5804 !
VTS*GRA	4.9926	0.0581 *	-2.7347	0.2293 !	-0.3937	0.0026
ISO*VTS*GRA	-4.1726	0.0952 *	3.6925	0.1051 *	0.0600	0.5459 !

Tableau 3

Suite à l'analyse des coefficients centrés et standardisés nous remarquons que le comportement du taux de densification durant la montée en température est inversement proportionnel au taux de densification relatif au palier de l'isotherme.

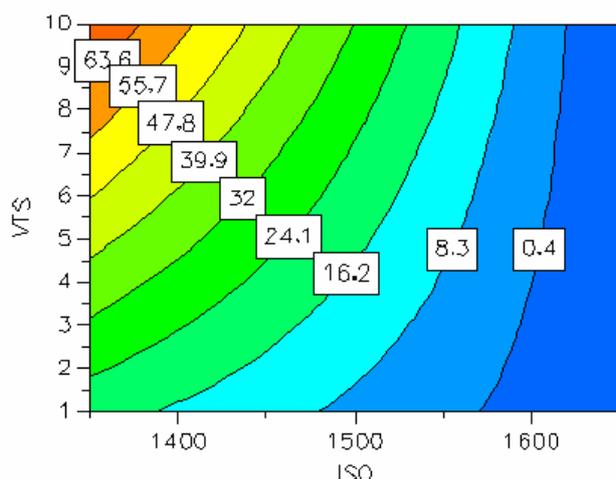
Certains paramètres et/ou interactions sont caractérisés par des p-valeur légèrement supérieures (marquées avec un astérisque) au seuil du risque alpha initialement fixé à 5%. En augmentant le seuil du risque alpha à 10%, les paramètres et/ou interactions tangentes peuvent être considérés comme statistiquement significatifs et seront retenus pour modéliser le comportement des taux de densification au travers du domaine expérimental.

Pour des températures d'isotherme élevées, le taux de densification le plus important sera enregistré lors de la montée en température.

En revanche, l'influence de l'étape de palier sur le taux de densification global est particulièrement marquée lorsque l'on chauffe rapidement des pièces mises en forme au départ de poudre grossière.

Illustrons ces observations à l'aide de graphiques :

Le Graphe 5 représente l'évolution du taux de densification lors de l'étape du palier de l'isotherme (P%) en fonction de la température de l'isotherme et de la vitesse de chauffe (la granulométrie de la poudre de départ et la durée de l'isotherme étant fixés à 600 nm et 120 min. respectivement). Il apparaît que le palier d'isotherme est particulièrement important dans les cycles thermiques caractérisés par des températures d'isothermes peu élevées (ISO=1350°C) et par des vitesses de chauffe rapide (VTS=10°C/min.). Ce palier d'isotherme est en revanche peu important si le cycle thermique est caractérisé par des températures



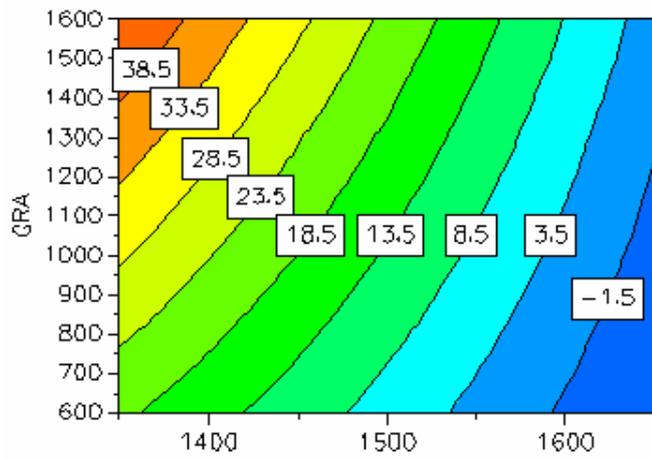
Graphe 5

d'isothermes élevées (ISO=1650°C) et par des vitesses de chauffe modérée (VTS=1°C/min.).

De prime abord, il serait également intéressant d'évaluer graphiquement quelle est l'importance de la rampe de montée en température. Cependant, l'analyse des corrélations entre les trois réponses (voir point 3.3.1) nous a renseigné que l'évolution

du taux de densification durant l'isotherme (palier) était inversement proportionnel à celui relatif au taux de densification durant la montée en température (rampe).

Le Graphe 6 représente quant à lui l'évolution du taux de densification lors de l'étape de palier de l'isotherme (P%) en fonction de la température de l'isotherme et de la granulométrie de la poudre de départ. Il ressort cette fois que le palier d'isotherme est particulièrement important dans les cycles thermiques caractérisés par des températures d'isothermes peu élevées (ISO=1350°C) et pour des composés mis en forme au départ de poudre présentant une granulométrie importante.



Graph 6

Si le cycle thermique est caractérisé par une température d'isotherme élevée et que le composé a été mis en forme avec une poudre plus fine, il est possible d'observer un phénomène dit de « dé-densification » (qui sera commenté et illustré dans le chapitre 7) caractérisé en dilatométrie par un taux de contraction négatif.

Ajoutons également que pour des basses températures d'isotherme et de courte durée d'isotherme, la variation du taux de densification lors de l'étape de refroidissement a été testée comme statistiquement significative.

La valeur constante relative à la modélisation du taux de densification durant l'étape de refroidissement est une valeur négative (-0.3306) qui a été testée comme statistiquement significative (p-valeur 0.0076). Ceci témoignerait-il d'un phénomène de dé-densification global des matériaux durant l'étape de refroidissement ? Non bien sûr, cette valeur négative témoigne cette fois de la contraction du matériau lors du refroidissement de celui-ci.

Nous l'avons mentionné dans le troisième chapitre, la régression PLS peut être utilisée comme outil exploratoire des données. Etant donné que la régression PLS établit un modèle unique pour l'ensemble des réponses enregistrées, il est possible, en établissant une relation entre le produit des poids des combinaisons (wc) linéaires pour deux des composantes PLS (wc[2] vs wc[1]), de visualiser simultanément la relation entre tous les facteurs expérimentaux et toutes les réponses enregistrées.

A l'aide de ce graphique, il est donc possible d'établir des corrélations entre les facteurs expérimentaux (ou interactions) et les réponses enregistrées à l'intérieur du domaine expérimental (Graph 7).

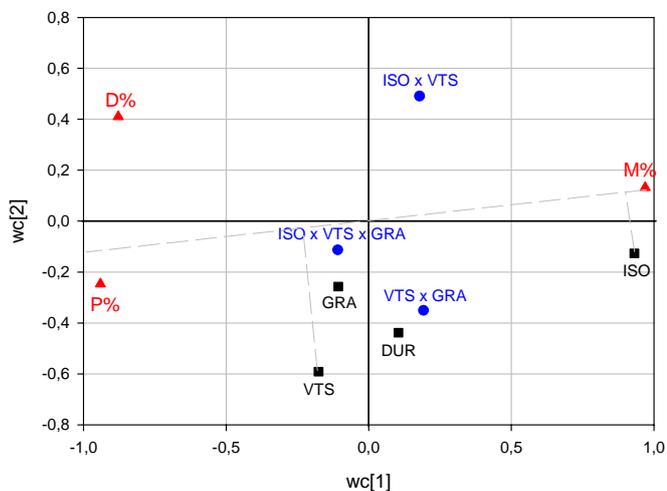
Prenons la réponse 'taux de densification durant la rampe de chauffe (montée en température) – M%', traçons une droite dite de référence passant par le point central (0,0) et le point relatif à ce taux M% (ligne pointillée), projetons ensuite les points relatifs aux variables explicatives, aux interactions, aux autres réponses sur cette droite (seules deux projections ont été effectuées dans l'exemple (VTS & ISO)).

Les projections de facteurs/interactions/réponses situées sur la première partie de la droite de référence (entre la variable d'intérêt (ici M%) et le point central) sont directement proportionnelles à cette variable d'intérêt.

Plus grande est la distance entre la variable d'intérêt et les projections de facteurs/interactions/réponses sur la droite de référence (passant par le point central (0,0) et le point relatif à la variable d'intérêt), moins importante sera la corrélation entre ces paramètres.

Dans notre cas, la projection du facteur expérimental isotherme (ISO) et des interactions (ISO x VTS) & (VTS x GRA) sur la droite

de référence se situent dans la première partie de cette droite de référence ; ceci témoigne de leur corrélation positive avec l'évolution du taux de densification durant l'étape de chauffe. En d'autres mots, une température d'isotherme élevée est globalement garante d'un taux de densification élevé durant l'étape de rampe de chauffe du cycle thermique.



Graph 7

Quant aux projections des facteurs/interactions/réponses situées sur la seconde partie de la droite de référence, ils sont inversement proportionnels à la variable d'intérêt. Plus grande est la distance entre la projection et la variable d'intérêt, plus importante sera la corrélation entre ces paramètres. Le facteur expérimental vitesse (VTS) dont la projection sur la droite de référence est éloignée de la réponse R% nous indique que les hauts taux de densification observés durant l'étape de chauffe étaient observés pour des vitesses de chauffe faible.

On remarque également que les taux de densification relatifs à la rampe de chauffe (M%) et le palier de chauffe (P%) sont inversement proportionnels.

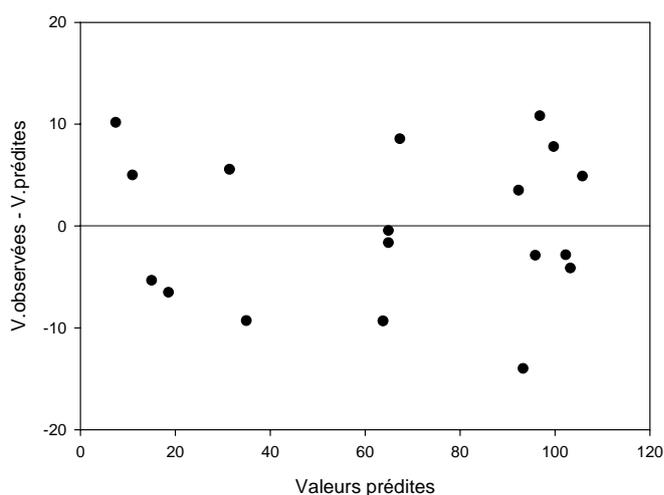
Toutes ces observations sont bien évidemment en parfait accord avec les valeurs de coefficients centrés et standardisés relatifs aux différents modèles.

Cette cartographie permet donc d'établir visuellement des corrélations entre les réponses, les facteurs et les interactions. Ceci peut se révéler particulièrement intéressant pour avoir une vision globale du problème lorsque celui-ci comporte de nombreuses réponses et/ou facteurs.

3.3.4.3. Analyse des résidus

Dans un modèle satisfaisant, les erreurs ou résidus doivent être distribués selon une loi normale de moyenne nulle et variance constante (homoscédasticité) ; les erreurs doivent être indépendantes et toutes les variables explicatives. Par ailleurs, les erreurs relatives à deux observations différentes, quelles qu'elles soient, ne doivent pas être corrélées entre elles.

Afin de vérifier cela, on a pour habitude de tracer un graphe établissant une relation entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs observées et prédites



Graph 8

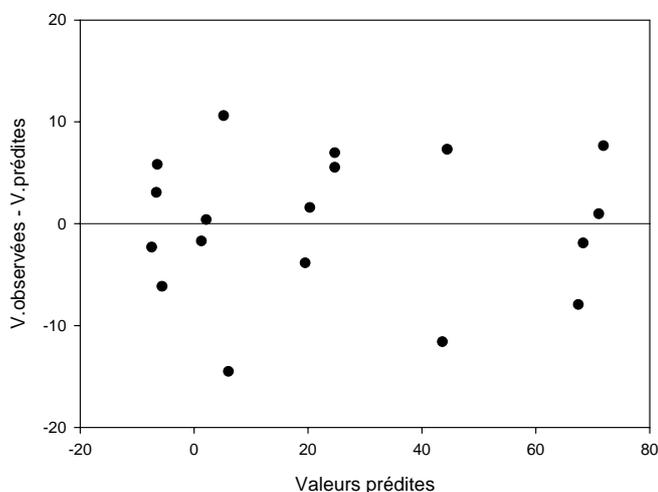
Le graphe des résidus relatif à la modélisation du taux de densification durant la **rampe de chauffe (M%)** (Graph 8) nous renseigne que les résidus sont relativement bien distribués selon une loi de type quasi normale. Le modèle ne semble pas sur- ou sous-estimer globalement le comportement du taux de densification M% dans l'ensemble du domaine expérimental. Sur ce même graphe, nous constatons que pour quatre conditions expérimentales testées, le modèle semble prédire des valeurs de taux de densification supérieures à 100%. Précisons que ces

constatations sont normales étant donné que les valeurs réellement observées pour ces conditions expérimentales étaient bien supérieures à 100%. Ceci pourrait paraître comme une aberration. En réalité, il n'en est rien et cela témoigne de la présence d'un processus de dé-densification de la céramique.

Similairement, selon le graphe des résidus relatifs à la modélisation du taux de densification durant le **palier de chauffe (P%)** (Graph 9), le modèle prédit pour certaines conditions expérimentales, des valeurs de taux de densification P% négatives. Cela n'est pas surprenant et témoigne de la présence d'une étape de *dé-densification* due à un traitement thermique trop long à trop haute température.

Quant à la distribution des résidus, celle-ci est relativement homogène et suit une loi quasi normale.

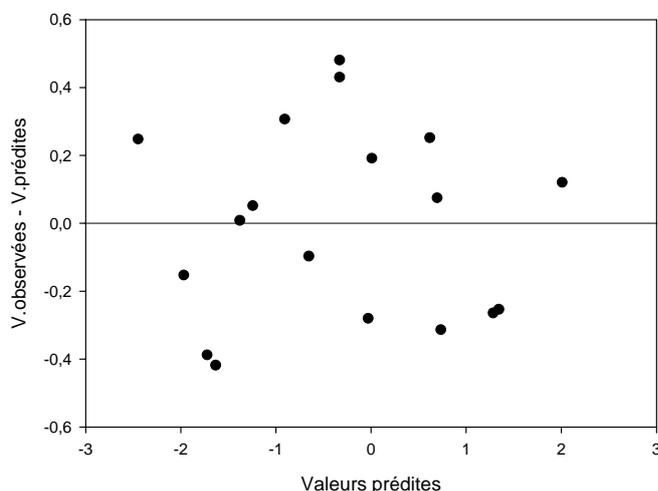
Après vérification de l'appartenance de ces quatre points pouvant paraître atypiques



Graph 9

(R% > 100% ; P% < 0%), il apparaît qu'ils ont trait à des conditions expérimentales exclusives regroupant une température de chauffe élevée (1650°C) et une granulométrie de poudre de départ faible (0.6 µm).

Le modèle prédit également des valeurs de taux de densification négatives durant l'étape de refroidissement (D%).



Graph 10

Cette fois, ces valeurs négatives de ce taux ne sont pas synonymes de dé-densification mais plutôt de contractions thermiques (au départ desquelles il est possible de déterminer le coefficient d'expansion thermique).

Le graphe relatif aux résidus de ce modèle est relativement bon (Graph 10). Les résidus semblent être distribués selon une loi quasi normale et il ne semble pas y avoir de sur- ou

sous-estimation de la valeur du taux dans l'ensemble du domaine expérimental exploré.

On peut affirmer raisonnablement que les résidus relatifs au trois modèles sont globalement bien distribués. Il n'y a pas de mise en évidence de réel problème de sur- ou sous-estimation des modèles par rapport aux valeurs réellement observées.

3.3.4.4. Aptitude de prédiction des modèles retenus

L'ultime étape dans la méthodologie avant de valider le modèle retenu consiste à évaluer si le modèle est capable de fournir des prédictions correctes.

En pratique, pour une expérimentation quelconque dans le domaine expérimental, la valeur de la réponse prédite par le modèle sera comparée à la valeur effectivement mesurée.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	R%		P%		D%	
				Prédiction	Observée	Prédiction	Observée	Prédiction	Observée
1450	8	100	1100	[37.5 - 52]	54	[33 - 47]	45	[0.09 - 0.65]	1
1625	4	300	1600	[79 - 97]	96	[-1.5 - 15.5]	5	[-1.5 - -0.82]	-1
1500	3	600	600	[71.5 - 87]	82	[5.5 - 20]	19	[-1 - -0.4]	-1

Tableau 4

Hormis l'expérimentation 1450/8/100/1100 dont les taux observés sont légèrement hors de l'intervalle de prédiction, le modèle semble être capable de fournir, pour des conditions expérimentales données, des valeurs de réponses comprises dans les intervalles de confiance de prédiction.

Les qualités de prédictibilité des modèles isolés par la régression PLS sont donc satisfaisantes.

4. Conclusions

La régression de type PLS a permis d'isoler un modèle général et tenant compte de la variation simultanée des trois taux de densification dans l'ensemble du domaine expérimental.

Cette étude de dilatométrie nous enseigne que les conditions de frittage devront être optimisées.

En fonction du cycle thermique et/ou de la granulométrie de la poudre utilisée, les taux de densification de chaque étape du cycle thermique peuvent varier considérablement. L'étape de chauffe est particulièrement crucial si le composé est chauffé selon un cycle court et une température d'isotherme peu importante. L'étape du palier de l'isotherme est particulièrement importante dans le cas de cycle thermique caractérisé par une vitesse de chauffe élevée et une température d'isotherme peu élevée.

En outre, il a été observé d'éventuels phénomènes de dé-densification lors des cycles de frittage trop longs à trop hautes températures.

5. Références

- [ABI97] H-P. Abicht, D. Vijltzke, H. Schmidt, *Materials Chemistry and Physics* 51 (1997) 35-41.
- [BRE06] D. Bregiroux, S. Lucas, E. Champion, F. Audubert, D. Bernache-Assollant, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 279–287
- [FOR04] J. S. Forrester, J. S. Zobec, D. Phelan and E. H. Kisi, *Journal of Solid State Chemistry* 177-10 (2004) 3553-3559
- [GEO05] S. Georges, F. Goutenoire, P. Lacorre, M. C. Steil *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 3619–3627
- [TRA01] K. Traore, T. S. Kabre, P. Blanchart, *Ceramics International* 27 (2001) 875–882

Chapitre 7

Caractérisation et modélisation.

Effets des paramètres expérimentaux du frittage sur les propriétés physiques de la céramique.

*Que l'importance soit dans ton regard, non dans la chose regardée
(Andrée Gide)*

Selon le cycle thermique auquel le composé aura été fritté, les propriétés intrinsèques du matériau seront fort différentes.

En effet, les mécanismes prédominants de diffusion de matière aboutissant au frittage d'une céramique dépendent essentiellement du traitement thermique.

Il était intéressant d'évaluer comment évoluaient les propriétés physiques (propriétés morphologiques, mécaniques, microstructurales) d'une céramique frittée en fonction du traitement thermique et/ou de la granulométrie de la poudre de départ.

A nouveau, nous utiliserons des modèles linéaires afin d'étudier l'évolution des caractéristiques physiques en fonction des différents paramètres expérimentaux. Nous évaluerons également si les différents paramètres expérimentaux peuvent être considérés comme statistiquement significatifs sur l'évolution des paramètres physiques étudiés.

Précisons qu'un tableau récapitulatif présentant l'ensemble des données relatives à ce chapitre est disponible à la fin de celui-ci.

1. L'EXPÉRIMENTATION.....	5
1.1. CONTRAINTES TECHNIQUES.....	5
1.2. MODE OPÉRATOIRE.....	5
1.3. SOURCES DE VARIABILITÉS POTENTIELLES DANS LE PROCÉDÉ.....	5
2. PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES.....	6
2.1. ENONCÉ DU PROBLÈME.....	6
2.2. FORMALISATION ET CONTRAINTES EXPÉRIMENTALES.....	6
2.3. LA PLANIFICATION.....	7
2.3.1. <i>Le plan de type central composite</i>	7
2.3.2. <i>Propriétés du plan composite choisi</i>	8
2.4. L'EXPÉRIMENTATION.....	8
2.4.1. <i>Détermination des propriétés par la méthode de la poussée d'Archimède</i>	9
2.5. MODÉLISATION ET ANALYSE STATISTIQUE.....	10
2.5.1. <i>Analyse rapide de la corrélation entre les réponses</i>	10
2.5.2. <i>Modélisation de l'évolution de la densité relative</i>	11
2.5.2.1. <i>L'analyse de variance du modèle (densité relative)</i>	11
2.5.2.2. <i>Coefficients du modèle (densité relative)</i>	12
2.5.2.3. <i>Analyse des résidus (densité relative)</i>	13
2.5.3. <i>Modélisation de l'évolution de la porosité ouverte relative</i>	13
2.5.3.2. <i>Coefficients du modèle (porosité ouverte relative)</i>	14
2.5.3.3. <i>Analyse des résidus (porosité ouverte relative)</i>	15
2.5.4. <i>Modélisation de l'évolution de la porosité fermée relative</i>	16
2.5.4.1. <i>L'analyse de variance du modèle (porosité fermée relative)</i>	16
2.5.4.2. <i>Coefficients du modèle (porosité fermée relative)</i>	17
2.5.4.3. <i>Analyse des résidus (porosité fermée relative)</i>	18
2.5.5. <i>Etude des relations entre les réponses</i>	18
2.5.5.1. <i>Analyse de la corrélation entre la densité et la porosité</i>	18
2.5.5.2. <i>Analyse en composante principale de la corrélation entre la densité et la porosité</i>	19
2.5.5.3. <i>Un modèle unique pour les trois réponses</i>	20
2.5.6. <i>Qualité des prédictions des modèles sélectionnés</i>	20
2.6. VALIDATION DU MODÈLE.....	21
2.7. ÉTUDE DES INTERACTIONS ENTRE FACTEURS, MISE EN RELATION AVEC CERTAINS MÉCANISMES PHYSICO-CHIMIQUES DU FRITTAGE.....	21
2.7.1. <i>Facteur isotherme (ISO) et facteur quadratique (ISO x ISO) statistiquement influents</i>	22
2.7.2. <i>Facteur vitesse (VTS) et interaction isotherme vitesse (ISO x VTS) statistiquement influentes</i>	24
2.7.3. <i>Facteur granulométrie (GRA) et interaction vitesse granulométrie (VTS x GRA) statistiquement influentes</i>	25
2.8. CONCLUSIONS – MODÉLISATION DU COMPORTEMENT DES PROPRIÉTÉS MORPHOLOGIQUES.....	25
3. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES.....	26
3.1. ENONCÉ DU PROBLÈME.....	26
3.2. FORMALISATION ET CONTRAINTES.....	26
3.3. LA PLANIFICATION.....	27
3.4. L'EXPÉRIMENTATION.....	28
3.4.1. <i>Détermination du module de Young et de la charge à la rupture – Le test de flexion trois points</i>	28
3.4.1.1. <i>Mode opératoire</i>	30
3.4.1.2. <i>Test de résistance par la flexion trois points</i>	30
3.4.2. <i>Détermination de la dureté Vickers</i>	31
3.4.2.1. <i>Le principe de la dureté Vickers</i>	31
3.4.2.2. <i>Précautions à prendre lors d'un test de dureté Vickers par micro indentation</i>	31
3.4.2.3. <i>Mode opératoire</i>	32
3.5. MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DU MODULE D'ÉLASTICITÉ DE YOUNG.....	32
3.5.1. <i>Analyse rapide de la corrélation entre les réponses des propriétés mécaniques</i>	32
3.5.2. <i>Modèle retenu et analyse statistique (module d'élasticité de Young)</i>	33
3.5.2.1. <i>L'analyse de variance du modèle (module de Young)</i>	33

3.5.2.2. Coefficients du modèle (module de Young)	34
3.5.2.3. Analyse des résidus (module de Young).....	35
3.5.2.4. Prédicibilité du modèle du modèle retenu	36
3.5.2.5. Conclusions – modélisation du comportement du module de Young	36
3.6. MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DE LA CHARGE À LA RUPTURE	37
3.6.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses des propriétés mécaniques	37
3.6.2. Modèle retenu et analyse statistique (charge à la rupture)	37
3.6.2.1. L'analyse de variance du modèle (charge à la rupture)	37
3.6.2.2. Coefficients du modèle (charge à la rupture)	38
3.6.2.3. Analyse des résidus (charge à la rupture).....	39
3.6.2.4. Prédicibilité du modèle retenu (charge à la rupture)	39
3.6.2.5. Conclusions – modélisation du comportement de la charge à la rupture	40
3.7. MODÉLISATION DE L'ÉVOLUTION DE LA DURETÉ D'UN MATÉRIAU	40
3.7.1. Le problème de la charge constante pour l'ensemble du domaine expérimental	40
3.7.2. Plan choisi.....	45
3.7.3. Modèle retenu et analyse statistique (dureté Vickers)	46
3.7.4. La pauvreté du modèle	47
3.8. CONCLUSIONS – MODÉLISATION DU COMPORTEMENT DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES	47
4. PROPRIÉTÉS MICROSTRUCTURALES.....	48
4.1. ENONCÉ DU PROBLÈME	48
4.2. FORMALISATION ET CONTRAINTES	48
4.3. LA PLANIFICATION	49
4.4. L'EXPÉRIMENTATION	50
4.4.1. Révélation des joints de grains.....	50
4.4.2. L'analyse d'image et la stéréologie	51
4.4.3. Détermination du diamètre des grains.....	52
4.4.4. Détermination de la forme des grains.....	53
4.4.5. Détermination de la densité de surface d'interfaces de joints de grains par unité de volume	53
4.4.6. Détermination de la longueur des joints triples par unité de volume.....	54
4.4.7. Détermination de la morphologie des pores.....	55
4.4.7.1. Etat de la question	55
4.4.7.2. La technique FIB.....	55
4.4.7.3. Intérêt de l'étude	56
4.4.7.4. La stratégie expérimentale – une grandeur spécifique	57
4.4.7.5. Mode opératoire.....	60
4.5. MODÉLISATION	61
4.5.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses pour les caractéristiques microstructurales.....	61
4.5.2. La taille des grains	62
4.5.2.1. L'analyse de variance	62
4.5.2.2. Coefficients du modèle	63
4.5.2.3. Analyse des résidus.....	64
4.5.2.4. Prédicibilité du modèle retenu	64
4.5.2.5. Conclusions – modélisation de l'évolution de la taille des grains.....	64
4.5.3. La forme des grains - circularité	65
4.5.3.1. L'analyse de variance du modèle (forme des grains - circularité).....	65
4.5.3.2. Coefficients du modèle (forme des grains - circularité)	66
4.5.3.3. Analyse des résidus (forme des grains – circularité).....	67
4.5.3.4. Prédicibilité du modèle retenu	68
4.5.3.5. Conclusions – modélisation de l'évolution de la forme des grains (circularité)	68
4.5.4. Densité de surface des interfaces	68
4.5.4.1. L'analyse de variance du modèle	69
4.5.4.2. Coefficients du modèle	69
4.5.4.3. Analyse des résidus.....	70
4.5.4.5. Prédicibilité du modèle retenu	71
4.5.4.6. Conclusions	71
4.5.5. Longueur joints de grain triple	72
4.5.5.1. L'analyse de variance du modèle	72

4.5.5.2. Coefficients du modèle	73
4.5.5.3. Analyse des résidus.....	74
4.5.5.4. Prédicibilité du modèle retenu	74
4.5.5.5. Conclusions	74
4.5.6. La morphologie des pores	75
4.5.6.1. L'analyse de variance du modèle	75
4.5.6.2. Coefficients du modèle	76
4.5.6.3. Analyse des résidus.....	77
4.5.6.4. Prédicibilité du modèle retenu	78
4.5.6.5. Conclusions	78
5. CONCLUSIONS	79

1. L'expérimentation

1.1. Contraintes techniques

Le traitement thermique comporte de nombreuses contraintes expérimentales.

Le four utilisé lors du traitement thermique ne peut pas être utilisé au-delà de 1650°C pour une longue durée de chauffe.

Une vitesse de chauffe constante de 10°C/min. est possible jusque 1650°C ; une vitesse de chauffe plus rapide serait possible mais pas de manière constante lors de l'élévation de la température. A contrario, une vitesse de chauffe constante inférieure à 1°C/min. n'est pas envisageable.

Les granulométries médianes inférieure et supérieure de la poudre sont de 600 nm et de 1600 nm respectivement (voir chapitre 4).

Notons que ces contraintes expérimentales seront présentes tout au long de l'étude.

Dans le cadre de cette étude, nous avons fixé la température de refroidissement après la durée de l'isotherme à une vitesse de 10°C/min.

1.2. Mode opératoire

La poudre est mise en forme par la technique du pressage isostatique. Une fois le moule parallélépipédique rempli de poudre, celui-ci est placé dans une chambre contenant de l'huile ; la forme cylindrique du moule est maintenue grâce à l'usage d'une canule en métal perforé. Une pression de 2000 bars est ensuite appliquée au milieu et maintenue pendant 2 minutes. Nous n'utilisons aucun agent liant lors de l'étape de mise en forme.

L'échantillon à cru ainsi obtenu est ensuite posé sur un support d'alumine sur lequel a été déposé de la poudre de zirconate de baryum de façon à éviter toute contamination entre le support d'alumine et la pièce à fritter lors du cycle thermique.

Le cycle thermique a été imposé à la pièce selon les conditions expérimentales dictées par le plan d'expérience choisi.

1.3. Sources de variabilités potentielles dans le procédé

Les sources de variabilités potentielles ont été minimisées autant que possible.

En effet, tous les essais ont été effectués par un même expérimentateur dans un ordre aléatoire, en utilisant la même technique de mise en forme de la poudre, dans un même four, avec des badges de poudres relativement identiques pour une granulométrie donnée (voir contrôle qualité chapitre 4).

2. Propriétés morphologiques

Dans cette section, nous traiterons de la modélisation des propriétés morphologiques enregistrées pour chaque composé après l'étape de frittage.

Le cycle de frittage et la composition granulométrique de la poudre ont été déterminés sur base d'un plan d'expérience de type composite factoriel (fractionnaire ou complet).

Nous respecterons le cycle expérimental (comprenant 7 étapes) préconisé par la méthodologie de la planification expérimentale.

2.1. Enoncé du problème

Nous souhaitons étudier les effets qu'exercent quatre paramètres expérimentaux sur les propriétés morphologiques d'un corps céramique.

Parmi les quatre paramètres expérimentaux, trois ont trait au cycle thermique du frittage et un paramètre est relatif à la morphologie de la poudre céramique de départ.

2.2. Formalisation et contraintes expérimentales

Par propriétés morphologiques nous entendons :

- La densité relative (D),
- La porosité ouverte relative (PO),
- La porosité fermée relative (PF).

La densité relative minimale après frittage devrait être de l'ordre de 60% et on souhaite atteindre des densités proches de 100%, la porosité (ouverte et fermée) devrait donc être comprises entre 0 et 40%.

Ces caractéristiques seront déterminées en utilisant la méthode de la triple pesée d'Archimède qui sera présentée par la suite.

Les paramètres expérimentaux sont :

- La température de l'isotherme (ISO),
- La durée de l'isotherme (DUR),
- La vitesse de chauffe (VTS),
- La granulométrie médiane de la poudre céramique de départ (GRA).

Le Tableau 1 reprend l'ensemble des paramètres expérimentaux, le domaine expérimental exploré et les réponses mesurées.

Paramètres	Abbréviation	Unités	Type de variable	Domaine expérimental
Température isotherme	ISO	°C	Quantitative	1350 - 1650
Vitesse chauffe	VTS	°C/min.	Quantitative	1 - 10
Durée isotherme	DUR	min.	Quantitative	120 - 720
Granulométrie	GRA	nm	Quantitative	600 - 1600
Réponses				
Densité relative	D	%	Quantitative	60 - 100
Porosité ouverte relative	PO	%	Quantitative	0 - 40
Porosité fermée relative	PF	%	Quantitative	0 - 40

Tableau 1

Il est difficile de prédire à priori comment vont évoluer les réponses en fonction des paramètres expérimentaux. Néanmoins, les études de dilatométrie nous ont apportés certains renseignements sur l'aptitude au frittage de notre composé.

En effet, il semble que la température d'isotherme doit être optimisée avec la durée de chauffe du matériau à cette température d'isotherme.

Nous sommes donc en présence d'une interaction entre paramètres pouvant, plus que probablement, influencer sur l'évolution de la réponse.

En outre, il est établi que l'augmentation de la température d'isotherme est bénéfique au frittage et donc à la densification. Cependant, il est probable que cet effet bénéfique plafonne à des températures élevées.

Nous devrions alors envisager d'inclure un éventuel effet quadratique dans notre futur modèle. Un modèle quadratique sera choisi comme modèle théorique. On peut écrire ce modèle théorique selon la relation :

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i-1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Équation 1

2.3. La planification

Il serait intéressant de pouvoir modéliser le comportement des trois réponses au travers du domaine expérimental en utilisant un modèle quadratique complet.

Si nous souhaitons mettre en évidence un éventuel effet de saturation pour certains paramètres et estimer un modèle d'ordre 2, il est nécessaire de visiter au moins 3 niveaux (quantitatifs) pour les quatre variables expérimentales.

2.3.1. Le plan de type central composite

Un plan factoriel complet (3^4) était trop onéreux en nombre d'essais (81).

Nous avons alors opté pour l'usage d'un plan composite, doté d'excellentes propriétés statistiques, et conçu en deux parties : la première est un plan factoriel fractionnaire, permettant l'ajustement d'un modèle linéaire incluant les effets principaux et les interactions linéaires entre les facteurs deux à deux. La seconde partie consiste en une étoile de points support disposés à une distance de $\pm 1\alpha$ du centre.

Cette classe de plans est massivement utilisée pour l'estimation de modèles d'ordre deux.

Nous visiterons ainsi 3 niveaux pour chaque facteur, ce qui est nécessaire pour la mise en évidence d'éventuel(s) effet(s) de saturation de certains paramètres.

Le plan composite choisi comporte 24 points supports. La variance expérimentale a été déterminée en répétant trois fois l'expérimentation relative au point central du plan.

La Figure 1 représente schématiquement le plan choisi.

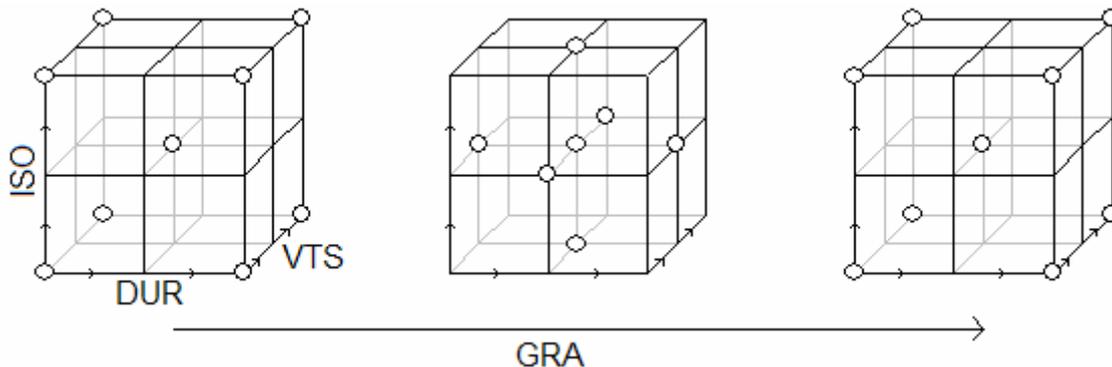


Figure 1

2.3.2. Propriétés du plan composite choisi

Il est possible de modéliser le plan composite et de le rendre plus ou moins performant en fonction des propriétés désirées.

Le choix du paramètre α ainsi que le nombre de répétition du point central peut faire évoluer les propriétés statistiques du plan.

Notre objectif est avant tout d'obtenir une estimation des effets des facteurs. Dans ce cas une valeur de $\alpha = 1$ est recommandée.

Notons que cette valeur $\alpha = 1$ ne permet pas d'assurer la parfaite orthogonalité du plan. La matrice de variance/covariance pour le modèle choisi sera présentée dans la section 'analyse des résultats'.

2.4. L'expérimentation

Sur base du plan composite, 27 essais ont été menés. Les résultats sont présentés dans le tableau récapitulatif (voir fin du chapitre). Le modèle quadratique complet comportant 15 paramètres, il est possible de l'estimer à l'aide des résultats des 27 essais.

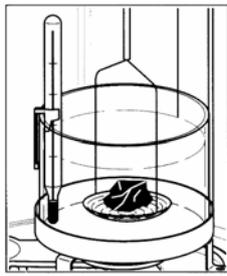
Pour rappel, le mode opératoire relatif au frittage est décrit au point 1.2. de ce chapitre.

Les propriétés morphologiques de chaque échantillon fritté ont été déterminées en utilisant la technique de la triple poussée d'Archimède.

2.4.1. Détermination des propriétés par la méthode de la poussée d'Archimède

Moyennant un équipement adéquat, il y a moyen de déterminer les propriétés morphologiques telles que la densité, la porosité ouverte et la porosité fermée d'un échantillon en utilisant une balance analytique.

Trois pesées spécifiques de l'échantillon sont nécessaires pour déterminer de telles propriétés en utilisant le principe de la poussée d'Archimède :



La masse sèche (M_{SE}) correspond à la masse de l'échantillon sec,
La masse sous solvant (M_{SV}) se rapporte à la masse de l'échantillon immergée totalement dans un solvant de densité connue (ρ_{SV}) pour une température donnée.

La masse humide (M_{HM}) est relative à la masse de l'échantillon dont les éventuels pores ouverts sont gorgés de solvant.

Souvent on exprime ces caractéristiques sous leurs formes relatives ; la connaissance de la densité théorique du matériau (ρ_{TH}) dont on désire déterminer les caractéristiques doit alors être connue. Au départ de ces données on calcule ainsi :

$$\text{la densité saturée relative : } DS(\%) = \frac{M_{SE}}{M_{SE} - M_{SV}} \cdot \rho_{SV} \cdot 100$$

(Équation 2)

$$\text{la porosité ouverte relative : } PO(\%) = \frac{M_{HM} - M_{SE}}{M_{HM} - M_{SV}} \cdot 100$$

(Équation 3)

$$\text{la porosité fermée relative : } PF(\%) = \left\{ 1 - \frac{\rho_{SV}}{M_{HM} - M_{SV}} \cdot \left(\frac{M_{SE}}{\rho_{TH}} + \frac{M_{HM} - M_{SE}}{\rho_{SV}} \right) \right\} \cdot 100$$

(Équation 4)

$$\text{la densité réelle relative : } DR(\%) = DS - PO$$

(Équation 5)

Cette méthode d'Archimède est particulièrement bien conçue pour déterminer les propriétés morphologiques d'échantillons peu poreux.

En réalité, il n'en est rien. Un même échantillon a été caractérisé cinq fois et la variabilité de mesure inhérente à la méthode de la triple pesée d'Archimède est négligeable vis-à-vis de la variabilité expérimentale ayant trait au phénomène du frittage. Par ailleurs, moyennant certaines précautions les résultats enregistrés par cette méthode sont comparables à ceux enregistrés par la méthode de pycnométrie. Ceci a été vérifié à l'aide d'un test du chi carré classique.

2.5. Modélisation et analyse statistique

2.5.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses

Dans le cadre de la modélisation du comportement des propriétés morphologiques, il est important d'être conscient que les réponses enregistrées (densité, porosité ouverte, porosité fermée) sont corrélées entre elles puisque leurs sommes seront toujours égales à l'unité.

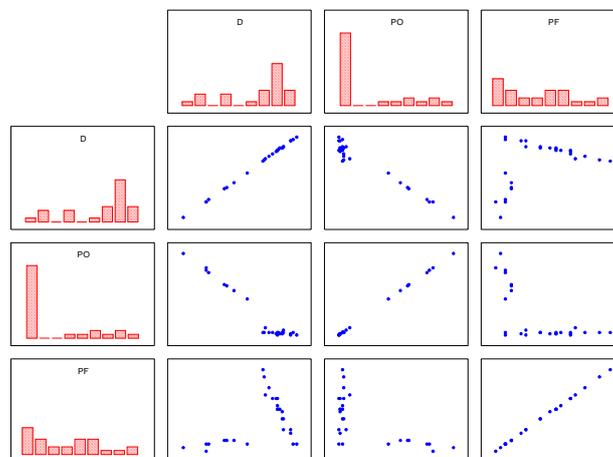
L'usage des coefficients de corrélation de Pearson (voir appendice statistique) est utile si l'on désire déterminer comment les réponses sont corrélées.

Le Tableau 2 représente la matrice de coefficient de corrélation, tous ont été testés comme significatif (p valeur < 0.05).

	D	PO	PF
D	1	-0.97*	-0.45*
PO	-0.97*	1	-0.65*
PF	0.45*	-0.65*	1

Tableau 2

Certains préfèrent utiliser la matrice suivante afin d'évaluer les corrélations existantes entre les réponses.



Graphe 1

La réponse *densité* (D) est assez bien corrélée avec la réponse *porosité ouverte* (PO), tandis que la réponse porosité fermée semble présenter un comportement moins dépendant.

2.5.2. Modélisation de l'évolution de la densité relative

Des 15 facteurs théoriques du modèle quadratique complet, seuls 10 ont été retenus par la régression. Une analyse attentive des données permettait de suspecter la présence d'une interaction triple entre la température d'isotherme (ISO), la vitesse de chauffe (VTS) et la granulométrie de la poudre (GRA) – interaction ISO x VTS x GRA.

11 facteurs ont donc été retenus pour modéliser le comportement de la densité au travers du domaine expérimental. Nous allons maintenant vérifier et tester si le modèle sélectionné répond aux exigences de validation d'un modèle.

2.5.2.1. L'analyse de variance du modèle (densité relative)

Les résultats des analyses de variances inhérentes au modèle retenu sont présentés dans le Tableau 3.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	27	206378	7643.63			
Constante	1	203320	203320			
Total corrigé	26	3057.66	117.602			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	26	3057.66	117.602			10.8445
Regression	10	2925.22	292.522	35.3406	<0.0001	17.1033
Résidus	16	132.436	8.27723			2.87702
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	16	132.436	8.27723			2.87702
Manque ajustement	14	130.936	9.35255	12.4701	0.077	3.05819
Erreur pure	2	1.5	0.749999			0.866025
Coefficients :	R ² 0.957	R ² ajusté 0.93	Q ² 0.81	RSD 2.877	N. Conf. 95%	

Tableau 3

Les coefficients de détermination simple (R²) et ajusté au nombre de degré de liberté (R² ajusté) sont supérieurs à 90% ce qui est satisfaisant.

Par ailleurs le coefficient de prédiction du modèle est de l'ordre de 80% ce qui est acceptable.

La première analyse de variance (ANOVA1) indique qu'au moins un paramètre retenu dans le modèle est testé comme statistiquement significatif à un seuil de certitude de 95%.

La seconde analyse de variance (ANOVA2) indique qu'il n'y a pas de manque d'ajustement ; et que l'erreur pure (dûe à la variabilité expérimentale) n'est pas significativement différente (selon le F test et à un seuil de certitude de 95%) que l'erreur relative au manque d'ajustement du modèle.

Le modèle semble donc bon sur base de cette analyse de variance.

2.5.2.2. Coefficients du modèle (densité relative)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 4.

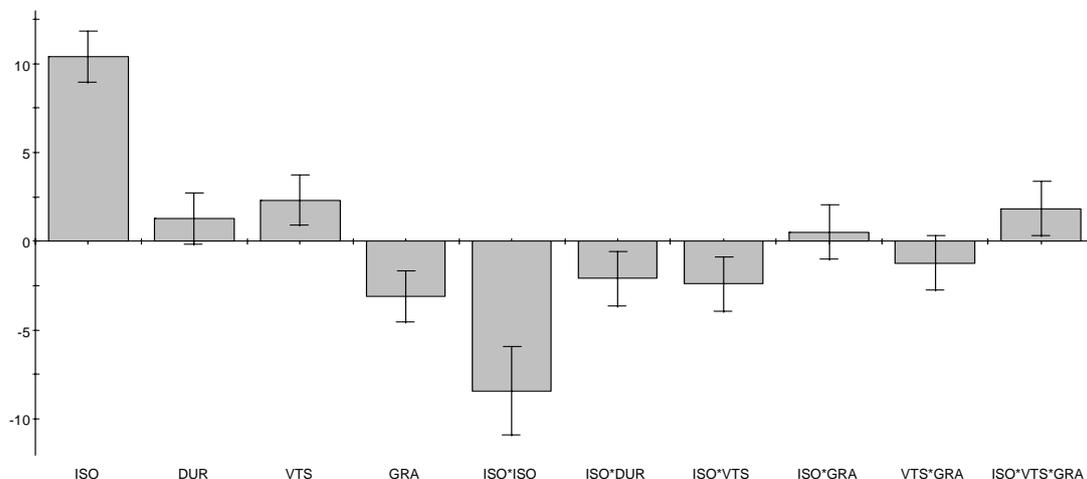
Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	92.3889	0.9590	<0.0001	***	2.0330
ISO	10.4167	0.6781	<0.0001	***	1.4376
DUR	1.2778	0.6781	0.0778 !	-	1.4376
VTS	2.3333	0.6781	0.0034	**	1.4376
GRA	-3.1111	0.6781	0.0003	***	1.4376
ISO*ISO	-8.4167	1.1745	<0.0001	***	2.4899
ISO*DUR	-2.0938	0.7193	0.0102	*	1.5248
ISO*VTS	-2.4063	0.7193	0.0041	**	1.5248
ISO*GRA	0.5312	0.7193	0.4708 !	-	1.5248
VTS*GRA	-1.2188	0.7193	0.1095 !	-	1.5248
ISO*VTS*GRA	1.8438	0.7193	0.0208	*	1.5248

Tableau 4

Dans le modèle sélectionné, le terme principal lié à la durée de l'isotherme (DUR) n'est pas testé comme statistiquement significatif ; la p-valeur de 0.0778 est supérieure au seuil des 5% qui correspond au risque alpha de rejeter l'hypothèse nulle alors que celle-ci est vérifiée. Néanmoins, la p-valeur étant proche de 0.05, on peut le considérer comme significatif si le seuil du risque alpha est légèrement élevé. De plus, la variable durée d'isotherme (DUR) est présente dans une interaction (ISO x DUR) qui est elle statistiquement significative.

Cette discussion est valable également pour l'interaction (VTS x GRA) et dans une moindre mesure pour l'interaction (ISO x GRA). Ces interactions doivent apparaître dans le modèle et être considérées puisqu'une interaction triple (ISO x VTS x GRA) a été testée comme statistiquement significative.

Certains préféreront visualiser l'influence des facteurs ainsi que la signifiante à l'aide d'un graphique représentatif (Graphe 2). Celui-ci présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle

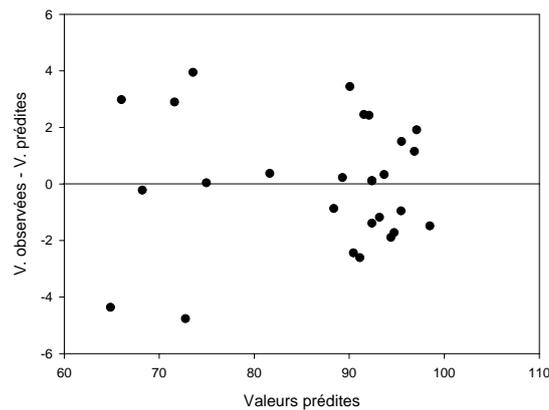


Graphe 2

2.5.2.3. Analyse des résidus (densité relative)

Dans un modèle satisfaisant, les erreurs ou résidus doivent être distribués selon une loi normale de moyenne nulle et variance constante (homoscédasticité) ; les erreurs doivent être indépendantes de toutes les variables explicatives. Par ailleurs, les erreurs relatives à deux observations différentes, quelles qu'elles soient, ne doivent pas être corrélées entre elles.

La distribution des résidus est présentée par le Graphe 3.



Graphe 3

Sur le graphe établissant une relation entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs observées et prédites, on remarque que les résidus du modèle sont relativement bien distribués et selon une loi normale.

Mentionnons juste que le modèle est légèrement moins bien adapté pour les petites valeurs de densité.

Les résidus étant distribués de manière relativement homogène, on peut considérer le modèle retenu comme satisfaisant.

Il reste une étape avant de définitivement valider le modèle, elle consiste à tester si le modèle possède de bonnes qualités prédictives. Ce point sera développé par la suite (point 2.5.6).

Intéressons nous à présent à la modélisation du comportement de la porosité ouverte dans l'ensemble du domaine expérimental.

2.5.3. Modélisation de l'évolution de la porosité ouverte relative

Le modèle retenu comporte les mêmes 11 facteurs retenus pour la modélisation du comportement de la densité. Ceci n'est pas surprenant étant donné une corrélation importante entre ces deux réponses (voir point 2.5.1).

Les résultats des analyses de variances inhérentes au modèle retenu sont présentés dans le Tableau 5.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	27	6298	233.259			
Constante	1	2080.33	2080.33			
Total corrigé	26	4217.67	162.218			
ANOVA 1 : test de signifiacnce du modèle						
Total corrigé	26	4217.67	162.218			12.7365
Regression	10	4068.52	406.852	43.6466	<0.0001	20.1706
Résidus	16	149.144	9.3215			3.05311
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	16	149.144	9.3215			3.05311
Manque ajustement	14	147.977	10.5698	18.1197	0.053	3.25113
Erreur pure	2	1.16667	0.583333			0.763763
Coefficients :	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.965	0.943	0.832	3.0531	95%	

Tableau 5

Sur base de l'analyse de variance, le modèle peut être considéré comme valable. Il est caractérisé par des coefficients de détermination (simple et ajusté) supérieurs à 90% et son caractère prédictif est jaugé à plus de 80%.

Au moins un paramètre du modèle a été testé comme significatif ($p < 0.0001$) et le modèle ne présente pas de manque d'ajustement significatif ($p = 0.053$).

2.5.3.2. Coefficients du modèle (porosité ouverte relative)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle relatif à la porosité ouverte relative sont présentés dans le Tableau 6.

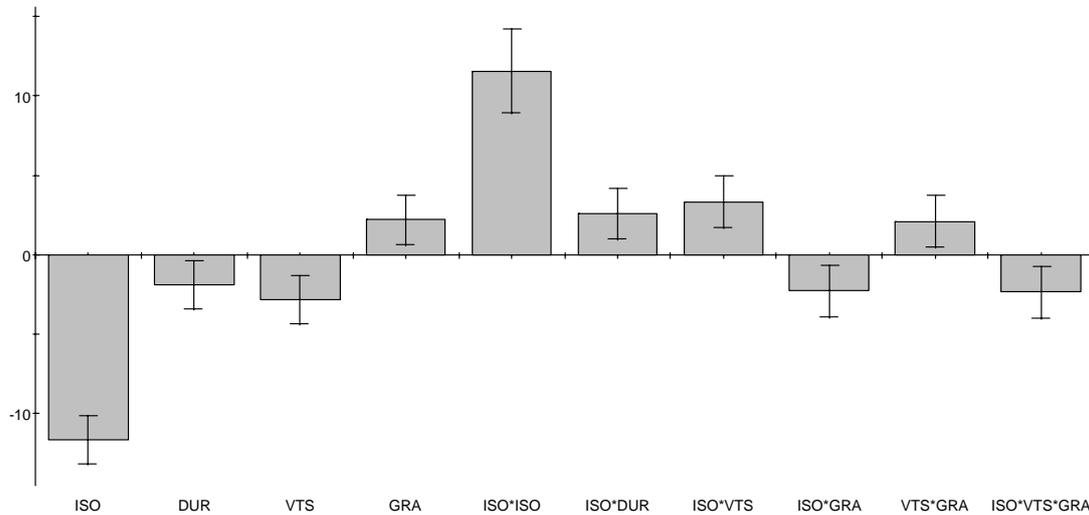
Contrairement au modèle précédent, tous les facteurs (hormis la valeur constante) ont été testés comme statistiquement significatifs.

Compte tenu de la corrélation importante entre la densité relative et la porosité ouverte relative, il n'est pas surprenant que le modèle pour la porosité ouverte soit quasiment identique à celui de la densité, au signe près.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiacnce qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	1.0556	1.0177	0.3150 !	-	2.1574
ISO	-11.6389	0.7196	<0.0001	***	1.5255
DUR	-1.9167	0.7196	0.0170	*	1.5255
VTS	-2.8333	0.7196	0.0012	**	1.5255
GRA	2.1945	0.7196	0.0076	**	1.5255
ISO*ISO	11.5833	1.2464	<0.0001	***	2.6423
ISO*DUR	2.5938	0.7633	0.0037	**	1.6181
ISO*VTS	3.3438	0.7633	0.0005	***	1.6181
ISO*GRA	-2.2813	0.7633	0.0087	**	1.6181
VTS*GRA	2.0938	0.7633	0.0144	*	1.6181
ISO*VTS*GRA	-2.3438	0.7633	0.0073	**	1.6181

Tableau 6

A nouveau, il est parfois plus aisé de visualiser l'influence des facteurs ainsi que la signifiante à l'aide d'un graphique (Graphe 4). Celui-ci présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle

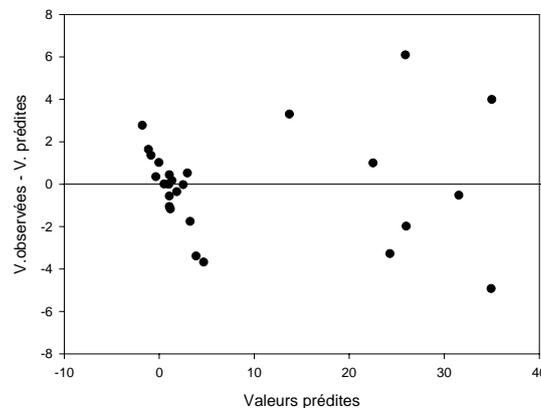


Graphe 4

2.5.3.3. Analyse des résidus (porosité ouverte relative)

L'analyse des résidus du modèle de la densité relative étant satisfaisante, il est a priori fort probable que les résidus soient également distribués de façon aléatoire.

Cependant comme le montre le Graphe 5, la distribution des résidus n'est pas parfaite ; ceux-ci ne sont pas distribués de façon homogène sur l'ensemble du domaine. Le modèle sélectionné ne conviendrait pas sur base de l'analyse des résidus. Vouloir expliquer l'évolution de la porosité ouverte relative sur l'ensemble du domaine à l'aide d'un seul modèle linéaire ne semble pas totalement satisfaisant. Une solution sera envisagée par la suite.



Graphe 5

Voyons à présent comment évolue la porosité fermée relative dans l'ensemble du domaine expérimental.

2.5.4. Modélisation de l'évolution de la porosité fermée relative

Des 15 facteurs théoriques du modèle quadratique complet, seuls 5 ont été retenus et testés comme statistiquement significatifs.

2.5.4.1. L'analyse de variance du modèle (porosité fermée relative)

Les résultats des analyses de variances inhérentes au modèle retenu sont présentés dans le Tableau 7.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	27	813.5	30.1296			
Constante	1	524.481	524.481			
Total corrigé	26	289.019	11.1161			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	26	289.019	11.1161			3.33408
Regression	4	147.032	36.7581	5.69548	0.003	6.06285
Résidus	22	141.986	6.45391			2.54046
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	22	141.986	6.45391			2.54046
Manque ajustement	20	140.486	7.0243	9.36574	0.101	2.65034
Erreur pure	2	1.5	0.75			0.866026
Coefficients :	R ² 0.509	R ² ajusté 0.419	Q ² 0.198	RSD 2.5405	N. Conf. 95%	

Tableau 7

Cette fois, l'analyse de la variance nous renseigne que le modèle retenu n'est pas véritablement satisfaisant. Les coefficients de détermination (simple et ajusté) sont faibles, de même que les coefficients de prédiction du modèle. Ce modèle, peu satisfaisant n'expliquerait que 50% de la variation totale.

Cependant selon l'analyse de variance, le modèle comporte au moins un facteur ayant été testé comme statistiquement significatif ($p = 0.003 < 0.05$).

Le modèle ne présente pas non plus de manque d'ajustement ($p = 0.101 > 0.05$), l'erreur imputable au modèle est donc considérée comme étant du même ordre de grandeur par rapport à l'erreur attribuée à la variabilité expérimentale.

Il serait bien entendu possible d'augmenter les coefficients de détermination (R^2 et R^2 ajusté) en ajoutant des facteurs au modèle initial. Cependant l'ajout de tels facteurs supplémentaires ne serait pas fondé car ces facteurs ne seraient pas testés comme statistiquement significatifs.

En outre, ceci aurait pour effet de réduire encore la valeur du coefficient de prédiction du modèle (Q^2). Nous n'ajouterons donc aucun facteur supplémentaire au modèle initialement sélectionné.

La difficulté de modéliser le comportement de la porosité fermée provient probablement de son faible domaine de réponse (de 0% à 11.5%) par rapport à la variance inhérente au phénomène de frittage et/ou au mode de détermination des propriétés morphologiques de nos composés (méthode d'Archimède).

2.5.4.2. Coefficients du modèle (porosité fermée relative)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle relatif à la porosité fermée relative sont présentés dans le Tableau 8.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	6.4444	0.8468	<0.0001	***	1.7562
ISO	1.2222	0.5988	0.0534 !	-	1.2418
GRA	0.9167	0.5988	0.1401 !	-	1.2418
ISO*ISO	-3.0556	1.0371	0.0075	**	2.1509
ISO*GRA	1.7500	0.6351	0.0115	*	1.3172

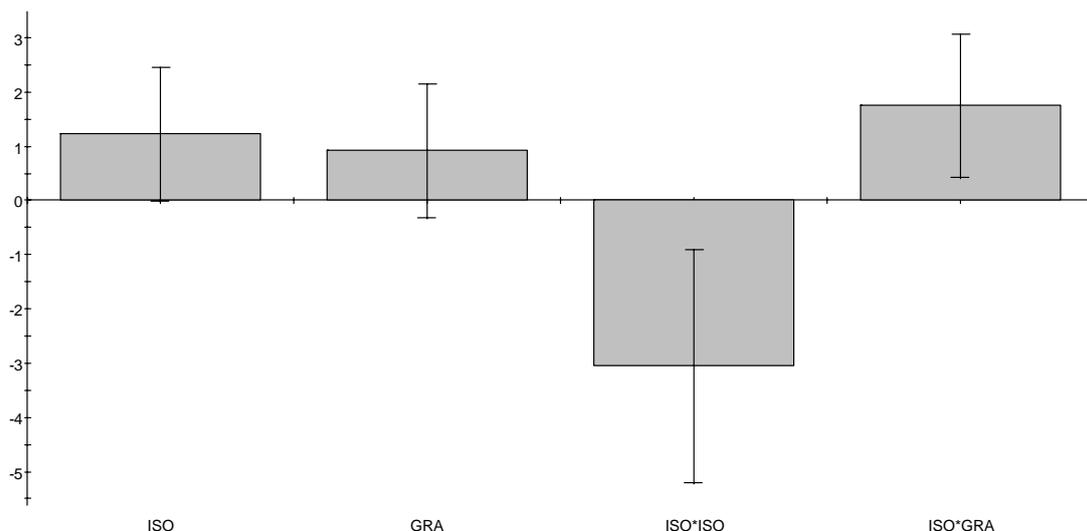
Tableau 8

Sur base des p-valeurs associées à chaque facteur, il apparaît que seuls l'effet quadratique de l'isotherme (ISO x ISO) et l'interaction entre l'isotherme et la granulométrie (ISO x GRA) sont influents.

Quand à l'effet du facteur ISO, nous le considérerons comme statistiquement significatif étant donné que sa p-valeur est proche du seuil critique de 0.05.

Nous devons inclure dans notre modèle le facteur de la granulométrie puisqu'une interaction testée comme influente a été détectée au travers de l'interaction ISO x GRA.

Le Graphe 6 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.

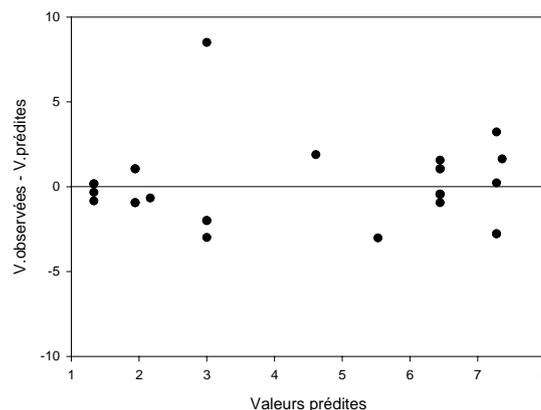


Graphe 6

2.5.4.3. Analyse des résidus (porosité fermée relative)

Même si le modèle n'est pas particulièrement satisfaisant sur base de l'analyse de la variance, il est néanmoins intéressant d'étudier la distribution des résidus via la relation existante entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs observées et prédites.

Hormis la présence d'un point présentant une différence importante entre la valeur réellement observée et la valeur prédite par le modèle, il est raisonnable d'admettre que les résidus sont distribués de manière aléatoire et selon une loi normale (Graphe 7).



Graphe 7

Une nouvelle régression a été effectuée en négligeant ce point/résidu atypique. Malheureusement ceci ne permet pas d'améliorer sensiblement le modèle ; celui-ci reste peu satisfaisant.

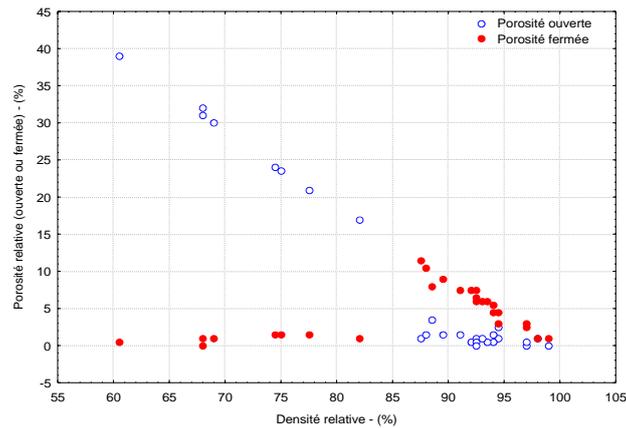
2.5.5. Etude des relations entre les réponses

Si il a été possible d'établir un modèle satisfaisant pour décrire l'évolution de la densité relative en fonction des paramètres expérimentaux, il est plus difficile d'isoler de tels modèles pour modéliser le comportement de la porosité ouverte relative et de la porosité fermée relative.

Nous allons à présent analyser rationnellement la corrélation qu'il existe entre ces trois types de réponses, nous espérons comprendre pourquoi il était si difficile de modéliser les comportements des deux types de porosités.

2.5.5.1. Analyse de la corrélation entre la densité et la porosité

Il est intéressant d'établir sur un même graphe l'évolution de la porosité relative ouverte et fermée en fonction de la densité relative du composé (Graphe 8).



Graphe 8

Dans ce graphique, il apparaît bien évidemment une relation linéaire décroissante entre la porosité relative (ouverte et fermée) et la densité relative.

La décroissance linéaire correspond à une décroissance de porosité ouverte pour les valeurs inférieures à 85% de la densité relative, tandis qu'elle correspond à une décroissance de la porosité fermée pour des valeurs supérieures à 85% de la densité relative.

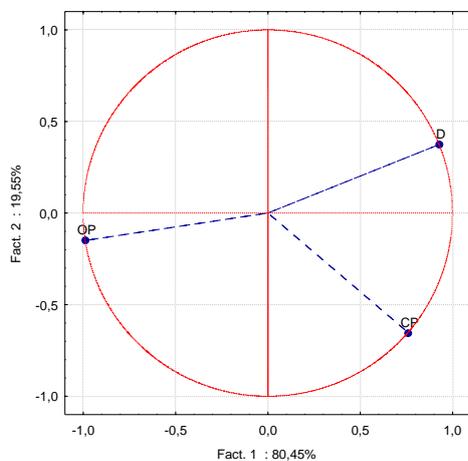
En réalité, il y a moyen de discriminer le type de porosité (ouverte ou fermée) sur base de la température d'isotherme du cycle thermique. Globalement, la céramique sera caractérisée par une porosité de type ouverte pour des températures de frittage inférieures ou égales à 1350°C tandis que la porosité sera de type fermée pour des températures supérieures à 1350°C.

2.5.5.2. Analyse en composante principale de la corrélation entre la densité et la porosité

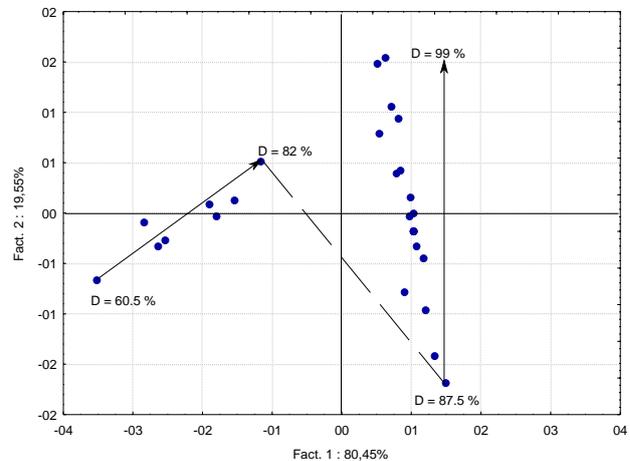
A titre illustratif, il est intéressant (mais pas indispensable) d'utiliser une analyse en composante principale pour étudier la corrélation qu'il existe entre les réponses enregistrées (densité & les deux types de porosité).

Le Graphe 9 représente la projection des réponses sur le plan factoriel défini par les deux premières composantes principales.

Quant au Graphe 10, il représente la projection des conditions expérimentales sur le plan factoriel défini par les deux premières composantes principales.



Graphe 9



Graphe 10

On remarque sur le Graphe 10 la présence de 2 clusters de points, le cluster de gauche est particulièrement bien représenté par la réponse '*porosité ouverte*' tandis que le cluster situé à droite serait mieux représenté par les réponses '*porosité fermée*' et '*densité*'. En suivant l'évolution de la densité sur ce graphique, on remarque également la présence d'une transition brutale dans le comportement de l'évolution de celle-ci en fonction du type de porosité.

2.5.5.3. Un modèle unique pour les trois réponses

Sur base des corrélations existantes entre la densité et les deux types de porosité, on pourrait éventuellement ne tenir compte que d'un seul modèle pour décrire l'évolution des 3 réponses des propriétés morphologiques enregistrées.

Le modèle retenu serait celui de la densité relative ; on modéliserait le comportement de la porosité ouverte en changeant le signe des coefficients du modèle se rapportant à la densité pour des températures d'isotherme égal à 1350°C. Similairement, on modéliserait le comportement de la porosité fermée pour des températures supérieures à 1350°C.

En définitive, nous ne retiendrons qu'un seul modèle (celui décrivant le comportement de la densité).

2.5.6. Qualité des prédictions des modèles sélectionnés

Analysons à présent la qualité de prédictions du modèle.

Pour une expérimentation quelconque dans le domaine expérimental, les valeurs de chaque réponse prédites par les modèles seront comparées avec les valeurs effectivement mesurées.

Il s'agit d'une ultime étape dans la méthodologie avant de valider définitivement le modèle retenu.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	Densité (P) (%)	Densité (R) (%)
1450	8	200	1100	[85 - 90.5]	85
1625	4	300	1600	[90 - 95]	92
1500	3	600	600	[92 - 97]	93

Tableau 9

Globalement, on peut être satisfait des valeurs prédites (P) par les 3 modèles. Les valeurs réellement mesurées (R) sont comprises dans l'intervalle de confiance du modèle. Il faut cependant remarquer que le modèle semble présenter des faiblesses pour les températures d'isotherme modérées.

2.6. Validation du modèle

Nous pouvons considérer que le modèle décrivant le comportement de la densité dans l'ensemble du domaine expérimental exploré est de bonne qualité.

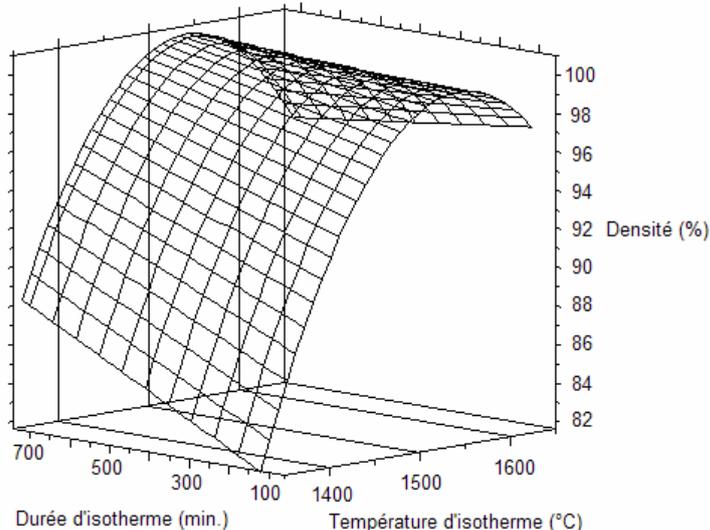
L'analyse de variance est excellente, l'hypothèse d'homoscédasticité est raisonnablement respectée et les valeurs mesurées pour des expériences complémentaires sont situées à l'intérieur des intervalles de confiance.

Rappelons que nous utiliserons ce même modèle pour décrire l'évolution de la porosité (fermée ou ouverte) – voir le point 2.5.5.3.

2.7. Etude des interactions entre facteurs, mise en relation avec certains mécanismes physico-chimiques du frittage.

Grâce à l'étape de modélisation, de nombreux graphiques peuvent être présentés afin de visualiser les effets des facteurs et interactions composants le modèle.

Nous souhaitons présenter le graphe traçant l'évolution de la densité en fonction de la température d'isotherme (ISO) et de la durée de chauffe à la température d'isotherme (DUR). Dans ce graphe, la vitesse de chauffe (VTS) est fixée à 10°C/min. et la granulométrie (GRA) est celle d'une poudre de $d_{50} = 600$ nm.



Graphique 11

Le Graphe 11 permet d'observer l'allure de l'effet quadratique de la température de chauffe sur le processus de densification. Il apparaît une température optimale au-delà de laquelle on obtient un composé moins dense.

L'interaction négative entre la température d'isotherme et la durée d'isotherme (interaction ISO x DUR) est également bien visible sur ce graphique.

Il apparaît que pour obtenir un corps le plus dense possible, sous une vitesse de chauffe de 10°C/min. et pour une

poudre dont la valeur médiane de la granulométrie est de 600 nm, on a un effet bénéfique de la durée de l'isotherme aux faibles températures (1350°C) mais un effet inverse aux températures élevées (1650°C).

Les résultats issus de cette modélisation de la densité relative au travers du domaine expérimental sont en parfait accord avec les théories et mécanismes connus du frittage. Expliquons rapidement le parallélisme pouvant être établi entre les résultats de cette étude et les théories décrites dans la littérature.

2.7.1. Facteur isotherme (ISO) et facteur quadratique (ISO x ISO) statistiquement influents.

Il est connu que l'effet de la température est directement proportionnelle à la densification d'un composé céramique. Il est en outre normal d'observer un phénomène de saturation avec une température optimale de frittage pour des conditions expérimentales données. En se référant au graphe précédant, pour une vitesse de chauffe de 10°C/min. et pour une poudre dont la valeur médiane de la granulométrie est de 600 nm, nous nous attendons à avoir un matériau moins dense s'il est chauffé à une température excessive et/ou pendant une durée trop longue (cette tendance avait déjà été observée lors des études de dilatométrie). Pour illustrer et confirmer notre hypothèse, nous avons effectué deux expériences supplémentaires.

Deux compacts, formés par pressage d'une poudre dont la valeur médiane de la granulométrie est de 600 nm, ont subi deux traitements thermiques à très haute température (1700°C) pendant 2h pour un compact et 48 h pour l'autre ; la vitesse de chauffe a été fixée à 10°C/min.

Les échantillons frittés ont été caractérisés au niveau de leurs propriétés morphologiques ainsi qu'au niveau de leur microstructure par microscopie électronique. Une comparaison a été effectuée entre ces deux échantillons et l'échantillon fritté à 1650°C pendant 2 heures.

Hormis une décroissance de la densité pour les échantillons frittés à très hautes température (1700°C), on observe lors de l'analyse de la microstructure, une croissance anormale de la taille des grains ; ce grossissement exagéré de la taille des grains fait apparaître une porosité de type fermée.

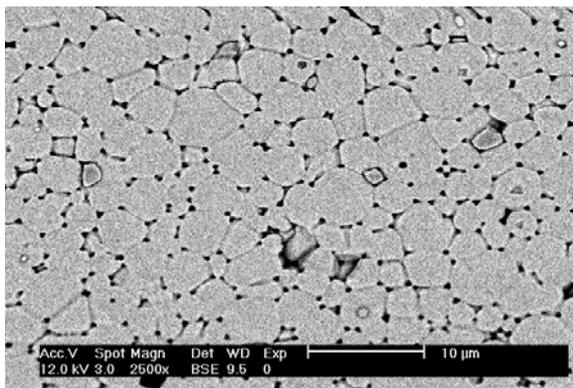


Figure 2

La Figure 2 représente la microstructure d'un échantillon composé d'une poudre caractérisée par une granulométrie médiane de 600 nm et ayant été fritté à 1650°C pendant 2 heures (120 minutes). La vitesse de chauffe était de 10°C / minutes. Le diamètre moyen des grains est de 2.9 µm et valeur de circularité moyenne des grains est de 0.75. Ajoutons que la densité relative de ce composé est de 99% et que sa porosité fermée relative est de 1%.

La Figure 3 correspond à la microstructure d'un échantillon composé d'une poudre caractérisée par une granulométrie médiane de 600 nm et ayant été fritté à 1700°C pendant 2 heures (120 minutes).

La vitesse de chauffe était de 10°C / minutes.

Le diamètre moyen des grains est de 4.4 µm et valeur de circularité moyenne des grains est de 0.76.

Ce matériau est caractérisé par une densité relative de 96% et une porosité

fermée de 4%.

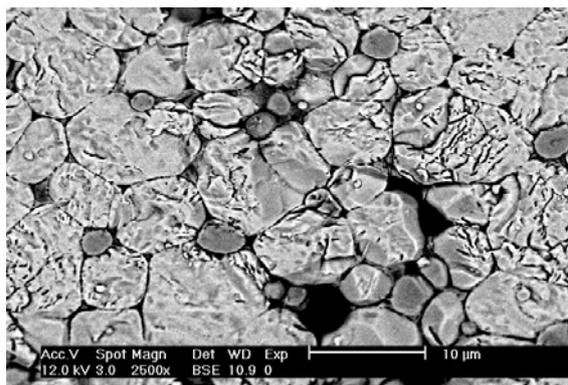
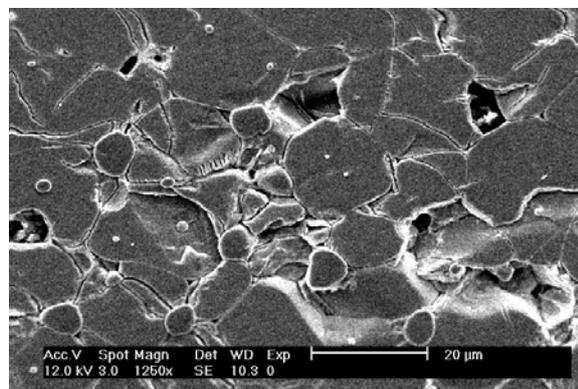


Figure 3

La Figure 4 rend compte de la microstructure d'un échantillon composé d'une poudre caractérisée par une granulométrie médiane de 600 nm et ayant été fritté à 1700°C pendant 48 heures (2880 minutes).



La vitesse de chauffe était de 10°C / minutes.

Le diamètre moyen des grains est de 6 µm et valeur de circularité moyenne des grains est de 0.78.

Ce matériau est caractérisé par une densité relative de 95% et une porosité fermée de 5%.

Figure 4

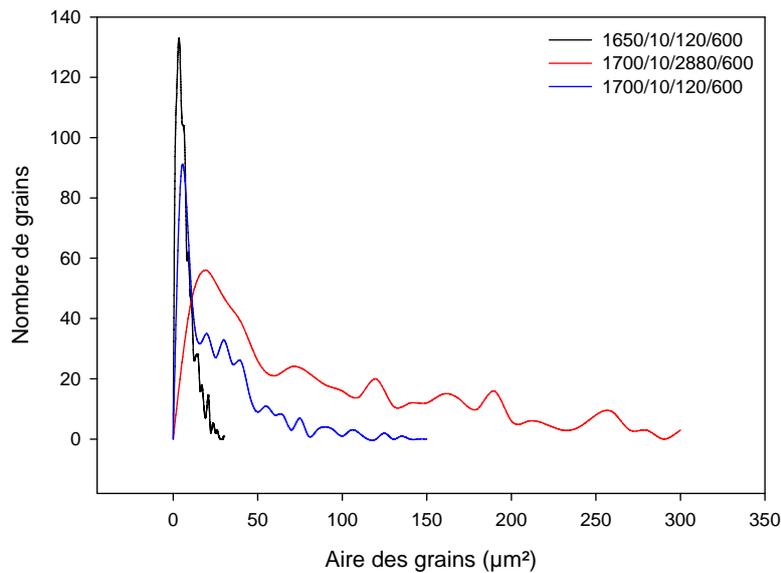
Le Tableau 10, reprend les principales grandeurs relatives à ces trois microstructures.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	D (%)	PF (%)	Diamètre (µm)	Circularité (-)
1650	10	120	600	99	1	2.9	0.75
1700	10	120	600	96	4	4.4	0.76
1700	10	2880	600	95	5	6	0.78

Tableau 10

Outre la croissance des grains et une augmentation de la porosité fermée relative au détriment de la densité relative, on observe un changement dans la géométrie des grains. Un traitement thermique à très haute température pendant un temps prolongé permet aux grains de prendre une conformation géométrique plus sphérique (la notion de circularité qui sera développée ultérieurement – voir point 4.4.3 de ce chapitre).

Le Graphe 12 représente la distribution des diamètres des grains des 3 composés. Sur cette figure on remarque que les grains croissent de manière anormale.



Graph 12

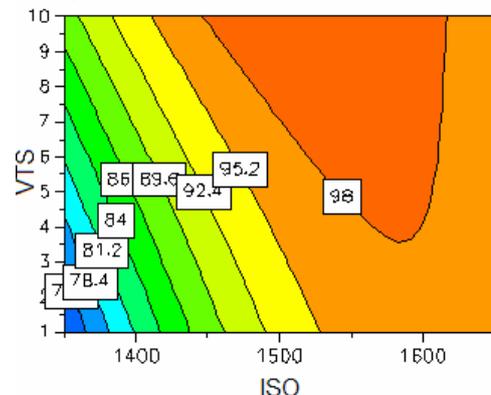
2.7.2. Facteur vitesse (VTS) et interaction isotherme vitesse (ISO x VTS) statistiquement influentes.

Nous l'avons mentionné dans l'introduction, lors du traitement thermique d'une masse granulaire, plusieurs mécanismes de diffusion peuvent avoir lieu. Ceux-ci se déclenchent lorsque leurs énergies d'activation ont été franchies lors de l'élévation de température du cycle thermique. Pour rappel, il est permis de distinguer grossièrement ces mécanismes selon le mode de diffusion de la matière ; les mécanismes de diffusion d'origine superficielle et les mécanismes de diffusion d'origine volumique.

Un frittage durant lequel ne s'exercent que des mécanismes de types superficiels donnera un matériau poreux. Seuls les mécanismes de diffusion volumique permettront d'obtenir un corps dense.

Par ailleurs, l'énergie d'activation d'un mécanisme de diffusion superficielle est moindre que celle d'un mécanisme de diffusion volumique.

Par conséquent, lors de l'échauffement du composé, les diffusions superficielles débiteront avant les diffusions volumiques. Ceci implique que l'obtention d'un matériau dense sera favorisée par une élévation relativement rapide de la température. Ceci est d'autant plus vrai que la température d'isotherme sera faible ; en effet, aux hautes températures la diffusion volumique est beaucoup plus efficace que la diffusion superficielle. Le modèle rend compte de cela via



Graph 13

une interaction isotherme/vitesse (ISO x VTS) négative.

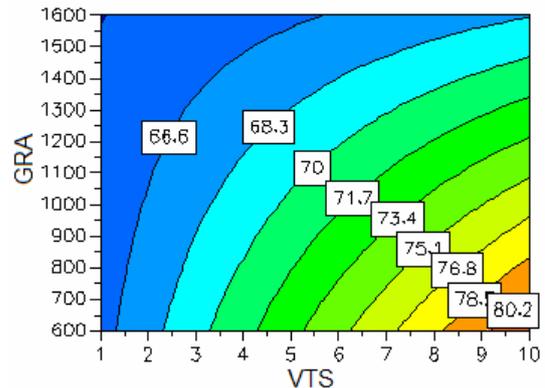
Le Graph 13 illustre bien la diminution de la densité du matériau si celui-ci a été chauffé rapidement et jusqu'à des températures élevées (dans ce graphe, la durée de chauffe de 720 min. est constante, la granulométrie est fixée à 600 nm.).

2.7.3. Facteur granulométrie (GRA) et interaction vitesse granulométrie (VTS x GRA) statistiquement influentes.

La principale force motrice du frittage est la réduction de l'énergie de surface des particules. Les interfaces solide/atmosphère se transformant en interface solide/solide d'énergie moindre.

Plus le système possèdera d'interfaces solide/atmosphère, plus le frittage sera efficace. En d'autres termes, pour une même masse de poudre compactée, plus celle-ci sera fine, plus aisé sera le frittage.

Le Graphe 14, représente l'évolution de la densité en fonction de la vitesse de chauffe et de la granulométrie de la poudre (pour une durée de chauffe constante de 120 min. et pour une température d'isotherme constante de 1350°C)). On y remarque qu'un matériau mis en forme au départ d'une poudre grossière et chauffé lentement ne sera pas dense comparé à un matériau mis en forme au départ d'une poudre plus fine et chauffé plus rapidement.



Graphe 14

Il est également connu que la diffusion superficielle est favorisée aux faibles granulométries ; ceci pourrait poser problème dans le but d'obtenir un composé dense.

Il existe heureusement une parade, rendu compte par le modèle. Pour obtenir un composé de haute densité, plus la granulométrie de la poudre est faible, plus la vitesse de chauffe devra être rapide. On minimise ainsi le temps durant lequel la diffusion superficielle se produit.

2.8. Conclusions – modélisation du comportement des propriétés morphologiques

Il ressort de cette étude que l'évolution des propriétés morphologique dans le domaine expérimental dépend de l'ensemble des paramètres expérimentaux.

La modélisation et l'analyse statistique nous ont permis de mettre en évidence quels paramètres expérimentaux et quelles interactions devaient être considérés comme statistiquement influents dans le cadre du frittage de notre composé.

Il est par ailleurs possible d'établir des corrélations entre des concepts théoriques du frittage et les facteurs du modèle décrivant le comportement de la densité relative

3. Propriétés mécaniques

Dans cette section, nous traiterons de la modélisation des propriétés mécaniques enregistrées pour chaque composé après l'étape de frittage.

Contrairement au point précédent, le plan d'expérience est de type factoriel complet. A nouveau, nous respecterons le cycle expérimental comprenant les 7 étapes préconisées par la méthodologie de la planification expérimentale.

3.1. Enoncé du problème

Nous souhaitons mesurer les propriétés mécaniques des échantillons frittés ainsi qu'étudier les effets qu'exercent quatre paramètres expérimentaux sur les propriétés mécaniques.

Parmi les quatre paramètres expérimentaux, trois ont trait au cycle thermique du frittage et un est relatif à la morphologie de la poudre céramique de départ

3.2. Formalisation et contraintes

Les propriétés mécaniques suivantes ont été mesurées :

- Le module d'élasticité de Young suite à un test de flexion 3 points (YE),
- La charge à la rupture suite à un test de flexion 3 points (CR),
- La dureté (Vickers) (Hv).

Ces paramètres expérimentaux sont :

- La température de l'isotherme (ISO),
- La durée de cette isotherme (DUR),
- La vitesse de chauffe (VTS),
- La granulométrie médiane de la poudre céramique de départ (GRA).

Seul le module de Young théorique du zirconate de baryum ($YE_{th} = 220$ GPa) a pu être trouvé dans la littérature. Nous ne disposons pas de la valeur de la charge à la rupture théorique, de même que la valeur de dureté théorique.

Néanmoins, nous pouvons estimer pour ce genre de céramique que le domaine de variation des valeurs de dureté devrait être compris entre 2 et 10 GPa (200 et 1000 Hv). En revanche, il est a priori difficile de situer dans quel domaine de variation seront situées les valeurs de la charge à la rupture de l'échantillon.

Le Tableau 11 reprend l'ensemble des paramètres expérimentaux, le domaine expérimental et les réponses mesurées.

Paramètres	Abbréviation	Unités	Type de variable	Domaine expérimental
Température isotherme	ISO	°C	Quantitative	1350 - 1650
Vitesse chauffe	VTS	°C/min.	Quantitative	1 - 10
Durée isotherme	DUR	min.	Quantitative	120 - 720
Granulométrie	GRA	nm	Quantitative	600 - 1600
Réponses				
Module de Young	YE	GPa	Quantitative	0 - 220
Charge rupture	CR	GPa	Quantitative	0 - ?
Dureté Vickers	Hv	GPa	Quantitative	200 - 1000

Tableau 11

Il est difficile de prédire a priori comment vont évoluer les réponses en fonction des paramètres expérimentaux étant donné qu'aucune étude rigoureuse en la matière n'a jamais été effectuée.

Nous pensons néanmoins qu'il devrait exister certaines interactions entre les paramètres expérimentaux. Dans un premier temps un modèle MLR linéaire complet sera donc choisi comme modèle théorique. Celui-ci s'exprime sous la relation :

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i-1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon$$

Équation 6

Si d'éventuels effets de saturation sont suspectés, nous ferons évoluer ce modèle vers un modèle quadratique.

3.3. La planification

Etant avisé de la difficulté de réaliser des éprouvettes conformes pour réaliser des tests de flexion 3 points (et que 5 éprouvettes ont été jugées nécessaires pour réaliser un essai de flexion valable, répétabilité de l'essai), nous opterons pour une démarche séquentielle dans notre stratégie expérimentale.

Un plan à deux niveaux, peu coûteux en nombre d'essais, sera dans un premier temps utilisé.

Un plan factoriel complet à deux niveaux est un très bon plan si on veut modéliser le comportement d'une réponse au travers du domaine expérimental à l'aide d'un modèle linéaire complet (effets principaux et interactions).

Ce plan est doté d'excellentes propriétés statistiques et autorise une démarche séquentielle dans la stratégie expérimentale. Il sera donc possible de faire évoluer ce plan et de lui ajouter des essais de manière à pouvoir estimer, si nécessaire, un modèle quadratique.

Le plan factoriel choisi comporte 16 points supports. L'expérimentation relative au point central a été effectuée trois fois ; ce qui permet d'estimer la variance expérimentale (considérée comme constante au sein du domaine expérimental).

Le plan utilisé comporte donc 19 essais et est représenté schématiquement par la Figure 5.

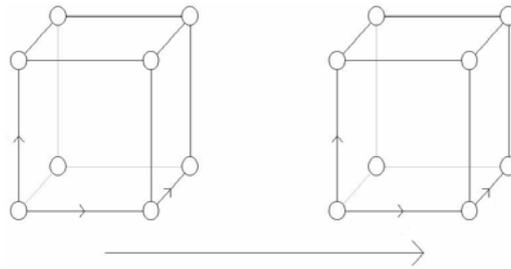


Figure 5

3.4. L'expérimentation

Sur base de ce plan factoriel, 19 expérimentations ont été menées. Les résultats sont présentés dans le tableau récapitulatif. Le modèle linéaire complet comporte 11 facteurs/paramètres ; il était donc possible de l'estimer au départ des 19 expérimentations.

Pour rappel, le mode opératoire relatif au frittage est décrit au point 1.2 de ce chapitre.

Le module de Young (YE) et la charge à la rupture (CR) de chaque échantillon fritté ont été déterminés à l'aide d'un banc d'essai permettant de réaliser des tests de flexions 3 points.

La dureté Vickers (Hv) de chaque échantillon fritté a été mesurée à l'aide d'une pointe d'indentation de type Vickers.

3.4.1. Détermination du module de Young et de la charge à la rupture – Le test de flexion trois points

Afin d'étudier les lois de comportement des matériaux, on réalise des essais mécaniques. Typiquement, le matériau est soumis à une sollicitation exercée mécaniquement et on étudie les déformations (réversibles ou non) subies par ce matériau.

L'usinage d'éprouvettes spécifiques aux essais de tractions étant très délicat, le test de flexion est fréquemment employé lors de la caractérisation des propriétés des matériaux de type céramique. De plus, le test de flexion est homogène puisque lors de celui-ci, une partie de l'éprouvette subit une tension tandis que l'autre partie subit une compression (voir schéma de la Figure 6).

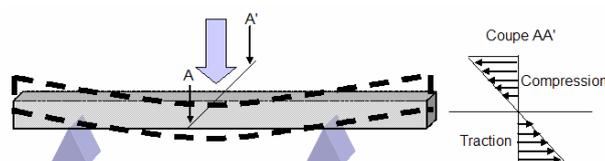


Figure 6

L'éprouvette posée sur un support est sollicitée par une force de flexion qui est appliquée à l'aide d'une traverse mobile se déplaçant à une vitesse constante. Ces essais permettent de disposer d'une courbe dite de contrainte/déformation à partir de laquelle il est possible de déduire de nombreuses caractéristiques intrinsèques au matériau testé.

Parmi les grandeurs les plus facilement déductibles d'une courbe de contrainte/déformation, nous mentionnerons :

- la déformation élastique en fonction de la force appliquée de laquelle on peut déduire, connaissant les dimensions de l'éprouvette, le module d'Young;
- la limite élastique souvent notée R_e , ou bien la limite d'élasticité à 0.2% $R_{e0.2}$;
- la déformation plastique;
- la résistance à la flexion ou tension de rupture souvent notée R_m , qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essais (CR dans notre étude).

La Figure 7 représente une courbe de contrainte/déformation théorique pour un matériau.

Les matériaux céramiques étant peu déformables, il y a souvent équivalence entre la valeur de la charge à la rupture (R_m ou CR) et la valeur de la limite apparente d'élasticité (R_e).

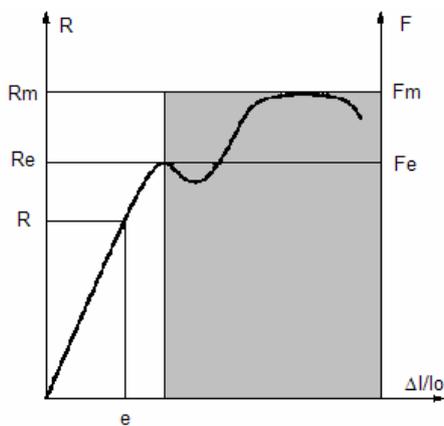


Figure 7

Ainsi une courbe de contrainte/déformation typique pour un matériau céramique peut être représentée par la partie gauche du graphe uniquement (Figure 7).

Seuls le module d'élasticité de Young et la valeur de la charge maximale à la rupture du matériau ont été déterminés afin de caractériser nos matériaux.

Si on conçoit aisément ce que signifie le concept de charge maximale à la rupture, il est peut être plus difficile de cerner ce qu'est le module d'élasticité de Young.

Définissons donc en quelques mots ce qu'est le module d'élasticité de Young :

Young, physicien britannique, avait remarqué que le rapport entre la contrainte appliquée à un matériau et la déformation qui en résulte, soit un allongement relatif, est constant tant que cette déformation reste petite et que la limite d'élasticité du matériau n'est pas atteinte. Cette constante est connue sous l'appellation de module de Young.

En flexion, le module de Young correspond à la contrainte mécanique qui engendrerait un allongement de 100% de la hauteur initiale de l'éprouvette, si on pouvait l'appliquer réellement. En réalité, cette situation n'est pas possible, le matériau se déforme de façon permanente, ou se rompt, bien avant que cette valeur soit atteinte.

Plus un matériau est caractérisé par un module de Young élevé, plus celui-ci est rigide.

La limite de la charge à la rupture de l'échantillon a été calculée selon la formule standard :

$$Rm = CR = \frac{3 \cdot F_R \cdot L}{2 \cdot e \cdot h^2}$$

Équation 7

dans laquelle, F_R correspond à la force appliquée lors de la rupture, L correspond à la distance entre les appuis externes du support, e et h représentent respectivement l'épaisseur et la hauteur de l'éprouvette.

Le module de Young se détermine à partir de la courbe de contrainte/déformation en flexion, en mesurant la pente de la droite df/dl et utilisant les dimensions géométriques de l'éprouvette. La formule standard suivante est alors utilisée :

$$YE = \frac{(df/dl) \cdot L^3}{4 \cdot e \cdot h^3}$$

Équation 8

3.4.1.1. Mode opératoire

Les échantillons, de forme parallélépipédique, ont été pressés sans adjuvant par voie isostatique grâce à un moule en polyéthylène spécifique. Leurs dimensions approximatives à cru après pressage sont de 60mm x 10mm x 10mm.

Ces échantillons à cru ont été traités thermiquement (étape de frittage) selon les conditions expérimentales imposées par la planification expérimentale.

Avant tout essai, les faces des barreaux ont été soigneusement polies à l'aide de draps spécifiques en carbure de silicium de manière à disposer d'éprouvettes rigoureusement parallélépipédiques.

3.4.1.2. Test de résistance par la flexion trois points

La limite de rupture, encore appelée charge à la rupture (CR), ainsi que le module d'élasticité de Young (YE) ont été déterminés à partir des échantillons frittés et polis.

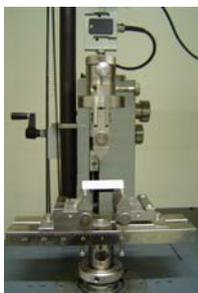


Figure 8

L'échantillon a été déposé sur un support dont les points d'appui externes étaient distants de 30 mm (Figure 8). Les tests ont été réalisés à l'aide d'un banc d'essai (Zwick Materials Testing Machine 50 kN (Z050)), la vitesse constante de la traverse mobile lors de l'essai était fixée à 0.5 mm/min.

Les propriétés mécaniques pour une expérimentation donnée ont été mesurées sur cinq éprouvettes. Les valeurs moyennes de module de Young et des charges maximales à la rupture ont été utilisées pour réaliser les modélisations.

De manière générale, la répétabilité est relativement satisfaisante, et les coefficients de variation sont généralement compris entre 5 et 20%.

3.4.2. Détermination de la dureté Vickers

Parmi les méthodes connues pour déterminer la dureté d'un matériau, les tests réalisés par essais de pénétration sont les plus utilisés en recherche car ils ont l'avantage d'être simples à réaliser et donnent souvent des résultats reproductibles. Le principe d'un essai de pénétration est simple ; un pénétrateur indéformable laisse une empreinte dans le matériau à tester, la valeur de la dureté est directement proportionnelle à la dimension de l'emprunte qui est mesurée.

Moyennant certaines approximations, il est possible d'établir une relation entre la limite d'élasticité du matériau et la surface de l'empreinte. En effet, plus le pénétrateur s'enfonce dans le matériau, plus la surface de pression s'agrandit et donc plus la contrainte diminue (la force de pénétration étant constante). Lorsque la contrainte n'est plus assez importante pour déformer plastiquement le solide à tester, le pénétrateur s'arrête.

3.4.2.1. Le principe de la dureté Vickers

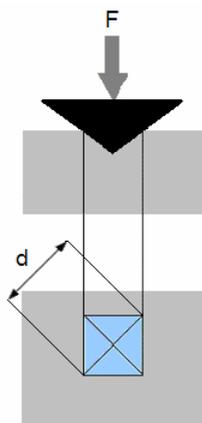


Figure 9

La mesure de dureté Vickers se fait à l'aide d'une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre faces égal à $\alpha=136^\circ$. L'empreinte aura donc une forme carrée. On mesurera les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un microscope optique et d'une échelle calibrée. La moyenne des deux diagonales d_1 et d_2 donne une valeur de diagonale moyenne d qui sera utilisée pour le calcul de la dureté à l'aide de l'Équation 9 dans laquelle H_v , F et d correspondent respectivement à la dureté Vickers, la charge d'essai (en N), la valeur moyenne des diagonales d_1 et d_2 (en mm).

En réalité, les charges utilisées étant tellement faibles, que l'empreinte laissée sur le matériau est de l'ordre d'une centaine de micromètre carré. On parle alors d'essai de micro indentation.

$$H_v = 0.102 \cdot \frac{F \cdot \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} = 0.189 \frac{F}{d^2}$$

Équation 9

3.4.2.2. Précautions à prendre lors d'un test de dureté Vickers par micro indentation

Nous l'avons mentionné dans le chapitre 5 (mise en forme), l'essai de dureté Vickers est un essai permettant, de par son architecture, de sonder localement le matériau. Cela peut être un avantage pour déterminer les éventuelles hétérogénéités au sein d'un matériau, mais lorsque l'on désire déterminer une dureté globale d'un matériau, il convient d'effectuer un nombre important d'indentations.

Mentionnons que lors d'un test de micro indentation Vickers, l'état de surface du matériau doit être très soigné. La présence d'irrégularités gêne considérablement la lecture de l'empreinte.

Souvent, on devra déposer sur la surface polie une fine couche d'argent de manière à améliorer le contraste entre l'empreinte et la surface du matériau.

3.4.2.3. Mode opératoire

L'échantillon, résidu d'une éprouvette de flexion trois points frittée selon les conditions expérimentales imposées par la planification expérimentale, a été placé dans une résine cylindrique de type époxy. La surface de la résine dans laquelle est inclus l'échantillon a été polie soigneusement à l'aide de draps spécifiques en carbure de silicium et de poudres de diamant. Une fine couche d'argent de 10 nm a été déposée sur la surface de l'échantillon afin d'améliorer le contraste.

La pointe pyramidale pénètre alors l'échantillon sous une charge constante qui est maintenue pendant 10 secondes (indenteur : Instron series 2100 hardness tester).

30 valeurs d'indentation ont été mesurées aléatoirement sur un même échantillon ; seule la valeur moyenne de ces 30 mesures a été retenue pour caractériser l'échantillon.

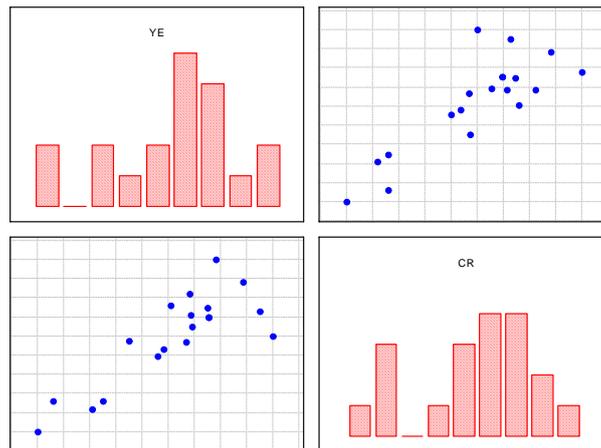
Le choix de la valeur de la charge ainsi que la répétabilité de la mesure seront évoqués dans la suite de la discussion.

3.5 Modélisation de l'évolution du module d'élasticité de Young

3.5.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses des propriétés mécaniques

Nous évaluerons rapidement la corrélation entre les deux réponses module de Young (YE) et charge à la rupture (CR) à l'aide de la matrice scatter-plot présentée par le Graphe 15 ; ajoutons également que la valeur du coefficient de corrélation de Pearson est de 0.83. Il y a donc bien une corrélation statistiquement significative entre ces deux grandeurs (voir appendice statistique).

Nous traiterons séparément et différemment les résultats issus des mesures de dureté Vickers étant donné la difficulté de réaliser de bonnes mesures dans l'ensemble du domaine expérimental



Graphe 15

3.5.2. Modèle retenu et analyse statistique (module d'élasticité de Young)

Des 11 facteurs théoriques du modèle linéaire partiel, seuls 5 ont été retenus pour leurs significativités.

Nous allons maintenant vérifier et tester si le modèle tel que sélectionné répond aux exigences de validation d'un modèle.

3.5.2.1. L'analyse de variance du modèle (module de Young)

Les résultats des analyses de variances inhérentes au modèle retenu sont présentés dans le Tableau 12.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	27755.9	1460.84			
Constante	1	24803.7	24803.7			
Total corrigé	18	2952.23	164.013			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	2952.23	164.013			12.8067
Regression	4	2784.79	696.198	58.2113	<0.0001	26.3856
Résidus	14	167.438	11.9599			3.4583
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	14	167.438	11.9599			3.4583
Manque ajustement	12	143.26	11.9383	0.9875	0.608	3.45519
Erreur pure	2	24.1779	12.0889			3.47692
Coefficients :	R ² 0.943	R ² ajusté 0.927	Q ² 0.891	RSD 3.4583	N. Conf. 95%	

Tableau 12

Les coefficients de détermination simple (R^2) et ajusté au nombre de degrés de liberté (R^2 ajusté) sont supérieurs à 90%, ce qui est satisfaisant.

Par ailleurs le coefficient de prédiction du modèle est lui aussi de l'ordre de 90%, ce qui est excellent

La première décomposition de la variance (ANOVA1) nous indique par la p-valeur associée au F-test, qu'au moins un paramètre retenu dans le modèle est testé comme statistiquement significatif à un niveau de certitude de 95%.

La seconde décomposition de variance (ANOVA2) indique qu'il n'y a pas de manque d'ajustement ; et que l'erreur pure (due à la variabilité expérimentale) est du même ordre de grandeur (selon le F test et à un niveau de certitude de 95%) que l'erreur relative au manque d'ajustement du modèle.

Le modèle semble donc bon sur base de l'analyse de la variance.

Selon les tests et coefficients caractérisant le modèle sélectionné, il semble que le comportement du module de Young suit une tendance linéaire au travers du domaine expérimental. Nous nous contenterons de ce modèle et la recherche d'éventuels effets quadratiques statistiquement influents n'a pas été effectuée.

3.5.2.2. Coefficients du modèle (module de Young)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 13.

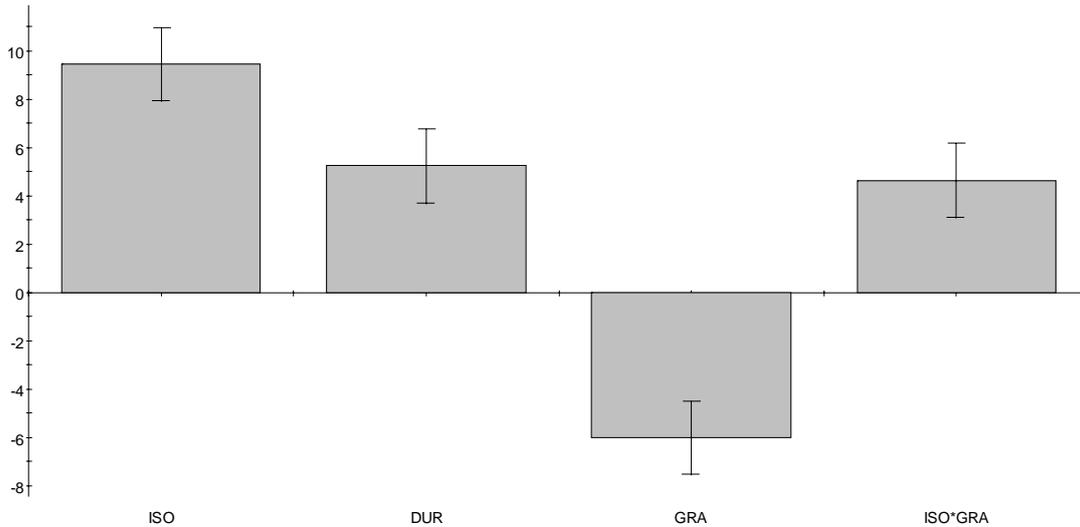
Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	36.1311	0.7934	<0.0001	***	1.3974
ISO	9.4387	0.8646	<0.0001	***	1.5228
DUR	5.2265	0.8646	<0.0001	***	1.5228
GRA	-6.0128	0.8646	<0.0001	***	1.5228
ISO*GRA	4.6357	0.8646	0.0001	***	1.5228

Tableau 13

Il apparaît que tous les facteurs présents dans le modèle retenu peuvent être considérés comme hautement influents. Une durée de chauffe élevée pendant de longue période d'une pièce composée de poudre fine est favorable à un module de Young élevé.

L'effet de la température de l'isotherme sur l'élévation du module de Young est particulièrement marqué pour les pièces mises en forme avec de la poudre moins fine (interaction ISOxGRA positive).

Le Graphe 16 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



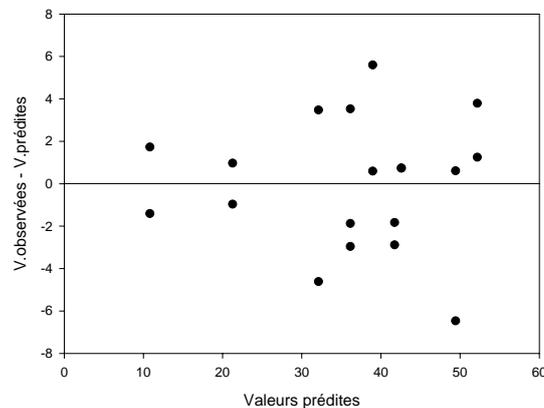
Graphe 16

3.5.2.3. Analyse des résidus (module de Young)

Le modèle tel que testé actuellement est parfaitement satisfaisant pour décrire l'évolution du module de Young dans le domaine expérimental exploré.

Vérifions à présent si les résidus dépendant de ce modèle sont distribués de façon telle à respecter l'hypothèse d'homoscédasticité.

Nous utiliserons un graphe établissant des relations entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites.



Graphe 17

On remarque que la dispersion des résidus est plus marquée aux grandes valeurs de module de Young (Graphe 17). Cependant, on peut raisonnablement considérer que les résidus sont distribués aléatoirement.

Le modèle isolé peut donc être considéré comme satisfaisant.

N'oublions pas qu'il reste l'étape de prédictibilité avant de définitivement considérer le modèle comme correct.

3.5.2.4. Prédicibilité du modèle du modèle retenu

Rappelons que l'ultime étape dans la méthodologie avant de valider le modèle retenu consiste à évaluer si le modèle est capable de fournir des prédictions correctes. En pratique, pour une expérimentation quelconque dans le domaine expérimental, la valeur de la réponse prédite par le modèle sera comparée à la valeur effectivement mesurée.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	YE (P) (GPa)	YE (R) (GPa)
1450	8	200	1100	[25.2 - 29.6]	25
1625	4	300	1600	[36.9 - 42.6]	40
1500	3	600	600	[43 - 47.5]	47

Tableau 14

Les valeurs réellement mesurées (R) de la valeur du module de Young pour les trois expériences supplémentaires sont comprises dans les intervalles de confiance (P) donnés par le modèle (voir Tableau 14).

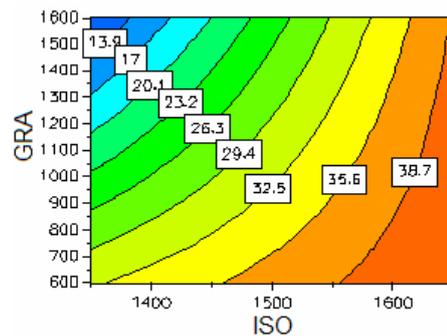
Les qualités de prédictibilité du modèle sont donc satisfaisantes.

3.5.2.5. Conclusions – modélisation du comportement du module de Young

Le modèle isolé est simple, il ne comporte que 5 termes et décrit de manière correcte l'évolution du module d'élasticité de Young au travers du domaine expérimental.

Rappelons que le module de Young caractérise en quelque sorte la rigidité d'un matériau. Comme le suggère le Graphe 18, présentant l'évolution de la valeur du module de Young en fonction de la température de l'isotherme et de la granulométrie de la poudre de départ (à durée de chauffe constante de 120 min.), les modules de Young élevés ont été observés pour les matériaux ayant été chauffés à hautes températures et mis en forme au départ d'une poudre de granulométrie fine.

La durée de l'isotherme semble également avoir un impact sur la valeur du module de Young.



Graphe 18

3.6. Modélisation de l'évolution de la charge à la rupture

3.6.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses des propriétés mécaniques

Nous l'avons mentionné au point 3.5.1, il existe une corrélation significative entre la valeur du module de Young et celle de la charge à la rupture.

3.6.2. Modèle retenu et analyse statistique (charge à la rupture)

Des 11 facteurs théoriques du modèle linéaire complet, 4 seulement ont été retenus dans le modèle et testés comme statistiquement significatifs.

A présent, il est d'usage de tester si ce modèle peut être considéré comme valable pour décrire l'évolution de la charge à la rupture au travers du domaine expérimental.

3.6.2.1. L'analyse de variance du modèle (charge à la rupture)

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	126453	6655.42			
Constante	1	121863	121863			
Total corrigé	18	4589.88	254.993			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	4589.88	254.993			15.9685
Regression	3	4093.8	1364.6	41.2615	<0.0001	36.9405
Résidus	15	496.08	33.072			5.75082
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	15	496.08	33.072			5.75082
Manque ajustement	13	377.04	29.0031	0.487282	0.832	5.38545
Erreur pure	2	119.04	59.52			7.71492
Coefficients :						
	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.892	0.87	0.829	5.7508	95%	

Tableau 15

La première décomposition de variance indique qu'au moins un paramètre du modèle peut être considéré comme statistiquement influent ($p < 0.05$).

Selon la seconde décomposition de variance, la variation non expliquée par le modèle est du même ordre de grandeur de la variabilité expérimentale ($p > 0.05$), il n'y a donc pas a priori de manque d'ajustement du modèle retenu.

Les coefficients de détermination simples et ajustés au nombre de degrés de liberté sont de l'ordre de 90 %, de même que le coefficient de prédictibilité. Le modèle serait a priori satisfaisant.

3.6.2.2. Coefficients du modèle (charge à la rupture)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 16.

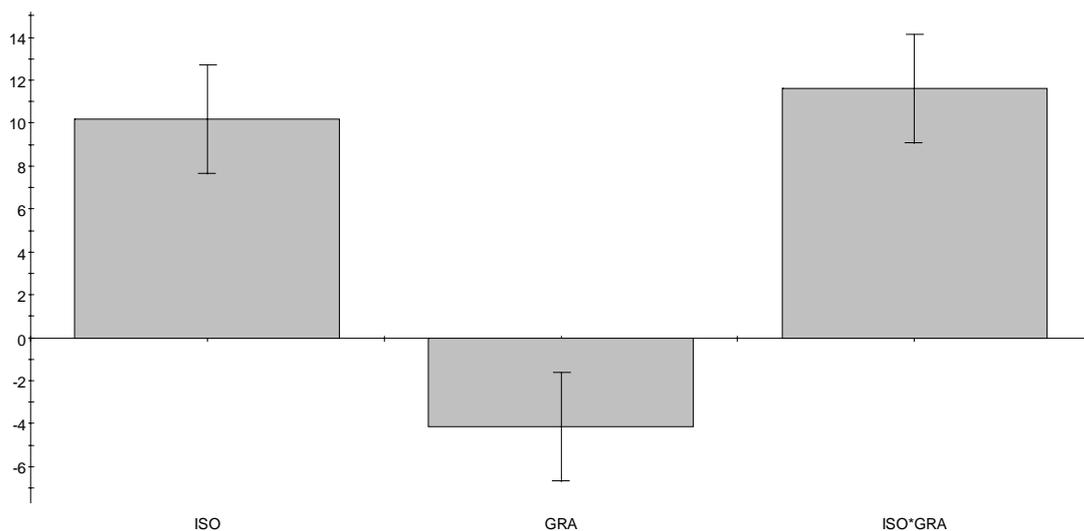
Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	80.0865	1.3193	<0.0001	***	2.3128
ISO	10.1719	1.4377	<0.0001	***	2.5203
GRA	-4.1495	1.4377	0.0113	*	2.5203
ISO*GRA	11.6266	1.4377	<0.0001	***	2.5203

Tableau 16

Les quatre paramètres retenus dans le modèle ont tous été testés comme statistiquement significatifs. La température de l'isotherme est le paramètre le plus influent alors que la granulométrie de la poudre de départ apparaît comme nettement moins influente.

A nouveau, nous observons la présence d'une interaction entre la température de l'isotherme et la granulométrie de la poudre (interaction ISO x GRA); et similairement à l'évolution du module de Young, l'effet de la température de l'isotherme sur l'élévation de la valeur de la charge à la rupture est particulièrement marqué pour les pièces mises en forme avec de la poudre moins fine.

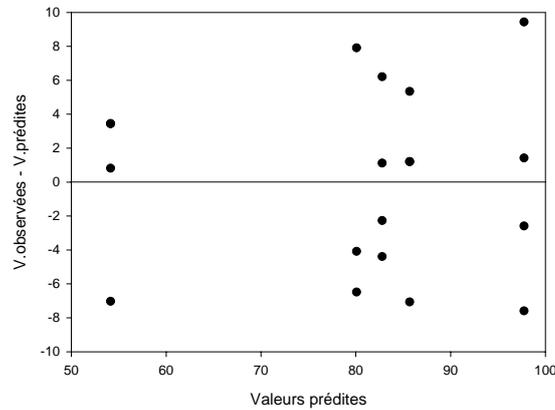
Le Graphe 19 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



Graphe 19

3.6.2.3. Analyse des résidus (charge à la rupture)

Représentons à présent le graphe des résidus établissant les relations entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites (Graphe 20).



Graphe 20

On remarque à nouveau que la dispersion des résidus est plus marquée aux grandes valeurs de charge de rupture. Le modèle tel que proposé ne sera donc pas parfait.

Cependant, nous considérerons que l'hypothèse d'homoscédasticité n'est pas trop violée.

3.6.2.4. Prédicibilité du modèle retenu (charge à la rupture)

Cette ultime étape permettra de valider, selon toute vraisemblance, le modèle retenu. Les résultats sont présentés dans le Tableau 17.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	Ch. Rupt (P) (GPa)	Ch. Rupt (R) (GPa)
1450	8	200	1100	[74.2 - 79.2]	75
1625	4	300	1600	[89.6 - 98.6]	100
1500	3	600	600	[80.8 - 87.7]	86

Tableau 17

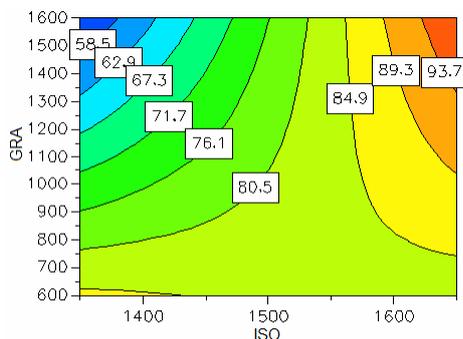
Les propriétés de prédictibilité du modèle sont assez bonnes. Cependant, le modèle aurait légèrement tendance à surestimer la valeur de la charge à la rupture dans une certaine région du domaine expérimental.

3.6.2.5. Conclusions – modélisation du comportement de la charge à la rupture

Bien que le modèle ait très légèrement tendance à surestimer la valeur de la charge à la rupture par rapport à la valeur réellement observée, nous pouvons considérer que le modèle est acceptable.

En effet, ce modèle très simple est caractérisé par des coefficients de détermination et de prédiction de l'ordre de 90% et ne souffre pas de manque d'ajustement. Ses résidus sont distribués relativement aléatoirement et son aptitude à la prédictibilité est globalement satisfaisante.

Le Graphe 21 résume assez bien l'évolution de la charge à la rupture en fonction des paramètres expérimentaux les plus influents (la température de l'isotherme et la granulométrie de la poudre de départ). Les valeurs élevées de charge à la rupture ont été observées aux hautes températures d'isothermes pour des matériaux ayant été mis en forme au départ d'une poudre de granulométrie grossière. Ce graphe illustre parfaitement l'interaction positive ayant été mise en évidence par la modélisation.



Graphe 21

En effet, l'augmentation de la température de l'isotherme ne semble pas avoir d'effet sur la valeur de la charge à la rupture si le matériau a été mis en forme au départ d'une poudre de granulométrie fine. Cet effet de la température de l'isotherme est marqué pour les matériaux ayant été mis en forme au départ de poudres caractérisées par une granulométrie plus importante.

3.7. Modélisation de l'évolution de la dureté d'un matériau

3.7.1. Le problème de la charge constante pour l'ensemble du domaine expérimental

Même si la formule donnant la valeur de la dureté du matériau en fonction des dimensions de l'empreinte prend en compte la charge utilisée lors de l'essai ; il apparaît dans la littérature que la valeur enregistrée pour la valeur de dureté pourrait évoluer avec la charge utilisée lors de l'essai.

Si on désire étudier rigoureusement comment évolue la dureté des matériaux dans l'ensemble du domaine expérimental, il convient d'effectuer les tests d'indentation avec une même valeur de charge constante pour toutes les expérimentations du domaine expérimental.

Une étude préliminaire a donc dû être menée pour identifier quelles charges d'indentation étaient les plus appropriées pour réaliser cette étude.

N'oublions pas que la mesure de l'indentation dépend directement de la mesure de l'empreinte. Une empreinte de grande taille permettrait donc de réduire l'erreur relative commise par rapport à une empreinte de plus petite taille. La tendance serait d'utiliser une charge importante.

Cependant, une charge trop importante risque d'endommager la structure du matériau autour de l'empreinte formée ; rendant hasardeuse la mesure des dimensions de l'empreinte et de la valeur de la dureté.

Recherche d'une charge d'indentation optimale

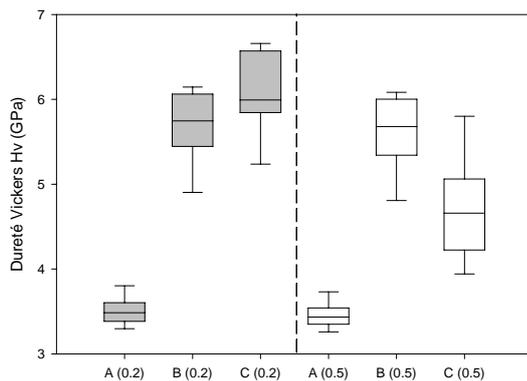
Trois échantillons ont été sélectionnés selon leurs propriétés morphologiques ; nous souhaitons étudier l'impact de deux charges différentes (0.2 kgF(1.962 N) et 0.5 kgF(4.905 N)) sur un échantillon poreux (densité d=75 %), mi-dense (d=92.5 %) et dense (d=99 %).

Les propriétés morphologiques de ces trois échantillons, les conditions de tests d'indentation ainsi que les valeurs de dureté enregistrées sont présentées dans le Tableau 18.

ISO °C	VTS °C/min.	DUR min.	GRA nm.	D %	PO %	PF %	NOM -	Charge kgF	Hv Gpa	RSD %
1350	1	720	1600	75	24	1	A 0.2	0.2	3.506	4.65
							A 0.5	0.5	3.46	4.48
1500	5.5	420	1100	92.5	1	6.5	B 0.2	0.2	5.701	7.5
							B 0.5	0.5	5.627	7.8
1650	10	120	600	99	0	1	C 0.2	0.2	6.102	7.52
							C 0.5	0.5	4.718	12.94

Tableau 18

Suite à la lecture de ce tableau, nous remarquons que la déviation standard relative (RSD) augmente proportionnellement à la densité du matériau testé.



Graph 22

On enregistre une valeur de l'ordre de 5% pour l'échantillon poreux ; cette valeur de déviation standard relative est plus que doublée pour l'échantillon dense.

S'il apparaît que les deux charges utilisées (0.2 kgF et 0.5 kgF) donnent globalement les mêmes valeurs de dureté Vickers pour les deux échantillons les moins denses (A) & (B), il n'en est pas de même pour l'échantillon dense (C).

Toutes ces informations sont résumées schématiquement par le Graphe 22.

Curieusement, la valeur de dureté moyenne de l'échantillon dense (C) enregistrée suite aux indentations réalisées avec la charge de

0.5 kgF est plus faible que la dureté enregistrée pour l'échantillon mi-dense (B) avec la même charge d'indentation.

Intuitivement, on s'attend pourtant à ce qu'un matériau dense soit caractérisé par une dureté plus importante par rapport à un matériau moins dense.

Etude de l'empreinte par microscopie de force atomique

Pour tenter de comprendre ce phénomène, nous étudierons par microscopie de force atomique (AFM) l'empreinte d'indentation de même que la région autour de celle-ci.

Les clichés ci-dessous (Figure 10 et Figure 11) correspondent à l'empreinte d'indentation réalisée sur le matériau le moins dense à l'aide d'une charge de 0.5 kgF (échantillon A 0.5).

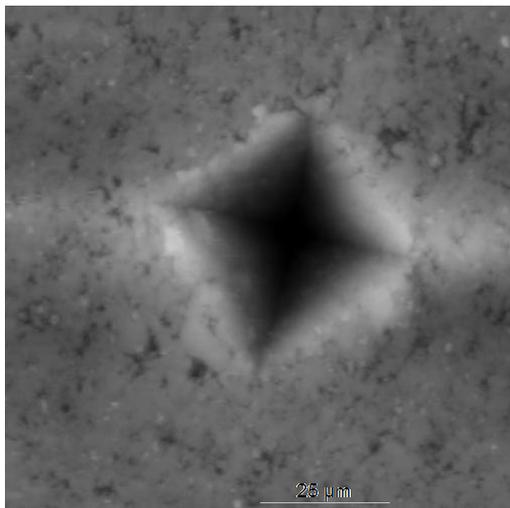


Figure 10

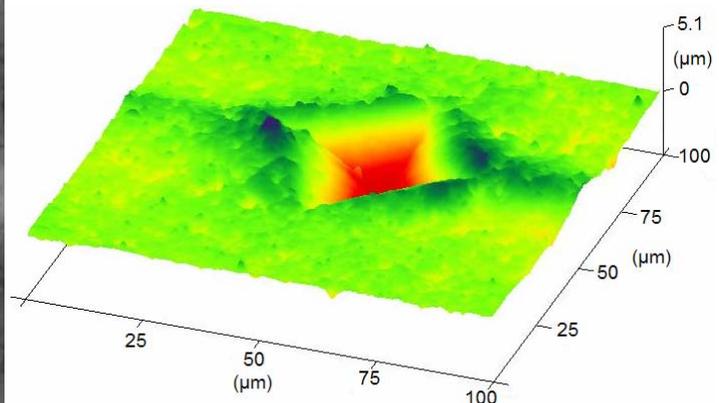


Figure 11

On remarque un soulèvement de la surface autour de l'empreinte. Ce phénomène peut être expliqué par le concept de dilatance évoqué par Reynolds qui sera expliqué dans la suite. En dépit de cette réorganisation de la microstructure, l'empreinte reste nette et permet une mesure de la valeur de dureté dans de bonnes conditions

Analysons à présent les clichés (Figure 12 et Figure 13) se rapportant à l'empreinte d'indentation réalisée sur le matériau mi-dense à l'aide d'une charge de 0.5 kgF (échantillon B 0.5).

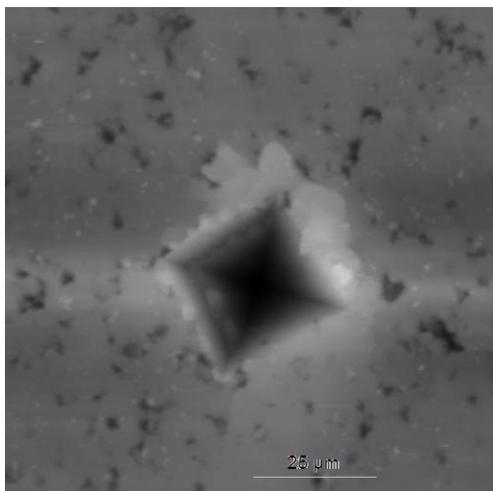


Figure 12

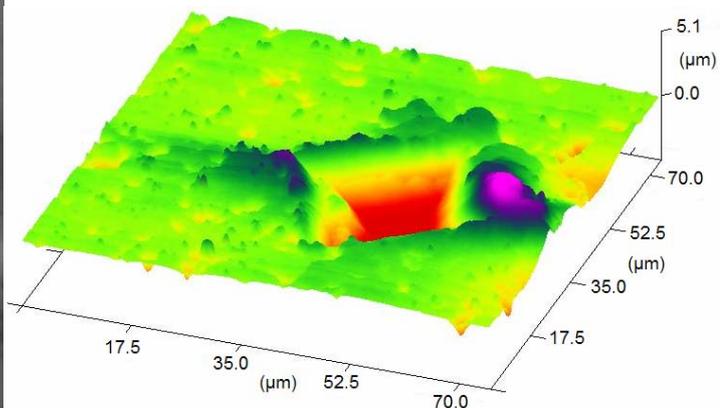


Figure 13

Pour une même charge d'indentation, l'empreinte est cette fois plus petite comparée à celle relative au matériau plus poreux. La dureté de ce matériau est donc plus élevée. On remarque à nouveau un important phénomène de dilatance autour de l'empreinte. L'accumulation de matière dû à la dilatance est encore plus marquée par rapport à l'échantillon précédent moins dense.

Pour terminer cette série d'indentations réalisées à l'aide d'une charge de 0.5 kgF, analysons les clichés relatifs à l'échantillon C (échantillon C 0.5) – Figure 14 et Figure 15.

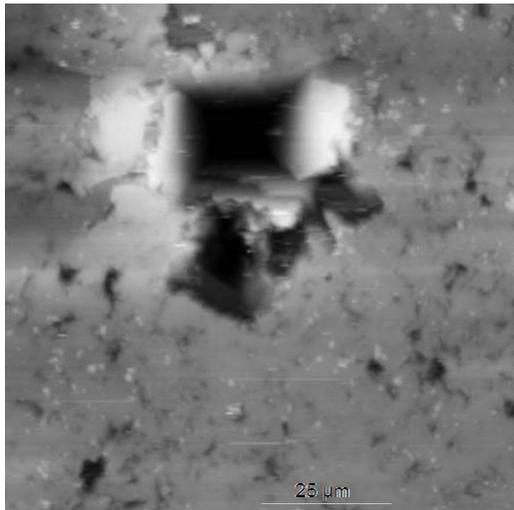


Figure 14

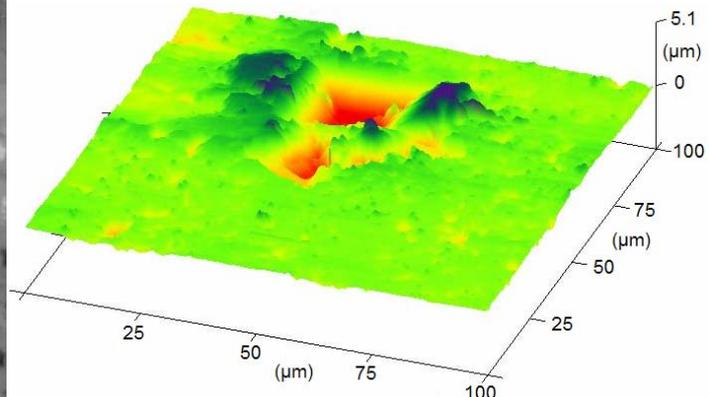


Figure 15

Cette fois, la charge a été trop importante par rapport à la capacité du matériau à se déformer plastiquement sous l'effet de la contrainte. Le matériau n'a eu d'autres choix que de se laminer en partie pour dissiper l'énergie excessive imposée par la contrainte.

Après évacuation de l'énergie par élimination d'un fragment de matériau, le pénétrateur continue à déformer plastiquement l'empreinte initial qui est dès lors moins sensible à cette contrainte qu'auparavant ; il en résulte une mesure de dureté qui est sous-estimée.

Une contrainte de 0.5 kgF (4.905 N) n'est donc pas adaptée pour mesurer, avec une charge constante, les valeurs de dureté de l'ensemble des matériaux frittés du domaine expérimental.

En revanche, la charge de 0.2 kgF (1.962 N) semble convenir pour étudier nos matériaux dans l'ensemble du domaine expérimental. Les phénomènes de dilatance sont moins prononcés par rapport à la charge de 0.5 kgF. En revanche, l'empreinte d'indentation sera plus petite avec une charge de 0.2 kgF, l'erreur relative de mesure devrait être plus importante.

Les deux clichés ci-dessous (Figure 16 et Figure 17) sont relatifs à une empreinte d'indentation sur le matériau dense en utilisant une charge de 0.2 kgF (échantillon C 0.2).

On remarque que les zones de déformation autour de l'empreinte sont moins importantes par rapport au cas précédent (charge de 0.5 kgF).

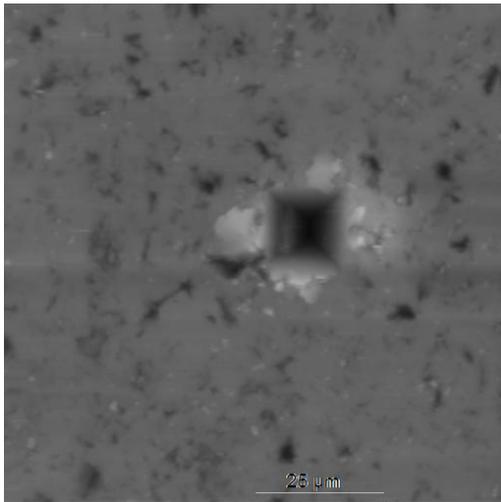


Figure 16

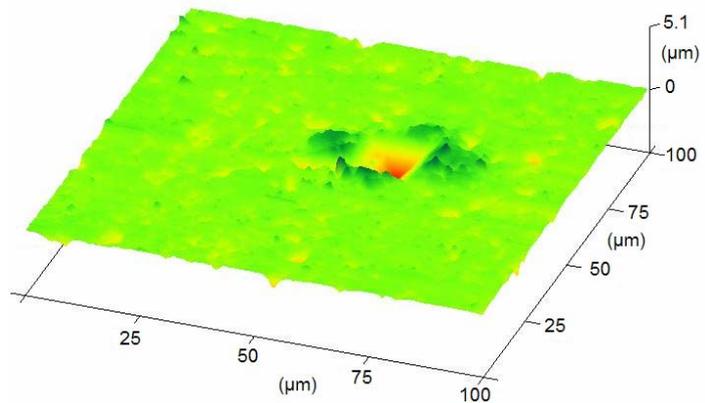


Figure 17

Le principe de dilatance de Reynolds

Comment peut on expliquer l'apparition de 'bourlet' autour de l'empreinte d'indentation ? Comment rendre compte qu'ils sont particulièrement présents suite à des tests d'indentation sur les matériaux denses ?



Ceci peut être expliqué à l'aide du principe de dilatance de Reynolds qui affirme qu'un *matériau granulaire fortement compacté placé dans une enveloppe flexible, voit invariablement son volume augmenter lorsque son enveloppe est déformée. Si cette enveloppe est inextensible mais déformable aucune déformation n'est possible jusqu'à ce que les forces appliquées brisent l'enveloppe ou fractionnent le matériau granulaire.*

On peut illustrer ce principe et l'expliquer sur base d'un raisonnement simple à l'aide des figures suivantes qui conviennent bien à notre problématique d'indentation.

Soit un système composé de billes indéformables dans une enceinte ouverte dont les parois sont également indéformables.

Si une force extérieure vient exercer une pression sur une des billes, le système devra se réarranger et adopter une nouvelle configuration. Si l'espace entre les billes est suffisant (système poreux), le réarrangement aura lieu dans l'espace défini dans l'enceinte comme le schématise la Figure 18.

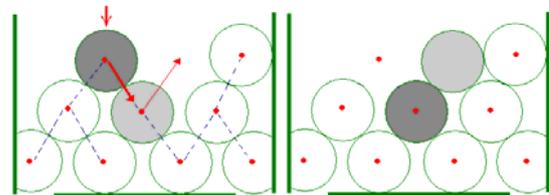


Figure 18

Examinons à présent le cas dans lequel l'espace entre les billes n'est pas suffisant (système dense), le réarrangement ne saura plus avoir lieu dans l'espace défini par l'enceinte indéformable et il s'en suivra inévitablement l'apparition d'un nouveau système dont certaines billes constitutives seront hors de l'enceinte comme le schématise la Figure 19.

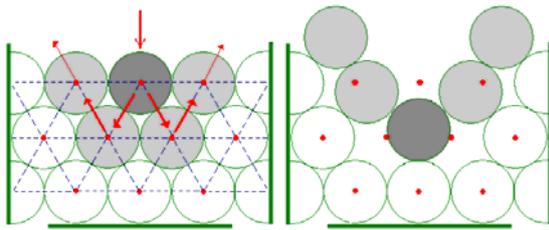


Figure 19

Quelque soit le système envisagé, poreux ou dense, le caractère indéformable des billes constitutives impose un réarrangement demandant une certaine énergie.

Dans le cadre d'un test d'indentation sur un composé formé de granules 'durs' (le cas du zirconate de baryum) le réarrangement dû à l'indéformabilité des granules requiert de l'énergie. Cette énergie dissipée dans le réarrangement du système n'est plus dédiée au seul test d'indentation ; il en résulte donc une sous estimation de la valeur de la dureté.

Conclusion ; une charge de 200 gF (1.962 N)

Pour rappel, nous souhaitons étudier comment évolue la dureté des matériaux dans l'ensemble du domaine expérimental via l'établissement d'un modèle linéaire.

Cependant, il convient d'utiliser une même charge d'indentation pour caractériser les matériaux de l'ensemble du domaine expérimental.

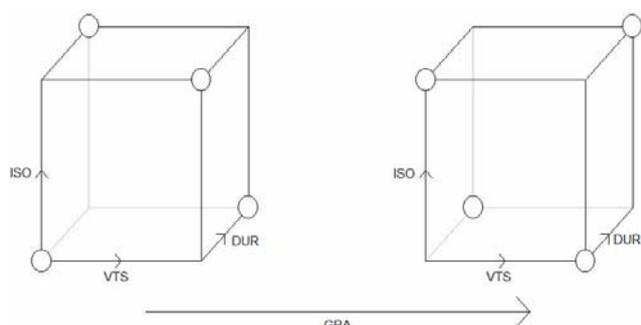
Une étude préliminaire nous indique qu'une charge de 200 gF (1.962 N) est adéquate dans ce but. Bien que l'empreinte laissée par une telle charge est plus petite que celle laissée par une charge plus importante, et que par conséquent, l'erreur relative de mesure sera plus importante, la charge de 200 gF semble ne pas trop désorganiser la microstructure du matériau et la mesure d'une empreinte d'indentation distincte reste raisonnablement possible.

Cette charge de 200 gF sera donc retenue comme charge de référence pour effectuer tous nos essais d'indentation.

3.7.2. Plan choisi

Dans un premier temps, nous n'avons réalisé que les tests d'indentation en fonction des conditions expérimentales dictées par un plan factoriel fractionnaire qui découle du fractionnement du plan factoriel complet à deux niveaux utilisés pour modéliser les comportements du module de Young (YE) et de la charge à la rupture (CR).

Ce plan factoriel fractionnaire comporte 8 points supports (2^{4-1})



Un point central au domaine expérimental a été ajouté, les valeurs des duretés pour ce point central ont été mesurées sur trois échantillons différents, ce qui permet de déterminer la variance expérimentale considérée comme constante au sein du domaine expérimental. Soit un total de 11 essais.

3.7.3. Modèle retenu et analyse statistique (dureté Vickers)

Un plan de type factoriel fractionnaire d'ordre deux ne permet d'estimer qu'un modèle linéaire partiel de type :

$$Y = \alpha + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon$$

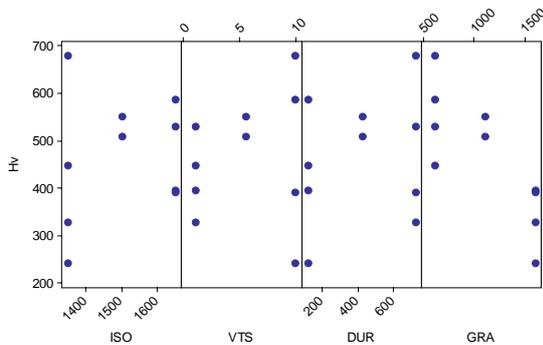
Équation 10

Si d'éventuelles interactions entre les paramètres expérimentaux devaient être suspectées, il serait nécessaire de faire évoluer le plan initial et de le compléter de manière à disposer d'un plan factoriel complet d'ordre deux et de pouvoir estimer un modèle linéaire complet.

Précisons que cette démarche séquentielle, permise par la famille des plans factoriels a été utilisée tout au long de cette recherche. Dans un premier temps, nous n'effectuons qu'un criblage de paramètre à l'aide d'un plan fractionnaire peu coûteux en essai et nous le faisons évoluer selon les besoins de manière à affiner la modélisation.

Malheureusement, il n'a pas été possible d'isoler un modèle dont les coefficients de détermination (R^2 , R^2 ajusté) et le coefficient de prédictibilité (Q^2) étaient satisfaisants.

Hormis le paramètre 'granulométrie' ayant été testé comme particulièrement influent



Graph 23

(les hautes valeurs de dureté étant mesurées sur les échantillons ayant été mis en forme au départ de la poudre céramique la plus fine), il semble qu'il n'y ait pas de véritable tendance dans l'évolution de la dureté dans le domaine expérimental.

L'analyse visuelle des résultats de la planification permet de renforcer cette constatation (Graph 23). En outre, il ne semble pas y avoir de véritables interactions entre les paramètres expérimentaux.

Conséquemment, nous ne ferons pas évoluer le plan de manière à pouvoir estimer un modèle linéaire complet et ne retiendrons aucun modèle pour décrire l'évolution de la dureté des matériaux frittés dans l'ensemble du domaine expérimental.

3.7.4. La pauvreté du modèle

Comment peut on expliquer cette difficulté à isoler un modèle ?

Le domaine expérimental serait-il trop restreint que pour mettre en évidence une ou des réelle(s) tendance(s) ? C'est fort peu probable. En effet, à l'intérieur de ce domaine, la variation de la dureté des matériaux testés s'étale sur une plage près de 5 GPa alors que la précision théorique de la mesure est de l'ordre de 0.01 GPa.

En revanche le manque de répétabilité de la mesure sur un même échantillon pourrait expliquer en partie cette difficulté à modéliser.

En effet, chaque point expérimental a été caractérisé par une valeur de dureté moyenne issue de la réalisation d'une trentaine de mesures. Il est intéressant d'analyser comment évoluent les coefficients de variation associés à chaque moyenne. Ils sont de l'ordre de 7 % pour les échantillons poreux et moyennement denses et de l'ordre de 15 % pour les échantillons denses. Il serait donc possible d'établir une corrélation entre la densité de l'échantillon et la valeur du coefficient de variation qui n'est pourtant pas testée comme statistiquement significative suite au test statistique mené sur le coefficient de corrélation de Pearson entre la densité et le coefficient de variation.

On peut également invoquer le fait que la dureté d'un échantillon n'est sensible qu'à la granulométrie de la poudre de départ, avant tout traitement thermique. Ainsi dans le domaine expérimental exploré, les paramètres du traitement thermique n'influenceraient pas significativement la valeur de la dureté.

3.8. Conclusions – modélisation du comportement des propriétés mécaniques

La modélisation de l'évolution du module d'élasticité de Young et de la charge à la rupture a été possible et les modèles isolés sont globalement d'assez bonne qualité ; les coefficients de détermination sont élevés et les coefficients de prédictibilité aussi. Ces modélisations permettent de mettre en évidence quels paramètres expérimentaux (parmi les quatre choisis) influencent les propriétés mécaniques mesurées.

Il n'a par contre pas été possible d'établir un modèle satisfaisant pour décrire l'évolution de la dureté d'un matériau dans le domaine expérimental. Cela provient sans doute du fait que la technique d'indentation telle qu'utilisée dans cette étude ne convient pas à déterminer, avec précision, la dureté de masses céramiques telles que les nôtres.

4. Propriétés microstructurales

A présent tentons de modéliser le comportement des propriétés microstructurales dans l'ensemble du domaine expérimental.

Un plan de type factoriel complet sera à nouveau utilisé dans cette section.

Nous respecterons à nouveau le cycle expérimental comprenant 7 étapes préconisées par la méthodologie de la planification expérimentale.

4.1. Enoncé du problème

L'objectif de cette section consiste à déterminer les propriétés microstructurales des échantillons frittés ainsi qu'à étudier les effets qu'exercent quatre paramètres expérimentaux sur celles-ci.

Parmi les quatre paramètres expérimentaux, trois se rapportent au cycle thermique du frittage et un est relatif à la morphologie de la poudre céramique de départ.

4.2. Formalisation et contraintes

Les propriétés microstructurales suivantes ont été mesurées :

- La taille des grains (TG)
- La forme des grains (FG)
- La longueur des interfaces par unité d'aire (IF)
L'aire des interfaces par unité de volume
- La longueur des joints triples par unité de volume (JT)
- La morphologie des pores (MP)

Ces paramètres expérimentaux sont :

- La température de l'isotherme (ISO),
- La durée de cette isotherme (DUR),
- La vitesse de chauffe (VTS),
- La granulométrie médiane de la poudre céramique de départ (GRA).

Il n'y a à priori aucune contrainte dans le domaine expérimental et selon toute vraisemblance, il devrait être permis de déterminer ces cinq propriétés microstructurales pour l'ensemble du domaine expérimental.

Les tailles des grains devraient être de l'ordre de quelques dixièmes de micron jusqu'à une dizaine de microns.

La forme des grains devrait être polygonale et présenter une circularité comprise entre 0.8 et 0.9. Le concept de circularité sera développé par la suite.

Concernant les trois autres propriétés (l'aire d'interface par unité de volume, longueur de joints triples par unité de volume, morphologie des pores) il est plus difficile d'estimer le domaine de variation de ces trois propriétés.

Cependant, il est probable que l'aire d'interface par unité de volume soit de l'ordre de quelques $\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$ et que la longueur d'interface par unité de volume soit de l'ordre de quelque $\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$ (ou quelques km/cm^3). Quant à la propriété caractérisant la

morphologie des pores, nous ne disposons d'aucune information sur cette caractéristique.

Le Tableau 19 reprend l'ensemble des paramètres expérimentaux, le domaine expérimental et les réponses mesurées.

Paramètres	Abbréviation	Unités	Type de variable	Domaine expérimental
Température isotherme	ISO	°C	Quantitative	1350 - 1650
Vitesse chauffe	VTS	°C/min.	Quantitative	1 - 10
Durée isotherme	DUR	min.	Quantitative	120 - 720
Granulométrie	GRA	nm	Quantitative	600 - 1600
Réponses				
Taille des grains	TG	µm	Quantitative	0.1 - 10
Forme des grains	FG	-	Quantitative	0.8 - 0.9
Aire interfaces / unité volume	IF	µm ² /µm ³	Quantitative	0.1 - 10
Longeur joints triple / unité vol.	JT	µm/µm ³	Quantitative	0.1 - 10
Morphologie des pores	MP	µm/µm ²	Quantitative	?

Tableau 19

4.3. La planification

Dans un premier temps, nous utiliserons un plan de type factoriel fractionnaire d'ordre deux permettant d'estimer un modèle linéaire partiel. Si des interactions entre les paramètres sont suspectées, nous ferons évoluer le plan factoriel fractionnaire vers un plan factoriel complet d'ordre deux permettant d'estimer un modèle linéaire complet.

Dans un premier temps le plan comportera 8 points supports (Figure 20)(16 pour le plan factoriel complet (Figure 21)). Un point central au domaine expérimental a été ajouté à la planification ; ce point, répété trois fois, permettra d'estimer la variance expérimentale considérée comme constante au sein du domaine expérimental. Nous aurons donc à effectuer 11 ou 19 essais selon le type de plan utilisé et le type de modèle à déterminer.

Mentionnons dès à présent que nous utiliserons dans cette section uniquement le plan de type factoriel complet à deux niveaux permettant d'estimer un modèle linéaire (estimation des effets principaux ainsi que des interactions) pour chacune des propriétés enregistrées.

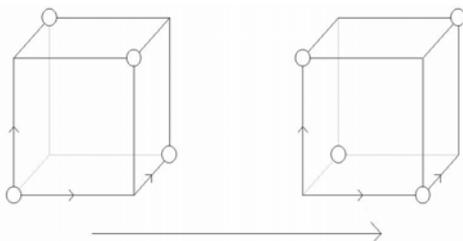


Figure 20

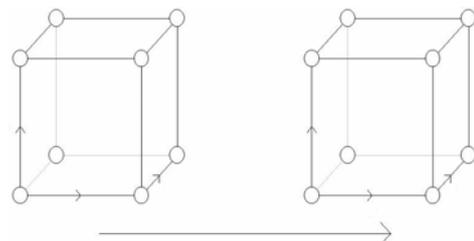


Figure 21

4.4. L'expérimentation

Sur base du plan factoriel, 19 expérimentations ont été menées. Les résultats sont présentés dans le tableau récapitulatif (voir fin de ce chapitre). Le modèle linéaire complet comportant 11 facteurs/paramètres, il est donc possible de l'estimer à l'aide des 19 expérimentations.

Pour rappel, le mode opératoire relatif au frittage est décrit au point 1.2 de ce chapitre.

Présentons comment les propriétés microstructurales ont été déterminées. Toutes ont été déterminées en ayant recours aux techniques d'analyse d'images provenant de clichés enregistrés par microscopie électronique à balayage.

4.4.1. Révélation des joints de grains

Si on désire étudier la microstructure d'un composé, il est indispensable de pouvoir distinguer nettement les grains constitutifs.

Un échantillon ayant été poli et analysé en microscopie électronique par balayage ne permet pas de distinguer les (joints de) grains à l'intérieur du matériau (Figure 22) – conditions de frittage 1650/10/120/600.

L'analyse de ce matériau le long d'une ligne de fracture (Figure 23) permet de distinguer les grains constitutifs du matériau mais de nombreuses régions d'ombre présentes sur ce type de cliché pourraient interférer dans la suite de l'analyse.

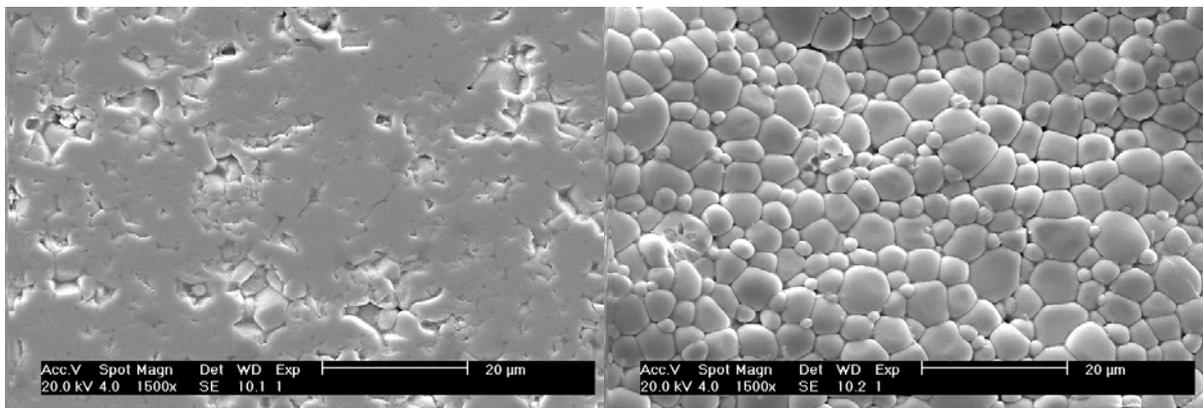


Figure 22

Figure 23

De plus, l'analyse de la microstructure le long d'une ligne de fracture pour un échantillon poreux ne permet pas, comme le témoigne la Figure 24 (conditions de frittage 1350/10/120/600), de mettre en évidence les joints de grains de façon optimale.

Nous aurons alors recours à un procédé de révélation de joints de grains par traitement thermique. Concrètement la surface du matériau est soigneusement polie à l'aide de draps spécifiques en carbure de silicium et de poudres de diamant, puis le matériau subit un traitement thermique à hautes températures pendant une courte durée (typiquement une température inférieure de 100°C par rapport à la température de frittage initiale pendant 1 heure).

L'évaporation puis la condensation de matière permet de révéler ainsi les joints de grains, même pour les matériaux poreux (conditions de frittage 1350/10/120/600) – Figure 25.

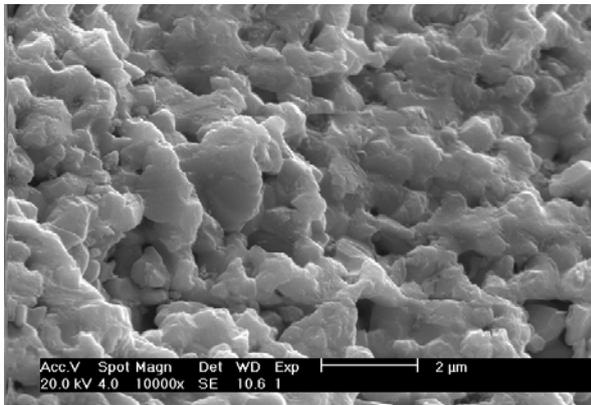


Figure 24

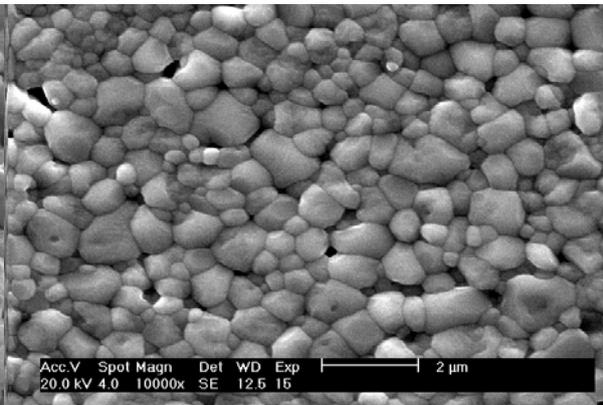


Figure 25

Une fois que les joints de grains ont été révélés distinctement, il convient de traiter l'image de manière à la binariser de manière à pouvoir l'analyser et en mesurer les propriétés géométriques.

Les deux figures ci-dessous représentent un échantillon dense (conditions de frittage 1650/10/120/600) Figure 26, et son cliché équivalent binarisé (Figure 27).

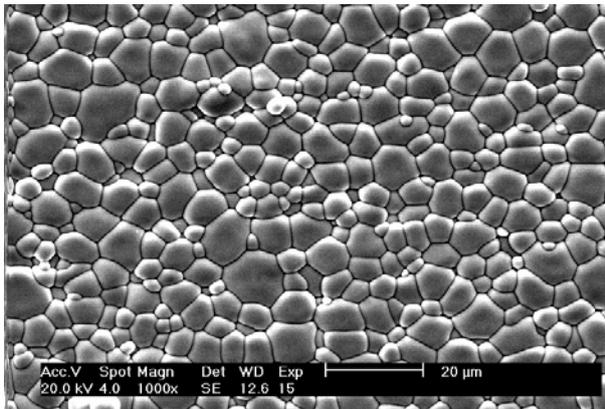


Figure 26

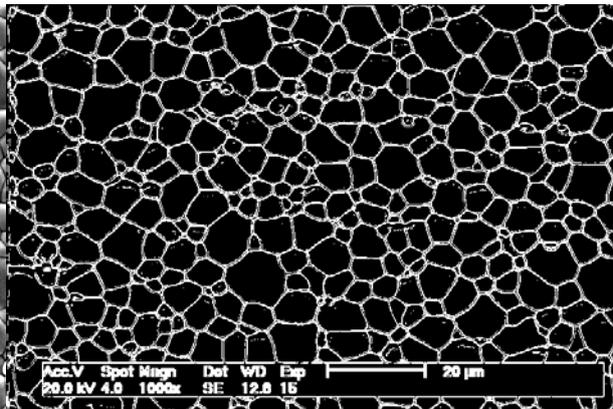


Figure 27

4.4.2. L'analyse d'image et la stéréologie

Les céramiques frittées selon les conditions imposées par la planification expérimentale et dont les joints de grains ont été révélés par etching thermique ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (Philips ESEM XL30).

Une vingtaine de clichés ont été enregistrés afin de caractériser une céramique donnée.

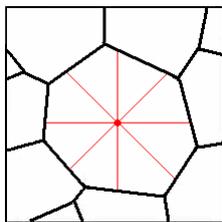
La stéréologie nous permettra de déterminer les diamètres et formes des grains, les densités d'interface par unité de volume, les longueurs des joints de grains et les

morphologies des pores au départ des images bidimensionnelles des microstructures.

Le type de distribution relative à chaque grandeur caractéristique pour une céramique donnée a été systématiquement évalué. La détection et la suppression de valeurs atypiques ont été possibles en ayant recours à des techniques de détection de type non paramétrique. La valeur de dispersion de la distribution (span) a également été déterminée en utilisant des techniques non paramétriques.

4.4.3. Détermination du diamètre des grains

Le diamètre mesuré pour une particule / un grain donné correspond à la moyenne des diamètres déterminés à partir du centre de gravité de la particule / du grain.

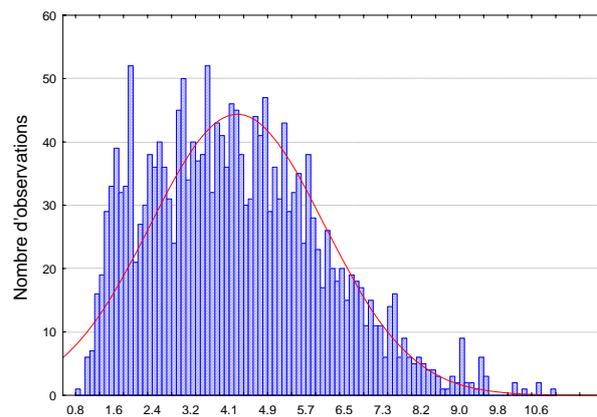


Typiquement une sonde est placée au niveau du centre de gravité du grain et les diamètres sont mesurés à l'aide de cette sonde. Afin d'améliorer la précision de la mesure, la différence d'orientation entre deux sondes consécutives sont de l'ordre du pixel.

En analysant la distribution des valeurs de diamètres de grain mesurés pour un échantillon au travers de la vingtaine de clichés (ici l'échantillon 1650/10/120/0.6), il apparaît que celles-ci ne sont pas distribuées selon une loi normale et qu'il existe des valeurs atypique (pouvant être aussi appelées outliers) - Graphe 24.

La détection de ces valeurs atypiques ne sera possible qu'en utilisant un test non paramétrique sur les rangs.

Ont été considérées comme atypiques et éliminées de la distribution, toutes valeurs de diamètre n'étant pas comprises dans l'intervalle défini par l'Équation 11:



Graphe 24

$$X_{OUT} \notin [Q_{25} - 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25}), Q_{75} + 1.5 \cdot (Q_{75} - Q_{25})]$$

Équation 11

La valeur médiane (quantile Q_{50}) de la distribution a été retenue comme valeur caractéristique pour la modélisation de l'évolution de la taille des grains au travers du domaine expérimental.

Notons que la valeur de dispersion de la distribution (span) a également été déterminée en utilisant des techniques non paramétriques selon la relation :

$$span = \frac{Q_{90} - Q_{10}}{Q_{50}}$$

Équation 12

4.4.4. Détermination de la forme des grains

La quantification de la forme des grains a été réalisée à l'aide des mêmes clichés que ceux utilisés pour déterminer le diamètre moyen des particules.

A nouveau, une vingtaine de clichés seront utilisés afin de caractériser une céramique donnée.

Afin de quantifier la forme des grains, nous utiliserons le concept de circularité qui correspond à un rapport entre l'aire de la particule (A_p) et le périmètre (P_p) de celle-ci (Équation 13) ;

$$\text{Circularité} = \frac{2\sqrt{\pi \cdot A_p}}{P_p}$$

Équation 13

Dans une céramique frittée analysée à l'aide d'images en deux dimensions, la forme d'un grain s'apparente à celle d'un polygone. Nous présentons dans le tableau 25, la circularité de quelques polygones réguliers.

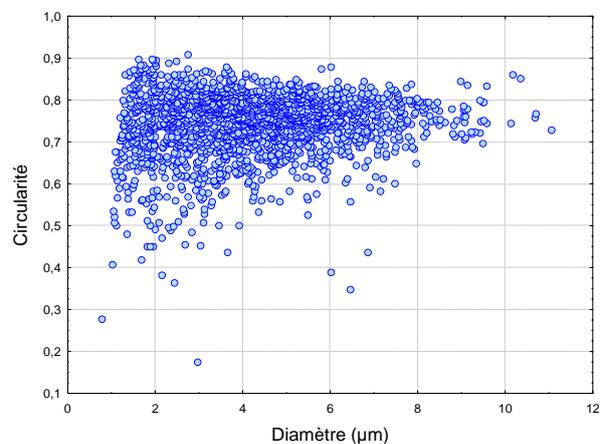
Nombre de côtés	Circularité
4	0.786
5	0.865
6	0.907
7	0.932
8	0.949
10	0.967

Tableau 20

Un carré sera caractérisé par une valeur de circularité de 0.786 tandis qu'un octogone aura 0.949 comme valeur. Cette valeur tend vers l'unité lorsque le nombre de côtés est infini (cercle).

Lorsque le polygone n'est pas régulier, la valeur de la circularité diminue avec l'augmentation du rapport entre le plus grand côté et le plus petit côté du polygone.

Il est intéressant d'analyser comment sont corrélés les valeurs de circularité avec celles de diamètre des particules (ici l'échantillon 1650/10/120/0.6). On remarque sur le graphe 25, que les plus grandes disparités au niveau des valeurs de circularité sont attribuables aux grains caractérisés par des petites valeurs de diamètre. Les grains caractérisés par un diamètre moyen plus important semblent avoir une géométrie plus homogène. Cette constatation n'est pas unique à l'échantillon 1650/10/120/0.6 ; les autres échantillons du domaine expérimental présentent également cette tendance.



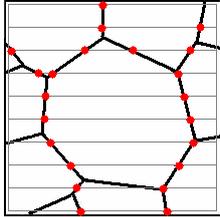
graphe 25

4.4.5. Détermination de la densité de surface d'interfaces de joints de grains par unité de volume

Dans un matériau polycristallin, les grains sont séparés entre eux par une interface appelée 'joints de grains'. Sur une image en deux dimensions, les joints de grain apparaissent comme des traits rectilignes entre les grains constitutifs du matériau étudié. En réalité, dans les trois dimensions, les interfaces des joints de grain

correspondent à des surfaces. Moyennant certaines approximations et hypothèses découlant des principes de la stéréologie (homogénéité et isotropie), il est possible au départ du cliché à deux dimensions de déduire la densité de surface par unité de volume de matériau.

Concrètement un réseau de sondes disposées rectilignement est superposé à l'image de la microstructure à analyser. Le nombre d'intersection entre ce réseau de sondes rectilignes et les lieux d'interface de la microstructure sera dénombré. Ce nombre d'intersections est normalisé (CN) en le divisant par la longueur totale du réseau de sondes. La densité de surface des interfaces de joints de grains est donnée par l'Équation 14 :



$$\langle DS \rangle = \frac{\pi}{2} CN$$

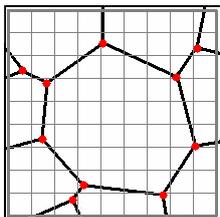
Équation 14

Plus le réseau de sondes sera serré, meilleure sera la précision lors de la détermination de cette caractéristique. Lors de notre analyse de l'image, chaque pixel possèdera donc le caractère de sonde.

4.4.6. Détermination de la longueur des joints triples par unité de volume

Il existe dans les matériaux polycristallins, des lieux où les joints de grain se rencontrent ; un tel lieu est appelé 'joints de grain triple'. Sur un cliché en deux dimensions les joints de grain triples sont assimilables à des points. Dans les trois dimensions du système, ces joints triples peuvent être caractérisés par une longueur qu'il y a moyen de déterminer au départ d'une image bidimensionnelle en ayant recours aux concepts de la stéréologie.

Afin de déterminer la longueur des joints triple par unité de volume pour un échantillon, il suffit de dénombrer le nombre de joints triples pour une surface déterminée. Ce nombre est ensuite normalisé (CN) en le divisant par l'aire de la surface de détermination. La longueur des joints de grain triple par unité de volume est donnée par l'Équation 15 :



$$\langle JT \rangle = 2 \cdot CN$$

Équation 15

Lors de notre analyse de l'image, chaque pixel possèdera le caractère de sonde à l'intérieur de la surface d'investigation.

4.4.7. Détermination de la morphologie des pores

Après avoir mesurer la taille et la forme des grains, nous souhaitons mesurer la taille et la forme des pores présents dans nos composés céramiques frittés.

4.4.7.1. Etat de la question

Habituellement lorsque l'on veut déterminer la taille de pores dans une structure, on a recours à des études de porosimétrie mercure et/ou de pycnométrie. Cette technique est fort utile pour caractériser les micros et macros pores ayant une connexion avec le milieu extérieur du composé (porosité ouverte) ; en revanche cette technique ne convient pas pour caractériser et mesurer la taille des pores dits fermés.

Parmi les solutions envisageables pour étudier la porosité de type fermée, nous relevons les techniques de microscopie et de tomographie de rayons X.

Les *techniques de tomographie de rayons-X* permettraient sans aucun doute de caractériser la porosité fermée au sein de nos échantillons. Cependant, il semble que les pores inférieurs au micron ne pourraient pas être identifiés de manière absolue.

La *microscopie électronique par transmission* (TEM) pourrait nous permettre de caractériser de tels pores. Cependant, il est nécessaire de préparer de fines couches du matériau à étudier de manière à pouvoir les analyser en microscopie par transmission. Habituellement ces fines couches sont préparées à l'aide d'un microtome et l'usinage de telles couches est très délicat étant donné le caractère fragile de nos composés céramiques.

Afin de préparer des couches de matière minces, il est possible d'utiliser la technique de faisceau d'ions focalisés (focussed ion beam – FIB). Cette technique de focalisation d'un faisceau d'ions, principalement connue dans les domaines de recherche concernant les matériaux semi-conducteurs, se retrouve dans de nombreux domaines tels que la spectrométrie de masse ou la préparation d'échantillons (lithographie).

4.4.7.2. La technique FIB

Concrètement, un ensemble d'ions gallium, provenant d'une source de métal liquide (LMIS – liquid metal ion source), sont accélérés sous vide et sous une différence de potentiel comprise entre 5 et 50 kV et forment un fin faisceau (~10 nm) d'ions gallium qui, une fois focalisé à l'aide de lentilles électrostatiques, viennent bombarder le matériau de manière précise (Figure 28). La précision du faisceau peut atteindre 3 nm ; ce qui fait du FIB une technique de choix pour usiner des pièces très fines sans contraintes mécaniques pouvant être dommageables pour la structure de l'échantillon.

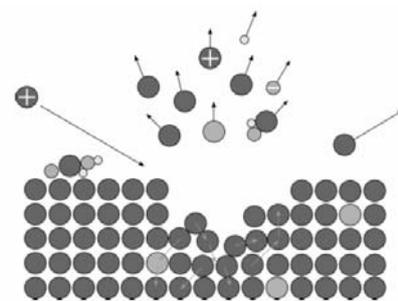


Figure 28

En outre, l'interaction entre les ions gallium et la surface des échantillons produit une émission d'électrons secondaires qui peuvent être utilisés pour capturer des images à l'aide de détecteurs adéquats.

Une source FIB peut à la fois façonner un matériau mais aussi, moyennant quelques précautions, être utilisée à des fins de microscopie et obtenir des clichés semblables à ceux obtenus par microscopie électronique à balayage.

Nous utiliserons ce type d'équipement pour étudier l'évolution de la morphologie de nos pores dans les céramiques frittées faisant partie du domaine expérimental.



Cette étude a été menée au sein du *Material and Surface Science Institute* (MSSI) de l'Université de Limerick en Irlande.

Les appareils et sources FIB de dernière génération sont souvent couplés à une source d'émission d'électrons (SEM) ; de tels appareils, appelés *dual-FIB*, permettent de réaliser des investigations de très grandes précisions par un enchaînement successif d'érosion et de capture simultanée de la microstructure. Il devient possible alors de reconstruire en trois dimensions l'échantillon analysé. Malheureusement, l'appareil disponible au MSSI n'était pas de type *dual-FIB*, une recombinaison en trois dimensions des échantillons analysés était dès lors quasi impossible. Nous avons donc du trouver une autre stratégie d'investigation.

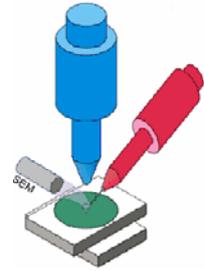


Figure 29

4.4.7.3. Intérêt de l'étude

Pourquoi avoir utilisé la technique FIB pour caractériser nos pores ? N'aurait-on pas pu utiliser les techniques de microscopie électronique classiques ?

Les deux clichés ci-dessous correspondent à une céramique poreuse (conditions de frittage 1350/10/120/0.6). La première surface d'analyse a été polie (Figure 30) et la seconde surface d'analyse correspond à une ligne de rupture du matériau (Figure 31). Dans les deux cas, nous observons bien la porosité (ouverte) mais il est impossible de distinguer sans ambiguïté les pores de manière à pouvoir mesurer précisément leurs propriétés géométriques.

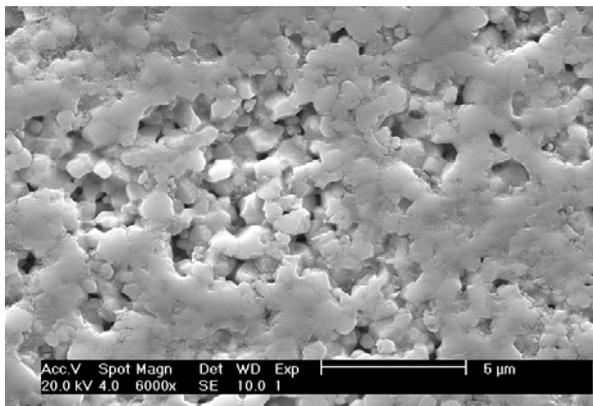


Figure 30

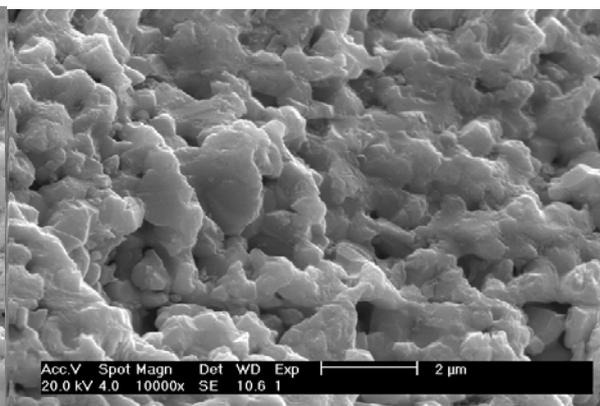


Figure 31

La Figure 32 se rapporte à la microstructure du matériau tel qu'il a été observé après avoir été érodé localement à l'aide du faisceau d'ions focalisé. Notons que, contrairement aux clichés précédents, la surface d'analyse est plane, non dénaturée par l'étape de polissage et qu'il n'y a pas de phénomène d'ombrage. Il est cette fois permis de distinguer sans ambiguïté la porosité présente dans le composé.

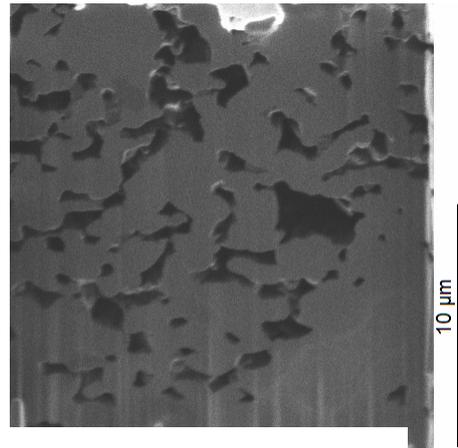


Figure 32

Il apparaît que cette porosité intrinsèque se présente sous la forme d'un réseau interconnecté (porosité ouverte) et qu'il sera quasi impossible de mesurer le diamètre d'un pore en utilisant la même technique que celle utilisée pour mesurer les diamètres des grains (cf point 4.4.3).

S'il était encore envisageable d'étudier la microstructure d'une céramique présentant une porosité ouverte par microscopie électronique (ou encore par porosimétrie mercure), il est exclu de vouloir en faire autant avec une céramique présentant une porosité de type fermée ; en effet aucun pore n'est véritablement apparent.

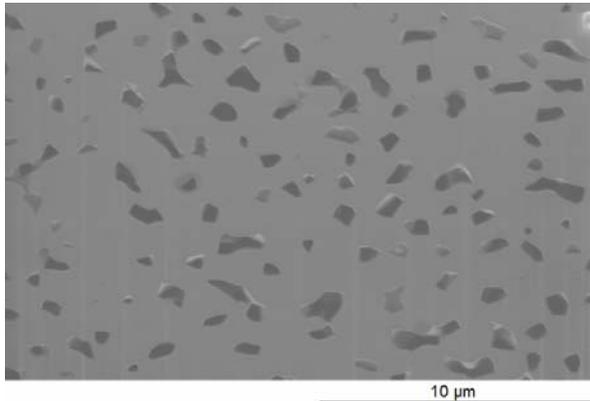


Figure 33

La technique FIB, capable d'éroder avec une grande précision de petites parties d'échantillon, permet de mettre en évidence la présence de pores fermés au sein d'une céramique (Figure 33).

Nous n'avons identifié aucune publication émanant d'une étude rigoureuse de l'évolution des pores et/ou de leurs morphologies en fonction de paramètres expérimentaux influençant le frittage.

Quelques études tentent néanmoins d'établir des corrélations entre le diamètre des pores et certains paramètres expérimentaux.

La plupart du temps, ces études sont réalisées au départ de clichés de microstructure émanant de microscopie électronique à balayage et dont les pores ne sont pas discernables sans ambiguïté. De plus, contrairement à la méthodologie employée tout au long de cette thèse, seule l'influence d'un paramètre expérimental à la fois (démarche COST) est envisagée et dans un domaine expérimental considérablement moins étendu que celui que nous explorerons.

4.4.7.4. La stratégie expérimentale – une grandeur spécifique

Etant donné qu'au sein des échantillons du domaine expérimental il existe deux types de porosité différentes et que l'on cherche à modéliser le comportement de la morphologie de la porosité dans ce domaine, le défi majeur était de trouver une

seule grandeur permettant de caractériser aussi bien la porosité fermée ponctuelle que le réseau de porosité ouverte.

S'il est possible de déterminer le rayon moyen d'un pore dit fermé, il n'est pas possible d'en faire autant pour caractériser les pores appartenant à un réseau de porosité ouverte. Nous définirons une nouvelle grandeur dédiée à la caractérisation de la porosité, peu importe qu'elle soit ponctuelle (porosité fermée) ou sous la forme d'un réseau (porosité ouverte).

La première étape consiste à quantifier la longueur d'interface par unité d'aire.

Dans une structure bidimensionnelle, l'interface entre deux phases peut être caractérisée par une longueur, appelée couramment périmètre. Il est permis de définir une grandeur ou plutôt une longueur L_A qui correspond à une valeur normalisée de la longueur de l'interface par unité d'aire de structure.

Il est possible d'estimer cette longueur d'interface à l'aide de loi découlant des principes de la stéréologie. Ainsi, la longueur d'une interface par unité d'aire peut être estimée en ajoutant à l'image un réseau de sondes disposées rectilignement (maillage) et en comptant le nombre d'interceptions entre un lieu d'interface et une des sondes rectilignes. Le nombre de coup est normalisé (CN) en le divisant par la longueur totale du réseau de sondes. On détermine ainsi la longueur normalisée des interfaces par unité d'aire de structure en utilisant l'Équation 16 :

$$L_A = \frac{\pi}{2} \cdot \langle CN \rangle$$

Équation 16

L'exemple suivant permet d'illustrer les concepts énoncés précédemment.

Soit une microstructure schématique, dont la phase relative à la porosité est représentée en bleu. On a ajouté à cette représentation un réseau de sondes rectilignes et avons compté le nombre d'intersections (matérialisé par un trait) entre les lieux géométriques relatifs à une interface et le réseau de sondes rectilignes.

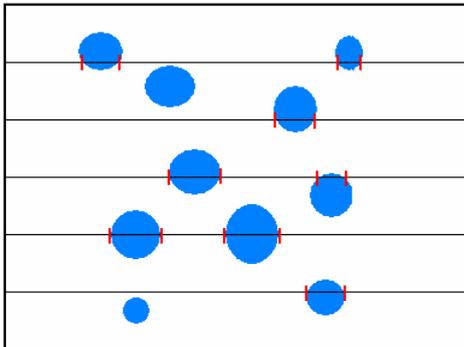


Figure 34

16 intersections ont été comptées, le réseau de sondes à une longueur totale de 56 unités de longueur. Il en découle une valeur de coup normalisée $CN = 16/56$ et d'une longueur normalisée d'interface $L_A = 0.449$ unité de longueur par unité d'aire.

La seconde étape consiste à quantifier la densité de la micrographie

A nouveau, nous utiliserons un maillage de sonde qui sera superposé au cliché à analyser. En comptant et en normalisant le nombre de superposition entre les points du maillage et une des deux phases, il y a moyen de déterminer la fraction d'aire de cette phase.

L'exemple suivant permet d'illustrer ce second concept.

Soit une structure schématique (Figure 35), dont la phase relative à la porosité est représentée en orange, et sur laquelle un réseau de maillage a été ajouté. Le comptage du nombre de superposition entre les points du maillage et la phase relative à la porosité permet de déterminer sa fraction d'aire. En l'occurrence, nous dénombrons 5 superpositions pour 35 nœuds de maille jouant le rôle de sonde dans cette caractérisation. La fraction d'aire normalisée vaut donc 5/35 pour la porosité et de 30/35 pour la matière.

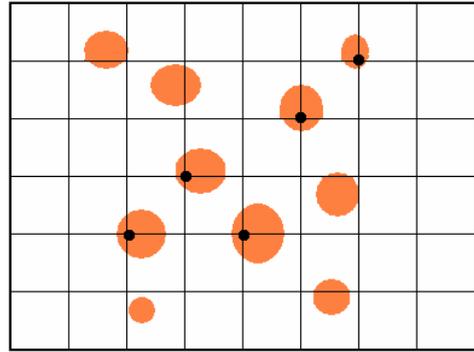


Figure 35

Il est évident que plus le réseau de sonde est serré, meilleure sera la précision sur la détermination des caractéristiques. En utilisant un logiciel d'analyse d'image, il y a moyen d'associer à chaque pixel le caractère de sonde. La précision obtenue lors de l'analyse de ces clichés au départ de leurs images est alors de l'ordre de la résolution de l'image.

La troisième étape consiste à établir une relation entre la densité du matériau et la longueur normalisée des interfaces.

Il est particulièrement intéressant d'établir une corrélation entre ces deux grandeurs pour caractériser la morphologie de la porosité.

En effet, en exprimant la longueur normalisée de l'interface LA en fonction de la densité réelle de l'échantillon (Équation 17), il apparaît un coefficient angulaire α qui pourrait caractériser la morphologie de la porosité.

$$LA = \alpha \cdot D + (\varepsilon)$$

Équation 17

L'Équation 17 peut être réécrite et transformée de manière à la normaliser par rapport à la densité théorique (ρ_{TH}) de l'échantillon. La nouvelle relation s'écrit donc sous la forme :

$$LA = \alpha \cdot \left(100 - \frac{D}{\rho_{TH}} \right) = \alpha \cdot (100 - D_R)$$

Équation 18

D_R (en %) correspond à la densité relative du composé analysé. Il va de soi que cette valeur est identique à celle de la fraction de surface déterminée à la seconde étape.

On définit ainsi une relation (Équation 19) dont le coefficient angulaire (α) caractérise la morphologie de la porosité étudiée. Ce coefficient α sera rebaptisé MP comme abréviation pour signifier la morphologie de la porosité.

$$\alpha = MP = \frac{LA}{100 - D_R}$$

Équation 19

Ainsi, comme le suggère le graphique et le schéma présents dans la Figure 36, une grande/faible valeur de MP est caractéristique d'une porosité diffuse/concentrée formée de petits/grands pores. Cette loi empirique a été testée et vérifiée par simulation de plus d'un millier de cas.

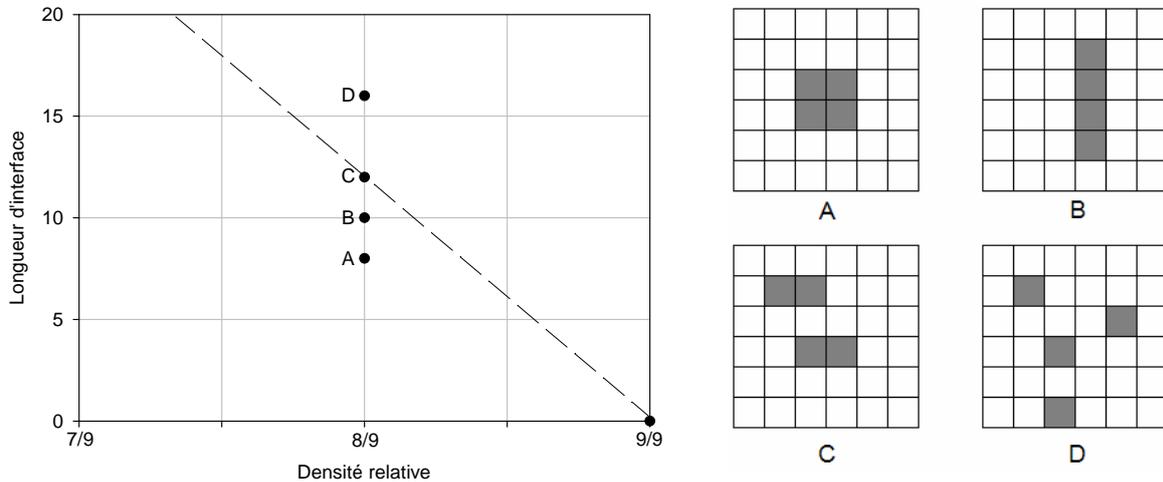


Figure 36

4.4.7.5. Mode opératoire

L'échantillon provenant d'un résidu d'une éprouvette de flexion trois points frittée selon les conditions expérimentales imposées par la planification expérimentale, a été découpée en une pièce de 2 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie en diamant. La tranche de matériaux ainsi découpée a été placée dans une résine cylindrique de type époxy. Une section longitudinale a été réalisée dans l'échantillon à l'aide d'une scie diamantée. La section de matériau obtenue a été polie à l'aide de draps spécifiques en carbure de silicium et de pâtes de diamant en utilisant l'éthanol comme solvant.

Bien que son intégrité sera endommagée au cours du temps par le faisceau d'ions gallium, une couche d'une centaine de nanomètres d'or a été déposée sur l'échantillon de manière à améliorer la conductibilité du zirconate de baryum et de réduire les éventuels phénomènes de charge.

L'échantillon a ensuite été placé dans une chambre spécifique sous vide pour être éroder et analyser en ayant recours à la technique de focalisation d'ions (FIB) – Figure 37 *haut à gauche*. Une partie du matériau ($\approx(25 \times 10 \times 5) \mu\text{m}^3$) a été érodée – Figure 37 *haut à droite* - en utilisant une intensité de 2700 pA. Une érosion plus sélective (350 pA) a ensuite été réalisée, de manière à disposer d'une surface d'analyse parfaitement plane et exempte de résidus de l'érosion précédente.

Après l'étape d'érosion, l'échantillon a été tourné selon un angle de 45° - Figure 37 *bas à gauche* - et la capture de l'image a été effectuée en utilisant un courant de faible intensité (70 pA) de manière à minimiser l'érosion durant l'étape de capture d'image – Figure 37 *bas à droite*.

La tension d'accélération des ions était de 30 kV lors des étapes d'érosion et de capture d'image.

L'image obtenue a ensuite été analysée selon les techniques décrites précédemment.

Pour chaque expérimentation imposée par la planification expérimentale, sept sections et captures d'images ont été réalisées par échantillon. Pour chaque section, une valeur caractérisant la morphologie des pores a été déterminée. La valeur moyenne de ces sept caractérisations a été retenue et utilisée lors de l'étape de modélisation.

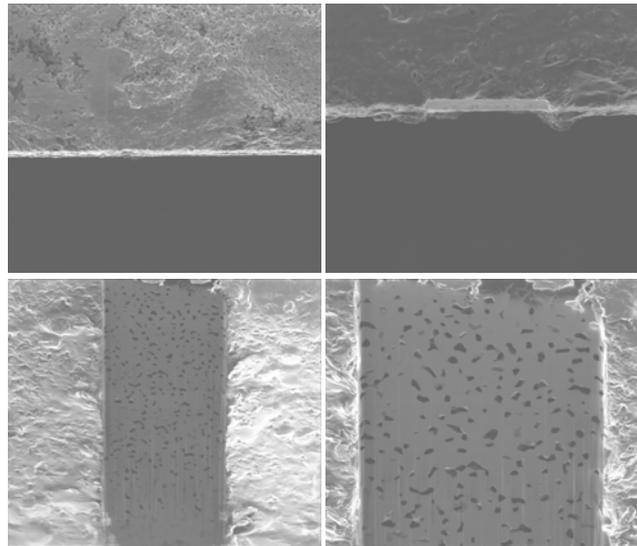


Figure 37

4.5. Modélisation

4.5.1. Analyse rapide de la corrélation entre les réponses pour les caractéristiques microstructurales.

Nous évaluerons dans un premier temps la corrélation pouvant exister entre les caractéristiques microstructurales en utilisant la matrice (scatter plot - Figure 38) et les coefficients de corrélation de Pearson (Tableau 21).

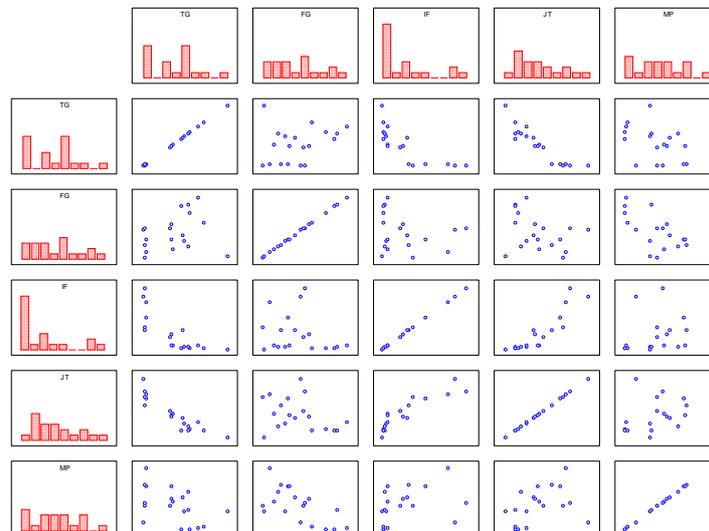


Figure 38

	TG	FG	IF	JT	MP
TG	1.00	0.27	-0.78*	-0.91*	-0.50*
FG	0.27	1.00	-0.22	-0.32	-0.65*
IF	-0.78*	-0.22	1.00	0.90*	0.37
JT	-0.91*	-0.32	0.90*	1.00	0.40
MP	-0.50*	-0.65*	0.37	0.40	1.00

Tableau 21

On remarque que l'évolution de la taille des grains (TG) est inversement proportionnelle à celle relatives aux surfaces d'interface (IF) et aux longueurs des joints de grain triple (JT). Cette corrélation négative entre la taille et la forme des grains et la morphologie de la porosité a également été testée comme significative. On observe une forte corrélation positive entre l'évolution des surfaces d'interface (IF) et les longueurs des joints de grain triple (JT) ; ce qui n'est pas réellement surprenant.

4.5.2. La taille des grains

Des 11 termes théoriques du modèle linéaire théorique, seuls 5 ont été retenus pour modéliser l'évolution de la taille des grains dans l'ensemble du domaine expérimental.

Nous allons maintenant vérifier et tester si le modèle tel que sélectionné répond aux exigences de validation d'un modèle.

4.5.2.1. L'analyse de variance

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	147.587	7.76774			
Constante	1	100.878	100.878			
Total corrigé	18	46.7088	2.59493			
ANOVA 1 : test de signifiacnce du modèle						
Total corrigé	18	46.7088	2.59493			1.61088
Regression	4	44.4382	11.1095	68.4983	<0.0001	3.3331
Résidus	14	2.27062	0.162187			0.402725
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	14	2.27062	0.162187			0.402725
Manque ajustement	12	1.86049	0.155041	0.756053	0.697	0.393752
Erreur pure	2	0.410132	0.205066			0.452842
Coefficients :	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.951	0.937	0.908	0.4027	95%	

Tableau 22

L'analyse de variance (Tableau 22) nous indique en première intention que le modèle retenu peut être considéré comme acceptable. En effet, les coefficients de détermination simple (R²) et ajusté au nombre de degrés de liberté (R² ajusté) sont

supérieurs à 90% et le coefficient de prédictibilité du modèle est également supérieur à 90%.

Selon les analyses de variance, au moins un paramètre retenu dans le modèle est statistiquement significatif et il n'y a pas de manque d'ajustement du modèle.

Il semble donc que le modèle linéaire complet initialement choisi convient bien pour modéliser l'évolution de la taille des grains au travers du domaine expérimental. Nous nous contenterons de ce modèle et la recherche d'éventuels effets quadratiques statistiquement influents n'a pas été effectuée

4.5.2.2. Coefficients du modèle

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 23.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	2.30421	0.0923914	<0.0001	***	0.162731
ISO	1.46476	0.100681	<0.0001	***	0.177332
VTS	0.467264	0.100681	0.0004	***	0.177332
DUR	0.357802	0.100681	0.0031	**	0.177332
VTS*DUR	0.534336	0.100681	0.0001	***	0.177332

Tableau 23

L'ensemble des facteurs présents dans le modèle sélectionné peut être considéré comme hautement influent. Une température d'isotherme élevée durant une longue période et une vitesse de chauffe rapide donneront des grains de grandes tailles. L'effet de la vitesse de chauffe sur la taille des grains est particulièrement marqué pour des durées d'isotherme longues (interaction VTS*DUR positive).

La Figure 39 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.

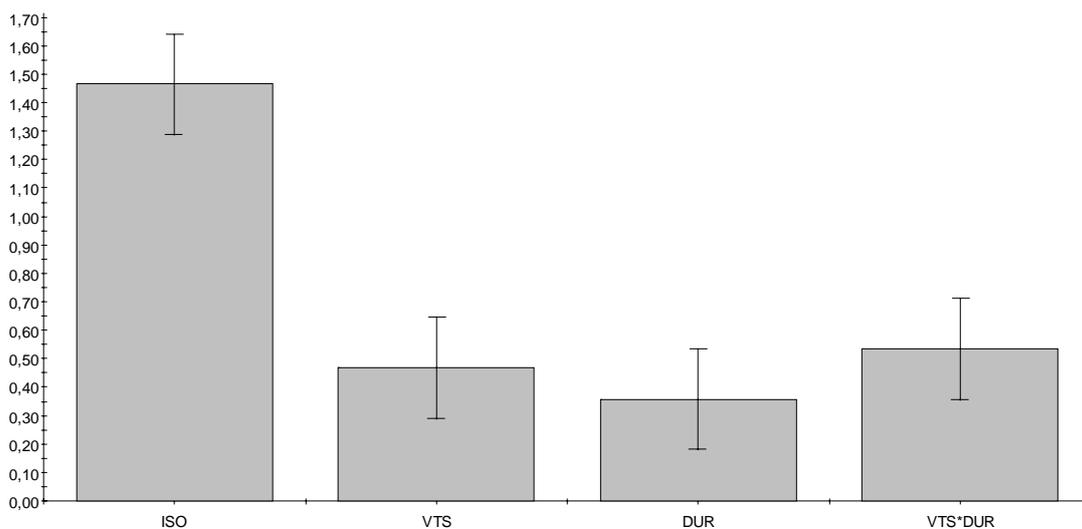
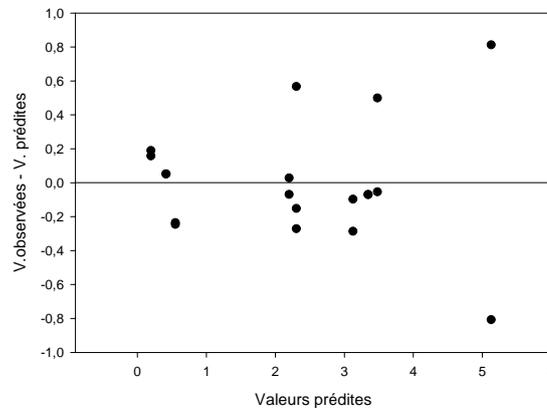


Figure 39

4.5.2.3. Analyse des résidus

Les résidus semblent être distribués selon une loi normale. Notons néanmoins que le modèle retenu décrit mieux le comportement de la taille des grains pour les faibles tailles de ceux-ci (Grappe 26).



Grappe 26

4.5.2.4. Prédicibilité du modèle retenu

Un bon modèle devrait être capable de donner de bonnes valeurs d'estimations de la réponse pour une expérimentation quelconque à l'intérieur du domaine expérimental. En pratique, pour évaluer l'aptitude du modèle à la prédictibilité, la valeur de la réponse prédite par le modèle pour une expérimentation quelconque à l'intérieur du domaine expérimental sera comparée à la valeur effectivement mesurée.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	TG (P) (µm)	TG (R) (µm)
1450	8	200	1100	[1.35 - 1.84]	1.65
1625	4	300	1600	[3.06 - 3.54]	3.5
1500	3	600	600	[1.86 - 2.31]	2.14

Tableau 24

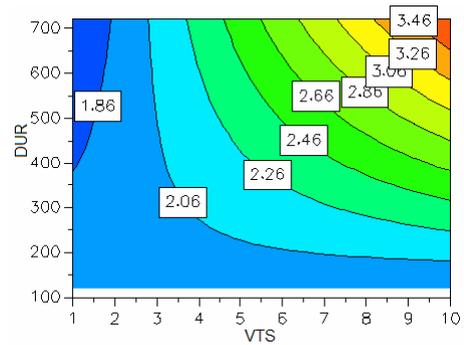
Les valeurs de diamètre réellement mesurées (TG(R)) sont comprises dans les intervalles de confiance prédits par le modèle (TG(P)). Le modèle possède donc de bonne qualité de prédictibilité dans l'ensemble du domaine expérimental.

4.5.2.5. Conclusions – modélisation de l'évolution de la taille des grains.

Le modèle retenu, composé de 5 facteurs semble être correct pour décrire l'évolution de la taille des grains dans le domaine expérimental.

Un cycle de frittage dont la température d'isotherme est élevée durant une longue période et une vitesse de chauffe rapide donnera des composés frittés dont les grains seront caractérisés par des diamètres de grandes tailles. Curieusement, la granulométrie de la poudre de départ ne semble pas être particulièrement influente sur la taille des grains une fois la céramique frittée.

Le Graphe 27 représente l'évolution de la taille des grains en fonction de la vitesse de chauffe et de la durée de chauffe pour une température constante de 1500°C. On y remarque que le paramètre vitesse de chauffe est particulièrement influent lorsque la durée de chauffe est longue. Par contre si la durée de l'isotherme est peu importante, le facteur vitesse de chauffe semble avoir de moins en moins d'effet sur l'évolution de la taille des grains.



Graphe 27

4.5.3. La forme des grains - circularité

Des 11 paramètres théoriques du modèle linéaire initial, six ont été retenus dans le modèle et testés comme statistiquement significatifs.

Le modèle retenu peut-il être considéré comme acceptable ? Les prochaines étapes permettront de prendre position à ce sujet.

4.5.3.1. L'analyse de variance du modèle (forme des grains - circularité)

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	10.53820	0.55464			
Constante	1	10.53540	10.53540			
Total corrigé	18	0.00283	0.00016			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	0.00283	0.00016			0.01255
Regression	5	0.00234	0.00047	12.43440	<0.0001	0.02165
Résidus	13	0.00049	0.00004			0.00614
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	13	0.00049	0.00004			0.00614
Manque ajustement	11	0.00046	0.00004	2.97261	0.279	0.00648
Erreur pure	2	0.00003	0.00001			0.00376
Coefficients :						
	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.827	0.76	0.592	0.0061	95%	

Tableau 25

Les coefficients de détermination (R² & R²ajusté) sont de l'ordre de 80% ce qui est relativement faible. Le coefficient de prédictibilité du modèle, de l'ordre de 60%, n'est pas très élevé non plus.

Il y aurait moyen d'augmenter les valeurs de coefficients de détermination en ajoutant des termes au modèle. Cependant ces termes, relatifs aux éventuelles interactions entre les facteurs expérimentaux n'ont pas été testés comme

statistiquement influents et ceci aurait pour effet de diminuer la valeur du coefficient de prédictibilité Q^2 .

Remarquons que l'analyse de variance détecte qu'au moins un paramètre présent dans le modèle doit être considéré comme statistiquement influent et qu'il n'y aurait pas de manque d'ajustement. De plus, il n'y a pas lieu de suspecter la présence d'éventuels effets quadratiques.

Dans ces conditions, le modèle nous nous contenterons d'un modèle linéaire (ici à 6 termes).

4.5.3.2. Coefficients du modèle (forme des grains - circularité)

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 26.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	0.744642	0.001408	<0.0001	***	0.002494
ISO	0.006710	0.001535	0.0008	***	0.002718
VTS	-0.004032	0.001535	0.0209	*	0.002718
DUR	-0.004682	0.001535	0.0093	**	0.002718
GRA	0.006180	0.001535	0.0014	**	0.002718
ISO*GRA	0.005003	0.001535	0.0062	**	0.002718

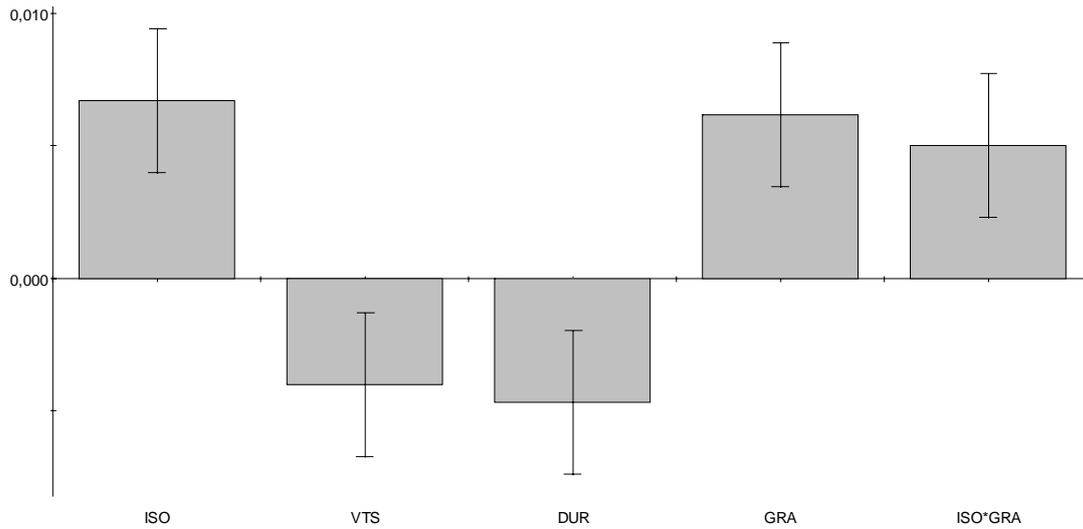
Tableau 26

L'ensemble des paramètres présents dans le modèle a été testé comme statistiquement significatif. On mentionnera la température de l'isotherme et la granulométrie de la poudre comme étant les deux paramètres les plus influents.

Nous observons la présence d'une interaction positive influente entre la température de l'isotherme et la granulométrie de la poudre (interaction ISO x GRA) ; l'effet de la température de l'isotherme sur l'élévation de la valeur de la circularité des grains est particulièrement marqué pour les composés mis en forme avec de la poudre de granulométrie plus importante.

Curieusement, une longue durée d'isotherme semble être propice à des grains frittés dont la valeur moyenne de la circularité est plus petite. Aucune interaction incluant le paramètre 'durée de l'isotherme' n'a été détectée comme plus ou moins influente ; ceci aurait éventuellement permis d'expliquer cette curieuse constatation.

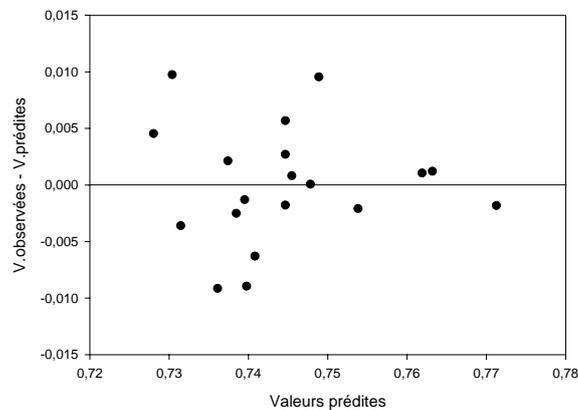
Le Graphe 28 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



Graphe 28

4.5.3.3. Analyse des résidus (forme des grains – circularité)

Nous utiliserons pour étudier la distribution des résidus du modèle un graphe établissant les relations entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites (Graphe 29).



Graphe 29

Les résidus sont globalement bien distribués dans au travers du domaine expérimental et selon une loi quasi-normale. On ne détecte à priori aucun point atypique.

4.5.3.4. Prédicibilité du modèle retenu

Lors de l'analyse de variance, il est apparu que le coefficient de prédictibilité Q^2 était relativement faible (~60%). Le modèle sélectionné ne possède donc pas de très bonnes propriétés de prédictions pour une expérimentation quelconque réalisée dans le domaine expérimental. Nous évaluerons néanmoins la propension du modèle à la prédictibilité à l'aide de trois expérimentations menées dans le domaine expérimental (Tableau 27).

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	FG (P) (μm)	FG (R) (μm)
1450	8	200	1100	[0.74 - 0.75]	0.754
1625	4	300	1600	[0.759 - 0.769]	0.767
1500	3	600	600	[0.733 - 0.742]	0.73

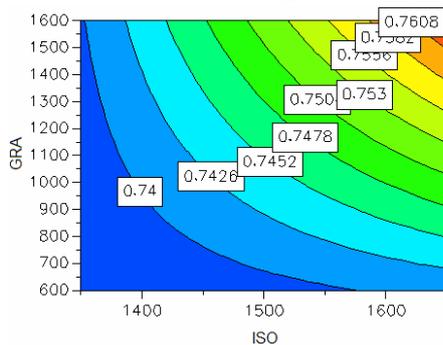
Tableau 27

Le modèle sélectionné n'est pas parfait pour établir des prévisions quant aux valeurs de la circularité dans l'ensemble du domaine expérimental.

4.5.3.5. Conclusions – modélisation de l'évolution de la forme des grains (circularité)

Le modèle retenu à six paramètres n'est pas totalement satisfaisant pour décrire l'évolution de la forme des grains dans le domaine expérimental. Néanmoins, certaines tendances sont bien présentes ; ainsi les quatre paramètres expérimentaux semblent statistiquement influents sur l'évolution de la circularité des grains.

La circularité des grains après frittage sera augmentée pour des températures d'isotherme élevées au départ d'une poudre caractérisée par une granulométrie élevée. Le Graphe 30 permet de visualiser l'interaction qu'il existe entre l'effet de la température de l'isotherme et l'effet de la granulométrie sur l'évolution de la circularité (à vitesse de chauffe fixée à 10°C/min. et à durée d'isotherme fixée à 120 min.).



Graphe 30

En revanche une vitesse de chauffe élevée et/ou une longue durée d'isotherme semble(nt) être propice à des grains frittés caractérisés par une valeur de circularité plus petite.

4.5.4. Densité de surface des interfaces

Des 11 paramètres théoriques du modèle linéaire initial, six ont été retenus dans le modèle et testés comme statistiquement significatifs. Il convient à présent de valider le modèle retenu.

4.5.4.1. L'analyse de variance du modèle

Le tableau suivant (Tableau 28) présente les résultats obtenus suite à l'analyse de variance effectuée sur le modèle sélectionné.

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	100.5320	5.2912			
Constante	1	44.4482	44.4482			
Total corrigé	18	56.0838	3.1158			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	56.0838	3.1158			1.7652
Regression	5	54.4446	10.8889	86.3569	<0.0001	3.2998
Résidus	13	1.6392	0.1261			0.3551
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	13	1.6392	0.1261			0.3551
Manque ajustement	11	1.4907	0.1355	1.8247	0.407	0.3681
Erreur pure	2	0.1485	0.0743			0.2725
Coefficients :						
	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.971	0.96	0.931	0.3551	95%	

Tableau 28

Les coefficients de détermination (R² & R² ajusté) sont très élevés, supérieurs à 95%. Le coefficient de prédictibilité Q² est lui supérieur à 90% ce qui est également très bon. Dans ces conditions, il n'est pas surprenant que la première décomposition de variance (ANOVA 1) nous indique qu'au moins un paramètre du modèle a été testé comme statistiquement significatif (p < 0.0001).

La seconde décomposition de variance atteste qu'il n'y aurait pas de manque d'ajustement entre le modèle et les données expérimentales.

Sur base de cette analyse statistique le modèle sélectionné semble être particulièrement adapté pour décrire l'évolution des densités de surface des interfaces dans l'ensemble du domaine expérimental.

4.5.4.2. Coefficients du modèle

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 29.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	1.5295	0.0814643	<0.0001	***	0.144265
ISO	-1.32182	0.0887736	<0.0001	***	0.15721
VTS	-0.403809	0.0887736	0.0005	***	0.15721
DUR	-0.84574	0.0887736	<0.0001	***	0.15721
ISO*VTS	0.369147	0.0887736	0.0011	**	0.15721
ISO*DUR	0.800603	0.0887736	<0.0001	***	0.15721

Tableau 29

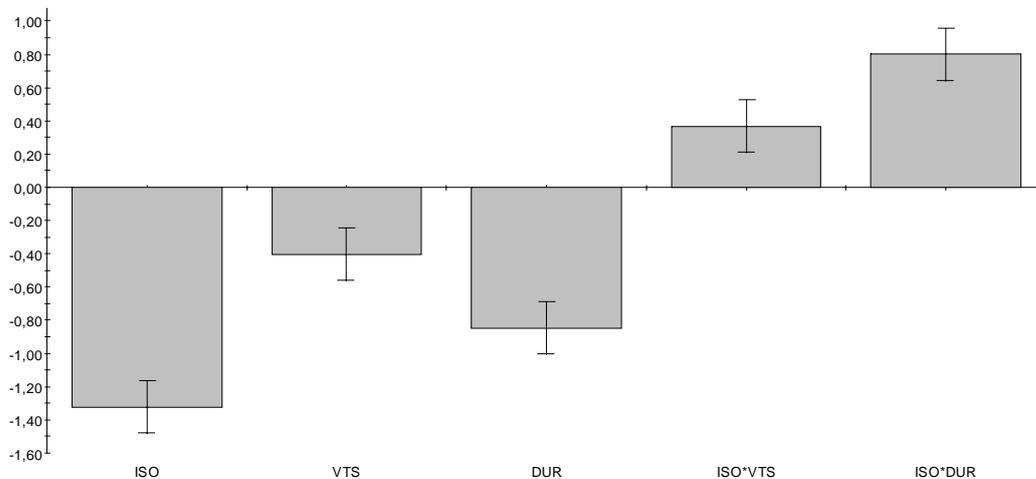
La granulométrie de la poudre de départ n'apparaît pas dans le modèle. Celle-ci n'a pas été testée comme statistiquement significative.

Parmi les facteurs expérimentaux les plus influents, nous mentionnerons la température d'isotherme et la durée de l'isotherme, de même que l'interaction entre ces deux facteurs.

Les composés ayant été traités thermiquement à des faibles températures d'isotherme pendant des temps courts présenteront des densités de surface d'interfaces élevées.

De longues durées de chauffe auront tendance à diminuer les valeurs de densités de surface et cela même si la température d'isotherme est basse. Cette constatation émane du coefficient positif associé à l'interaction entre la température d'isotherme et la durée de l'isotherme.

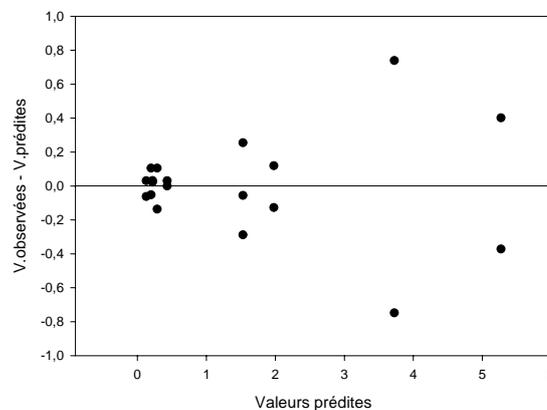
Le Graphe 31 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



Graph 31

4.5.4.3. Analyse des résidus

Evaluons à présent comment sont distribués les résidus dans l'ensemble du domaine expérimental. Un graphe établissant une relation entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites sera utilisé.



Graph 32

L'analyse du Graphe 32 nous indique que le modèle sera particulièrement performant aux petites valeurs de densité de surface d'interface. En effet, les valeurs résiduelles augmentent avec les valeurs de densité de surface.

4.5.4.5. Prédicibilité du modèle retenu

Le coefficient de prédictibilité Q^2 étant supérieur à 90% et sa valeur étant relativement proche de celle du coefficient de détermination, il est plus ou moins certain que les valeurs de densité de surface réellement mesurées suite à une expérience quelconque à l'intérieur du domaine expérimental seront comprises dans les intervalles de confiance calculés par le modèle. Nous allons le vérifier.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	IF (P) ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)	IF (R) ($\mu\text{m}^2/\mu\text{m}^3$)
1450	8	200	1100	[2.28 - 2.71]	2.6
1625	4	300	1600	[0.31 - 0.75]	0.54
1500	3	600	600	[1.05 - 1.44]	1.3

Tableau 30

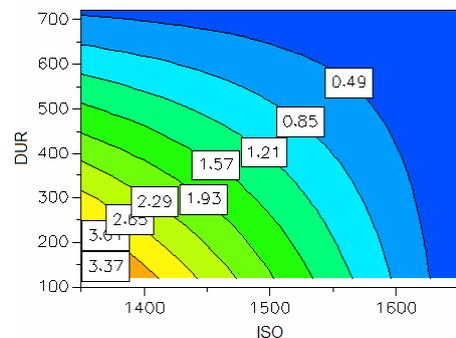
Le modèle permet donc d'établir de réelles prévisions fiables concernant les valeurs de densité de surface d'interface.

4.5.4.6. Conclusions

Bien que le modèle soit mieux adapté pour décrire l'évolution des densités de surface aux faibles valeurs de celles-ci, on peut le considérer comme relativement satisfaisant.

En effet, ce modèle est caractérisé par de bonnes propriétés statistiques, ses coefficients de détermination et de prédictibilité sont supérieurs à 90%. De plus, il permet de réaliser des prévisions fiables dans l'ensemble du domaine expérimental. Il est attendu que le modèle décrivant l'évolution de la densité de surface dans le domaine expérimental soit quasi identique (au signe près) au modèle décrivant l'évolution de la taille des grains. Pour une même surface de référence, un système composé de gros grains aura une densité de surface plus petite qu'un système composé de petits grains.

Le Graphe 33 illustre l'évolution de la densité de surface en fonction de la température d'isotherme et de la durée de chauffe (la vitesse de chauffe est fixée à 10°C/min.). Les hautes valeurs de densité de surface ont été mesurées sur des céramiques ayant été chauffées modérément pendant une courte période. L'interaction entre les paramètres température d'isotherme et durée de chauffe est bien visible sur ce graphe. L'effet de la vitesse de chauffe étant particulièrement faible si la durée de l'isotherme est longue. De façon similaire, l'effet de la durée de l'isotherme est particulièrement peu marqué si la température de l'isotherme est élevée.



Graphe 33

4.5.5. Longueur joints de grain triple

Des 11 termes théoriques du modèle linéaire, six ont été retenus dans le modèle et testés comme statistiquement significatifs.

En réalité, ces six facteurs sont les mêmes que ceux retenus lors de la modélisation de l'évolution de la densité de surface d'interface (point précédent). Ceci n'est pas surprenant étant donné que le coefficient de corrélation entre les deux valeurs 'densité de surface d'interface' et 'longueur de joints de grain triple' est de 90%.

La méthodologie de la planification expérimentale nous impose à présent de valider ce modèle.

4.5.5.1. L'analyse de variance du modèle

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	156.1450	8.2182			
Constante	1	144.7380	144.7380			
Total corrigé	18	11.4071	0.6337			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	11.4071	0.6337			0.7961
Regression	5	10.8096	2.1619	47.0368	<0.0001	1.4703
Résidus	13	0.5975	0.0460			0.2144
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	13	0.5975	0.0460			0.2144
Manque ajustement	11	0.5150	0.0468	1.1343	0.559	0.2164
Erreur pure	2	0.0825	0.0413			0.2032
Coefficients :						
	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.948	0.927	0.881	0.2144	95%	

Tableau 31

Le modèle sélectionné semble bon. Ces coefficients de détermination sont supérieurs à 90% et la valeur du coefficient de prédictibilité est également élevée (près de 90%).

Sans surprise, au moins un facteur présent dans le modèle peut être considéré comme statistiquement significatif selon la première décomposition de la variance (ANOVA 1).

L'erreur attribuable à la modélisation est du même ordre de grandeur que la variabilité expérimentale (ANOVA 2), il n'y a donc pas de manque d'ajustement significatif entre le modèle et les points expérimentaux.

4.5.5.2. Coefficients du modèle

Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 32

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	2.7600	0.0492	<0.0001	***	0.0871
ISO	-0.7288	0.0536	<0.0001	***	0.0949
VTS	-0.2163	0.0536	0.0014	**	0.0949
DUR	-0.2489	0.0536	0.0005	***	0.0949
ISO*VTS	0.0909	0.0536	0.1135	!	0.0949
ISO*DUR	0.1658	0.0536	0.0086	**	0.0949

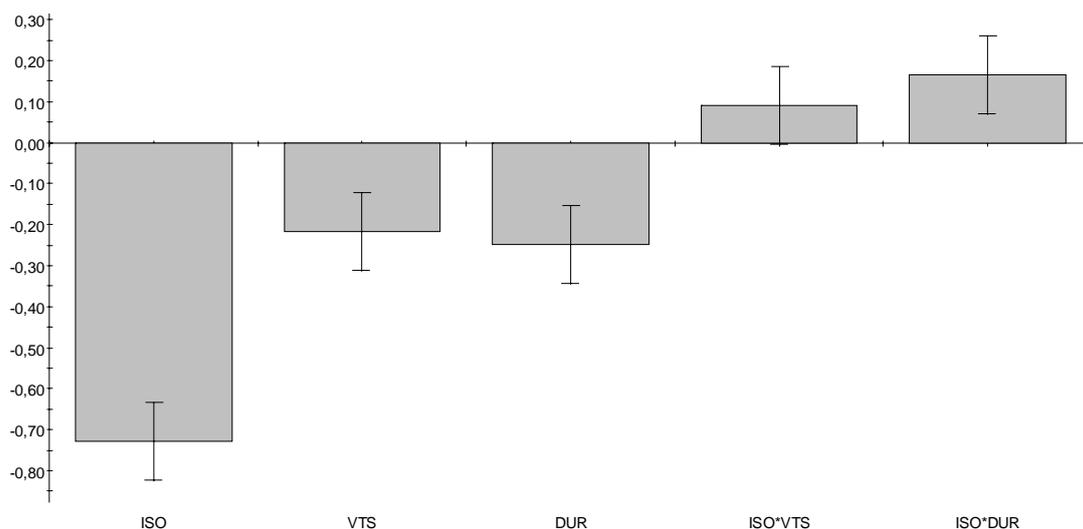
Tableau 32

D'un point de vue qualitatif, on peut dire que le modèle décrivant l'évolution des longueurs de joints de grain triple est le même que celui modélisant l'évolution de la densité de surface des interfaces.

Cependant, nous noterons que l'interaction entre la température de l'isotherme et la vitesse de chauffe (interaction ISO x VTS) ne semble pas être statistiquement significative ; sa p-valeur de 0.1135 est supérieure au seuil du risque alpha fixé habituellement à 5%.

Néanmoins, il est raisonnable de considérer cette interaction comme influente. Nous prendrons donc le risque de la considérer comme telle en sachant que le risque d'erreur de se tromper est de l'ordre de 12%.

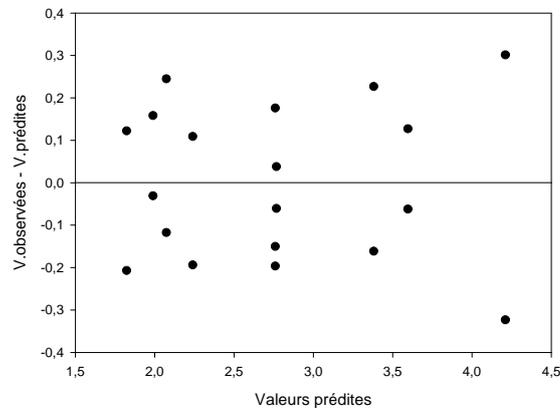
Le Graphe 34 présente les valeurs des coefficients ainsi que les intervalles de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



Graphe 34

4.5.5.3. Analyse des résidus

Nous utiliserons le graphique habituel pour analyser comment sont distribués les résidus du modèle (Graphe 35).



Graphe 35

Contrairement à la modélisation de l'évolution de la densité de surface des interfaces, il semble que les résidus soient distribués de façon homogène. On n'observe pas de valeurs réellement atypiques.

4.5.5.4. Prédicibilité du modèle retenu

Le modèle, caractérisé par un coefficient de prédictibilité Q^2 de 0.881, devrait vraisemblablement être capable de fournir de bonnes valeurs prédictives pour une expérience quelconque réalisée dans le domaine expérimental.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	JT (P) ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	JT (R) ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)
1450	8	200	1100	[2.96 - 3.22]	3.25
1625	4	300	1600	[2.11 - 2.38]	2.2
1500	3	600	600	[2.61 - 2.85]	2.64

Les valeurs réellement mesurées (R) de la valeur des longueurs des joints de grain triple pour les trois expériences supplémentaires sont comprises dans les intervalles de confiance (P) donnés par le modèle.

Les qualités de prédictibilité du modèle sont donc satisfaisantes.

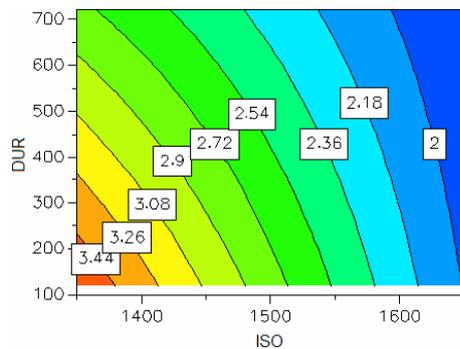
4.5.5.5. Conclusions

Le modèle isolé à 6 termes décrit raisonnablement bien l'évolution de la longueur des joints de grain triple à l'intérieur du domaine expérimental. Les analyses statistiques et les coefficients de détermination et de prédictibilité sont élevés.

Dans le modèle retenu, l'interaction entre la température de l'isotherme et la vitesse de chauffe (interaction ISO x VTS) ne semblait pas être statistiquement significative

au seuil du risque alpha fixé à 5%. Nous avons néanmoins considéré, et moyennant un risque de 12% de se tromper, que cette interaction pouvait être considérée comme significative.

Le Graphe 36 représente l'évolution de la longueur des joints de grains triples par



Graphe 36

unité de volume dans une céramique frittée en fonction de la température de la température de l'isotherme et de la durée de l'isotherme et pour une vitesse de chauffe constante de 10°C/min.

Il n'est pas surprenant d'observer les plus hautes valeurs pour des conditions de frittage regroupant des températures d'isotherme modérées et des durées d'isotherme relativement courtes. A nouveau, ce type de graphe illustre l'interaction qui existe entre la température de l'isotherme et la durée de l'isotherme. La durée de l'isotherme étant particulièrement peu influente sur l'évolution de la

longueur des joints de grains triple si la température de l'isotherme est élevée.

4.5.6. La morphologie des pores

Nous l'avons vu précédemment, une valeur spécifique (MP) a été définie afin de caractériser la morphologie moyenne des pores d'une céramique.

Des 11 termes théoriques du modèle linéaire initial, 7 ont été retenus dans le modèle. Cinq ont été testés comme statistiquement significatifs.

Testons si ce modèle à 7 termes peut être considéré comme valable pour décrire l'évolution de la morphologie des pores au travers du domaine expérimental.

4.5.6.1. L'analyse de variance du modèle

Source de variation	Degré de liberté	Somme des carrés	Variance	F - test	p valeur	Ecart-type
Total	19	0.0103785	0.0005462			
Constante	1	0.0088496	0.0088496			
Total corrigé	18	0.0015289	0.0000849			
ANOVA 1 : test de signifiante du modèle						
Total corrigé	18	0.0015289	0.0000849			0.00922
Regression	6	0.0014426	0.0002404	33.445	<0.0001	0.01551
Résidus	12	0.0000863	0.0000072			0.00268
ANOVA 2 : test du manque d'ajustement						
Résidus	12	0.0000863	0.0000072			0.00268
Manque ajustement	10	0.0000740	0.0000074	1.208	0.53500	0.00272
Erreur pure	2	0.0000123	0.0000061			0.00248
Coefficients :						
	R ²	R ² ajusté	Q ²	RSD	N. Conf.	
	0.944	0.915	0.862	0.0027	95%	

Tableau 33

Les coefficients de détermination (R^2 et R^2 ajusté) associés au modèle sont supérieurs à 90%. Le coefficient de prédictibilité vaut 0.862 ce qui est tout à fait satisfaisant.

Au moins un paramètre ou interaction a été testé comme statistiquement significative lors de la première décomposition de variance.

Selon la seconde décomposition de variance, l'erreur inhérente à la modélisation est du même ordre de grandeur que la variabilité expérimentale.

4.5.6.2. Coefficients du modèle

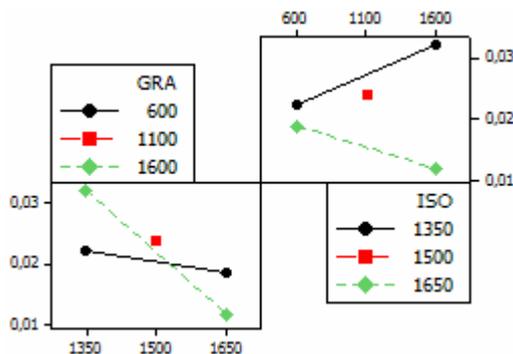
Les coefficients centrés et standardisés du modèle sont présentés dans le Tableau 34.

Facteur	Coefficient centré standardisé	Erreur standard	p valeur	Signifiante qualitative	Intervalle de Confiance
Constante	0.02158	0.00062	<0.0001	***	0.00110
ISO	-0.00604	0.00067	<0.0001	***	0.00119
VTS	0.00438	0.00067	<0.0001	***	0.00119
DUR	-0.00066	0.00067	0.3413	!	0.00119
GRA	0.00070	0.00067	0.3142	!	0.00119
ISO*GRA	-0.00422	0.00067	<0.0001	***	0.00119
VTS*DUR	-0.00397	0.00067	<0.0001	***	0.00119

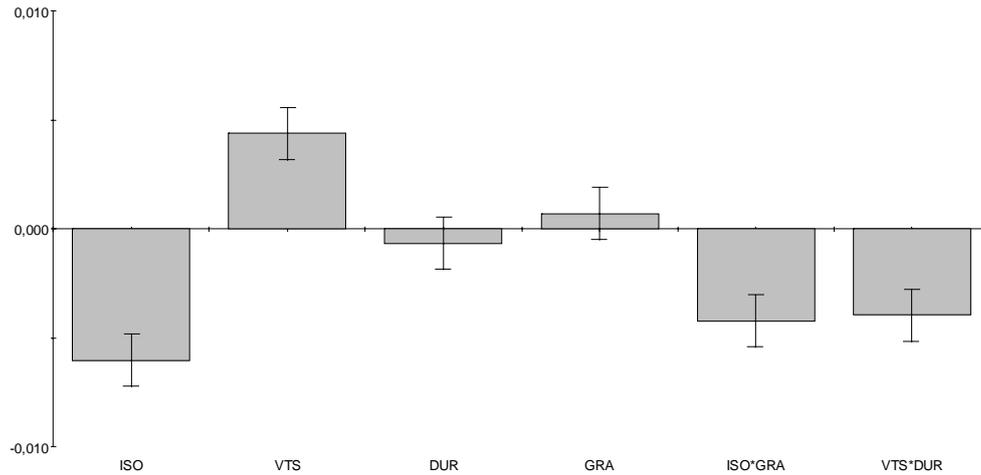
Tableau 34

Les paramètres 'durée de l'isotherme' (DUR) et 'granulométrie de la poudre de départ' (GRA) ne semblent pas avoir d'influence sur la morphologie de la porosité.

En revanche, il existe deux interactions (VTS x DUR) (ISO x GRA) qui incluent ces deux paramètres expérimentaux et qui ont été testées comme hautement influentes. Cela signifie que (i) l'effet de la vitesse dépend de la durée de chauffe et que (ii) l'effet de la température d'isotherme dépend de la granulométrie de la poudre de départ. Comme le témoigne le graphique relatif à cette dernière interaction, l'effet de la température de l'isotherme (ISO) sera particulièrement influent pour les composés mis en forme au départ de poudre ayant une granulométrie grossière (GRA) – interaction ISO x GRA négative.



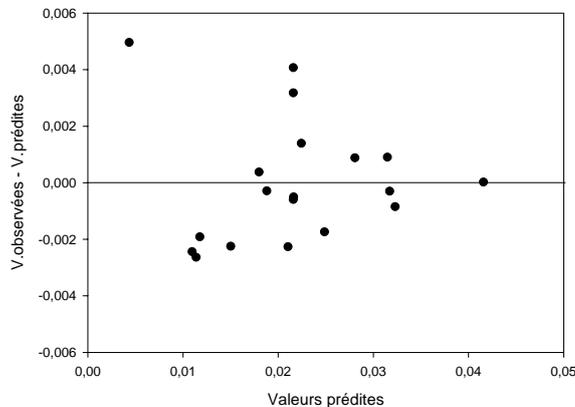
Le Graphe 37 présente la valeur des coefficients ainsi que l'intervalle de confiance de chaque coefficient (centrés et standardisés) du modèle.



Graphe 37

4.5.6.3. Analyse des résidus

Analysons comment sont distribués les résidus relatifs au modèle sélectionné. Nous utiliserons comme de coutume le graphe établissant des relations entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs réellement observées et les valeurs prédites (Graphe 38).



Graphe 38

Les résidus ne sont pas trop bien distribués. Le modèle aurait globalement tendance à surestimer les valeurs inhérentes à la morphologie des pores. A l'inverse, on observe deux ou trois valeurs résiduelles atypiques ; dans le cadre de ces valeurs atypiques, le modèle aurait cette fois tendance à sous estimer les valeurs relatives à la morphologie de pores. Ajoutons juste que deux de ces valeurs atypiques sont attribuables au point central de l'expérimentation.

4.5.6.4. Prédicibilité du modèle retenu

Le modèle retenu, avec un coefficient de prédictibilité de plus de 85 % devrait être capable de fournir de bonne prédiction de valeurs caractérisant la morphologie des pores pour une expérimentation quelconque.

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm.)	JT (P) ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)	JT (R) ($\mu\text{m}/\mu\text{m}^3$)
1450	8	200	1100	[0.02645 - 0.02981]	0.02922
1625	4	300	1600	[0.00977 - 0.01425]	0.001352
1500	3	600	600	[0.01744 - 0.02131]	0.01999

Tableau 35

Les valeurs réellement mesurées (R) de la valeur quantifiant la morphologie de la porosité pour les trois expériences supplémentaires sont comprises dans les intervalles de confiance (P) donnés par le modèle. Cependant, nous remarquerons que ces trois valeurs se situent dans l'intervalle supérieur du domaine de prédiction comme l'analyse des résidus le suggérait, le modèle isolé aurait tendance à légèrement sous-estimer la valeur relative à la morphologie de la porosité.

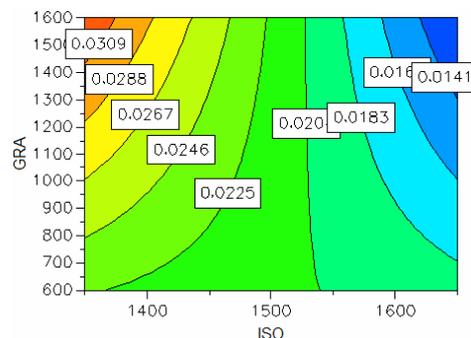
4.5.6.5. Conclusions

On peut être relativement satisfait de ce modèle à 6 paramètres décrivant l'évolution de la morphologie des pores à l'intérieur du domaine expérimental.

Finalement, les quatre paramètres expérimentaux semblent être statistiquement influents.

La température de l'isotherme et la vitesse de l'isotherme sont clairement des paramètres influents ; les deux autres paramètres (la durée de chauffe et la granulométrie) influenceraient également l'évolution de la morphologie des pores au travers d'une interaction avec les deux paramètres influents.

Sur le graphe x présentant l'évolution de la morphologie des pores en fonction de la température de l'isotherme et la granulométrie de la poudre de départ (pour une vitesse de chauffe de 10°C/min. et une durée d'isotherme de 120 min.), on peut apercevoir l'interaction (négative) existante entre le facteur expérimental 'température d'isotherme' et le facteur 'granulométrie'. Pour une céramique mise en forme au départ d'une poudre présentant une granulométrie faible l'effet de la température sur la morphologie des pores est modéré. Inversement, l'effet de la température de l'isotherme est particulièrement importante pour les céramiques mises en forme au départ d'une poudre de granulométrie grossière et dont on veut souhaite maîtriser la morphologie des pores.



Graphe 39

5. Conclusions

Grâce à la technique de planification expérimentale, à la régression linéaire multiple et diverses analyses statistiques, il est possible d'isoler des modèles décrivant l'évolution de certaines propriétés en fonction des paramètres expérimentaux et dans un domaine expérimental donné. En outre, il a été possible d'identifier les paramètres expérimentaux les plus influents.

Il apparaît que certains modèles sont finalement assez redondant. Une rationalisation devrait donc être possible en utilisant des techniques de régression adaptées à l'étude simultanée de variations de grandeur en fonction d'une série de variables explicatives. Cette étude complémentaire est présentée dans le chapitre 8.

Tableau de données

ISO (°C)	VTS (°C/min.)	DUR (min.)	GRA (nm)	D (%)	PO (%)	PF (%)	YE (GPa)	CR (GPa)	Hv (GPa)	TG (µm)	FG (-)	IF (µm ² /µm ³)	JT (µm/µm ³)	MP (µm/µm ²)
1350	1	120	600	69	30	1	27.500	78.616	4.394	0.302	0.74628	4.899	4.512	0.01277
1650	1	120	600	97	0	3	39.890	83.901	-	3.424	0.75844	0.151	2.046	0.00874
1350	10	120	600	82	17	1	35.588	91.029	-	0.466	0.73954	2.976	3.534	0.03140
1650	10	120	600	99	0	1	38.841	78.392	5.747	3.275	0.73452	0.240	2.148	0.02895
1350	1	120	1600	60.5	39	0.5	9.409	47.108	-	0.313	0.74789	5.673	3.887	0.02313
1650	1	120	1600	94.5	1	4.5	44.559	107.166	3.815	3.978	0.76942	0.393	2.349	0.00930
1350	10	120	1600	68	31	1	12.545	57.576	2.363	0.466	0.73080	4.464	3.723	0.04158
1650	10	120	1600	92	0.5	7.5	39.562	95.147	-	3.275	0.76440	0.250	1.958	0.01877
1500	5.5	120	1100	88.5	3.5	8	-	-	-	-	-	-	-	-
1350	5.5	420	1100	77.5	21	1.5	-	-	-	-	-	-	-	-
1650	5.5	420	1100	92.5	1	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	1	420	1100	93.5	0.5	6	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	10	420	1100	93	1	6	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	5.5	420	600	97	0.5	2.5	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	5.5	420	1600	89.5	1.5	9	-	-	-	-	-	-	-	-
1500	5.5	420	1100	92.5	0.5	6	33.170	73.600	4.982	2.033	0.74735	1.242	2.936	0.02099
1500	5.5	420	1100	92.5	0	7.5	39.659	88.000	5.394	2.871	0.74287	1.785	2.563	0.02565
1500	5.5	420	1100	91	1.5	7.5	34.251	76.000	5.100	2.153	0.75033	1.474	2.610	0.02476
1350	1	720	600	68	32	0	43.302	86.891	-	0.353	0.72695	2.097	3.608	0.02112
1650	1	720	600	98	1	1	55.965	80.511	5.198	3.028	0.73822	0.303	2.318	0.01837
1350	10	720	600	87.5	1	11.5	43.302	86.891	6.669	2.227	0.73259	0.432	2.805	0.02383
1650	10	720	600	94.5	2.5	3	53.421	88.986	-	5.941	0.72785	0.066	1.616	0.01851
1350	1	720	1600	74.5	24	1.5	22.242	57.576	3.207	0.385	0.73595	1.850	3.220	0.03238
1650	1	720	1600	88	1.5	10.5	42.952	90.140	-	2.839	0.76294	0.145	1.956	0.00851
1350	10	720	1600	75	23.5	1.5	20.308	54.959	-	2.130	0.74014	0.463	2.706	0.03144
1650	10	720	1600	94	1.5	4.5	50.026	99.154	3.874	4.321	0.75173	0.158	1.945	0.00985
1500	5.5	720	1100	94	0.5	5.5	-	-	-	-	-	-	-	-

Chapitre 8.

Etude la corrélation entre les réponses et les facteurs expérimentaux.

*Jusqu'à présent, les hommes n'ont trouvé d'autre chemin vers la vérité que
l'erreur
(Nicolae Iorga)*

Jusqu'à présent, les seuls modèles isolés établissaient une corrélation entre les facteurs expérimentaux et une seule réponse donnée. Ces modélisations étaient effectuées de manière indépendante, sans tenir compte de la variation des autres réponses.

Il est cependant intéressant d'évaluer comment sont corrélées les différentes réponses entre elles ; comment leurs évolutions en influencent d'autres à l'intérieur du domaine expérimental.

Outre les corrélations existantes entre les réponses, il serait intéressant d'apprécier comment évoluent simultanément toutes les réponses en fonction des paramètres expérimentaux.

Contrairement à la régression MLR, la régression basée sur les moindres carrés partiels (partial least squares – PLS) convient bien à ce type d'étude. En effet, contrairement à la régression MLR qui établit des modèles de régression différents pour chaque réponse, la régression PLS englobe l'ensemble des réponses à modéliser en prenant compte leur covariance. L'étude simultanée de l'évolution des réponses en fonction des paramètres expérimentaux et/ou en fonction d'autres réponses devient possible sur base d'un modèle général.

L'objet principal de ce chapitre est d'établir un tel modèle général en ayant recours à une régression de type PLS.

1. CORRÉLATIONS EXISTANTES ENTRE LES RÉPONSES ENREGISTRÉES	3
1.1. ANALYSE DE LA CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES.	3
1.2. ANALYSE EN COMPOSANTE PRINCIPALE.....	4
2. LA MODÉLISATION PAR LA RÉGRESSION SUR LES MOINDRES CARRÉS PARTIELS (PARTIAL LEAST SQUARES – PLS).....	6
2.1. LES FACTEURS EXPÉRIMENTAUX ET LES RÉPONSES ENREGISTRÉES	6
2.2. CONTRÔLE ET CHOIX DES PARAMÈTRES DE LA RÉGRESSION PLS	7
2.3. MODÈLE GÉNÉRAL RETENU	8
2.3.1. <i>L'analyse de variance</i>	8
2.3.2. <i>Coefficients des modèles et avantages de la régression PLS</i>	10
2.3.3. <i>Analyse des résidus</i>	12
2.3.4. <i>Prédictibilité des modèles établis sur le modèle générale</i>	12
2.3.5. <i>Conclusions</i>	13
3. ETUDE LA CORRÉLATION ENTRE LES RÉPONSES ET LES FACTEURS EXPÉRIMENTAUX 14	
4. RÉFÉRENCES	15

1. Corrélations existantes entre les réponses enregistrées

1.1. Analyse de la corrélation entre les réponses.

Dans un premier temps, nous étudierons les corrélations qui existent entre les différentes réponses mesurées.

Certains préféreront analyser la corrélation entre les données à l'aide d'une matrice de type 'scatter plot' ; d'autres souhaitent utiliser la matrice des coefficients de corrélation de Pearson. Nous présenterons donc les deux approches.

Présentons tout d'abord la matrice de type 'scatter plot'. Celle-ci est présentée à la Figure 1.

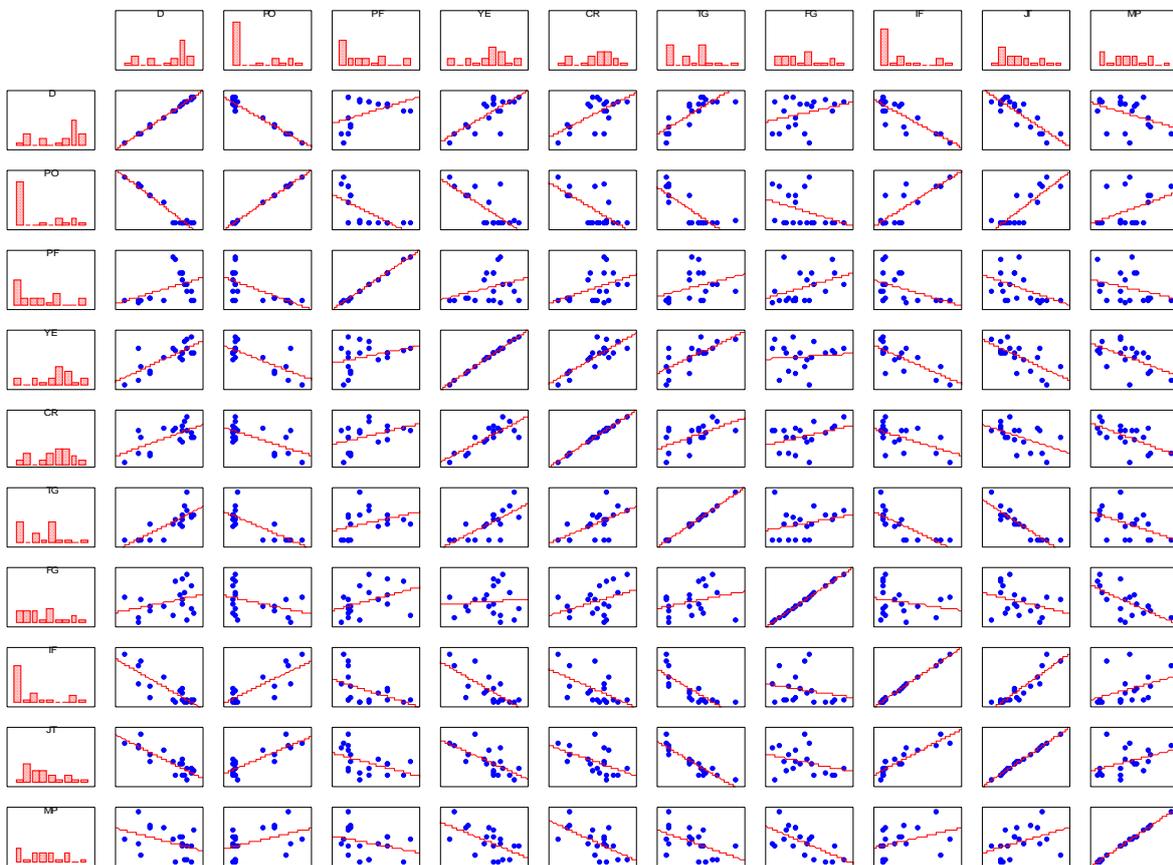


Figure 1

La matrice regroupant les coefficients de corrélation de Pearson (voir appendice statistique) sont présentés dans le Tableau 1

Les corrélations ayant été testées comme statistiquement significatives (p valeur < 0.05) sont marqués à l'aide d'un astérisque.

Sur base de l'analyse des coefficients, certaines corrélations linéaires peuvent être mises en évidence.

	D	PO	PF	YE	CR	TG	FG	IF	JT	MP
D	1.00	-0.97*	0.45	0.77*	0.64*	0.82*	0.32	-0.82*	-0.85*	-0.41
PO	-0.97*	1.00	-0.64*	-0.74*	-0.66*	-0.79*	-0.38	0.82*	0.84*	0.43
PF	0.45	-0.64*	1.00	0.33	0.42	0.35	0.41	-0.45	-0.45	-0.31
YE	0.77*	-0.74*	0.33	1.00	0.83*	0.72*	0.10	-0.74*	-0.68*	-0.58*
CR	0.64*	-0.66*	0.42	0.83*	1.00	0.58*	0.39	-0.55*	-0.51*	-0.63*
TG	0.82*	-0.79*	0.35	0.72*	0.58*	1.00	0.27	-0.78*	-0.91*	-0.50*
FG	0.32	-0.38	0.41	0.10	0.39	0.27	1.00	-0.22	-0.32	-0.65*
IF	-0.82*	0.82*	-0.45	-0.74*	-0.55*	-0.78*	-0.22	1.00	0.90*	0.37
JT	-0.85*	0.84*	-0.45	-0.68*	-0.51*	-0.91*	-0.32	0.90*	1.00	0.40
MP	-0.41	0.43	-0.31	-0.58*	-0.63*	-0.50*	-0.65*	0.37	0.40	1.00

Tableau 1

1.2. Analyse en composante principale

Nous utiliserons une technique de statistique multifactorielle afin de mettre en évidence les éventuelles interactions existantes entre les réponses.

Souvent l'utilisation de méthodes multifactorielles permet de disposer de représentations graphiques qui constituent un résumé qualitatif de l'information contenue dans une grande série de données.

Etant donné que nous disposons d'un ensemble de variables quantitatives (les différentes réponses enregistrées), l'analyse en composante principale sera choisie dans l'arsenal des méthodes de statistique multivariée.

Rappelons que la philosophie de base de l'analyse en composante principale est la réduction de la dimensionnalité du problème par l'intermédiaire de combinaisons linéaires des différentes variables étudiées en composantes principales (voir appendice statistique).

Le Tableau 2 présente les valeurs propres associées à chaque composante principale ainsi que la proportion de la variance expliquée par chaque composante principale.

Valeur numéro	Valeur propre	% total variance	Cumul valeur propre	% cumul
1	6.345	63.446	6.345	63.446
2	1.339	13.390	7.684	76.835
3	0.902	9.021	8.586	85.856
4	0.645	6.455	9.231	92.311
5	0.315	3.151	9.546	95.462
6	0.207	2.066	9.753	97.528
7	0.187	1.869	9.940	99.397
8	0.045	0.448	9.985	99.845
9	0.015	0.154	10.000	99.999
10	0.000	0.001	10.000	100.000

Tableau 2

Il apparaît que les deux premières composantes expliquent à elles deux plus de 75% de la variabilité globale.

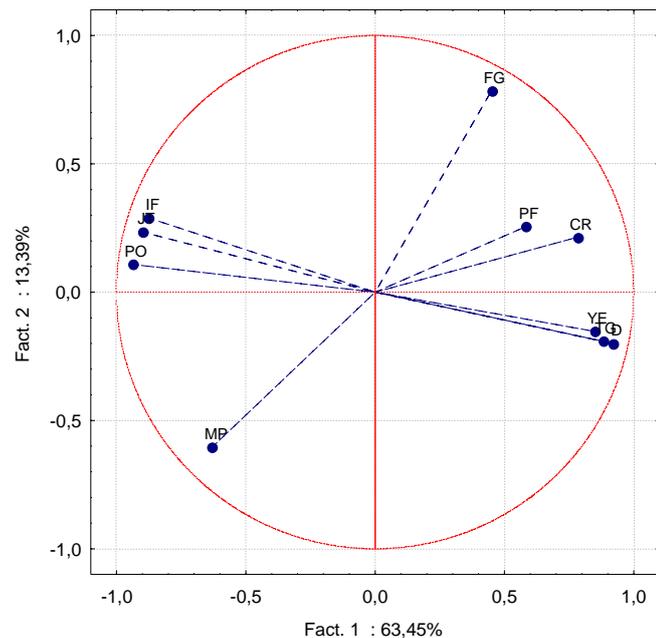
Les autres composantes expliquant chacune moins de 10% de l'inertie générale, nous ne retiendrons que les deux premières pour effectuer notre étude.

Le problème comportant initialement 10 dimensions peut être raisonnablement simplifié en utilisant deux nouvelles dimensions (composantes principales). Ceci laisse présager qu'il existe de fortes corrélations entre les différentes variables.

Le Graphe 1 est relatif aux projections des variables (dans notre cas les réponses enregistrées) sur le plan factoriel défini par les deux (premières) composantes principales.

La première composante principale oppose les caractéristiques évoluant proportionnellement à la densité (D) de celles évoluant proportionnellement à la porosité ouverte (PO). Ce sont ces deux réponses qui sont le mieux représentées sur la première composante principale.

Ce graphe nous enseigne que l'évolution de la densité (D), du module de Young (YE) et de la taille des grains (TG) est corrélée. Cette évolution est par contre corrélée négativement à celle de la porosité ouverte (PO), de la densité d'interface (IF) et de la longueur des joints de grain triples (JT).



Graph 1

La seconde composante principale oppose principalement les deux variables ayant trait aux propriétés microstructurales. Il semble que l'évolution de la forme des grains (FG) soit corrélée négativement à la valeur utilisée pour quantifier la morphologie des pores (PM).

Il serait tentant d'établir une analyse en composante principale sur l'ensemble de toutes les variables relatives à notre étude (facteurs expérimentaux et réponses mesurées). Bien que la communauté des experts ne soit pas d'accord sur ce sujet, nous considérerons que la structure des plans choisis (plans orthogonaux) ne permet pas d'utiliser cette technique d'analyse multifactorielle.

En effet, rappelons que l'analyse en composante principale tente de déterminer les directions de plus fortes dispersions des données. Or les points supports d'un plan factoriel sont disposés le plus souvent de façon parfaitement homogène aux extrémités du domaine expérimental. Dans un tel cas de figure, l'ACP construirait artificiellement des données pour lesquelles la dispersion est la même dans toutes les dimensions. Ce qui pourrait nuire à l'ACP qui soit choisira arbitrairement une direction, soit se concentrera uniquement sur les dispersions des autres variables (en l'occurrence les réponses).

2. La modélisation par la régression sur les moindres carrés partiels (partial least squares – PLS)

Rappelons que lorsqu'il existe plusieurs réponses qui ont été mesurées et que l'on cherche à établir des modèles, il est conseillé d'isoler un modèle sur une base générale en prenant en compte simultanément toutes les variations des réponses en fonction des facteurs. Cette modélisation simultanée est d'autant plus conseillée s'il existe une forte corrélation entre les réponses.

En effet, dans le cas où il existe plusieurs réponses à modéliser, la régression de type PLS établira un modèle unique en tenant compte de la covariance existant entre les réponses. La régression MLR établira quant à elle autant de modèle qu'il y a de réponses ; ses modèles seront uniques et sélectifs et la corrélation existante entre les différentes réponses n'est pas prise en compte.

Dans le cas présent, étant donné qu'il existe certaines corrélations entre l'ensemble des réponses enregistrées, nous utiliserons la régression PLS afin d'établir un modèle unique permettant de décrire comment évolue simultanément les différentes réponses en fonction des facteurs expérimentaux.

2.1. Les facteurs expérimentaux et les réponses enregistrées

Le Tableau 3 résume l'ensemble des facteurs expérimentaux étudiés ainsi que les différentes réponses enregistrées ; le type de plan utilisé pour l'enregistrement des données y est également mentionné.

Nous remarquons d'emblée, que deux plans ont été utilisés lors de cette étude. Un plan composite utilisé pour modéliser le comportement des propriétés morphologiques qui nécessitait l'estimation d'un modèle d'ordre deux. L'autre plan est de type factoriel complet à deux niveaux ; il est moins coûteux en nombre d'essais que le plan composite et permet d'estimer un modèle linéaire complet.

La régression PLS s'accommodera des données manquantes inhérentes au traitement simultané de deux jeux de réponses ayant été enregistrés au départ de plans différents.

L'ensemble des réponses mesurées pour chaque condition expérimentale est également présenté dans le Tableau 3.

Paramètres	Abbréviation	Unités	Type de variable	Domaine expérimental
Température isotherme	ISO	°C	Quantitative	1350 - 1650
Vitesse chauffe	VTS	°C/min.	Quantitative	1 - 10
Durée isotherme	DUR	min.	Quantitative	120 - 720
Granulométrie	GRA	nm	Quantitative	600 - 1600
Réponses	Abbréviation	Unités	Type de variable	Plan utilisé
Densité	D	%	Quantitative	Composite
Porosité ouverte	PO	%	Quantitative	Composite
Porosité fermée	PF	%	Quantitative	Composite
Module de Young	YE	GPa	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Charge à la rupture	CR	GPa	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Taille des grains	TG	µm	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Forme des grains	FG	-	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Densité d'interfaces	IF	µm ² /µm ³	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Longueur joints triples	JT	µm/µm ³	Quantitative	Factoriel 2 niveaux
Morphologie de porosité	MP	µm/µm ²	Quantitative	Factoriel 2 niveaux

Tableau 3

2.2. Contrôle et choix des paramètres de la régression PLS

Nombre de composantes PLS

La méthode des validations croisées (voir chapitre 3), nous indique qu'il est nécessaire de calculer six composantes PLS afin de modéliser par la suite le comportement des réponses au travers du domaine expérimental.

Ajustement entre les pseudo-composantes (t1.u1), (t2.u2)

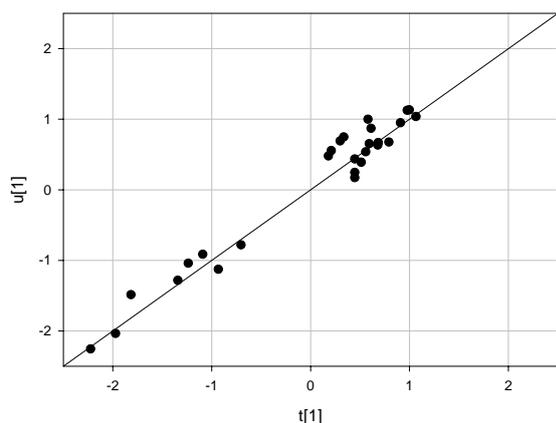
L'étude de la relation entre les pseudo-composantes t et u est importante. Cela permet une inspection visuelle de la structure de la corrélation entre les facteurs et les réponses pour une composante PLS donnée.

Plus la corrélation entre les facteurs et les réponses est importante sur cette nouvelle composante, plus les points présents sur le graphe [t][u] seront disposés selon la diagonale d'ordonnée à l'origine nulle et de pente unitaire.

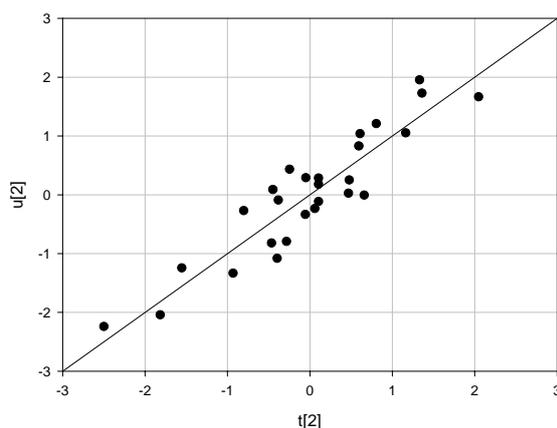
L'étude de cette relation a pour but de détecter l'éventuelle présence de séquences et/ou d'outliers dans les données ; ce qui pourrait nuire gravement à l'étape de régression.

Bien que six composantes PLS soient requises pour effectuer la modélisation générale, nous nous concentrerons uniquement sur les deux premières qui expliquent 73% de la variation globale du problème.

Seules les variables exogènes x ont été projetées dans le nouvel espace défini par les pseudo-composantes relatives aux deux premières composantes PLS (Graphe 2 & Graphe 3).



Graphe 2



Graphe 3

La corrélation entre les deux pseudo-composantes t et u pour les deux premières composantes PLS est assez bonne. Il n'y aurait donc a priori pas d'outlier dans nos données.

L'analyse rapide de la projection des variables exogènes X sur le plan défini par la première composante PLS, nous permet de constater qu'il y a présence de deux groupes distincts dans l'ensemble de nos données. Un premier est composé de 19 conditions expérimentales (premier quadrant), le second en composé de 8 conditions expérimentales (troisième quadrant). En réalité, il est permis de faire une distinction entre ces groupes sur base de la température de l'isotherme (1500°C & 1650°C pour le premier, 1350°C pour le second).

2.3. Modèle général retenu

Le modèle général retenu est composé de 11 paramètres.

Les coefficients de détermination (R^2) relatifs à chaque réponse seront calculés sur base de ce modèle général.

2.3.1. L'analyse de variance

Pour chaque régression, une analyse de variance sera effectuée de manière à valider le modèle.

Rappelons que lors de la *première décomposition de variance*, on distingue la variabilité expliquée par le modèle de la variabilité non expliquée.

La statistique associée à cette décomposition permet de déterminer si le modèle retenu possède au moins un terme statistiquement significatif. En d'autres mots, s'il est opportun de vouloir exprimer la variable à expliquer (Y) à l'aide d'une ou plusieurs variable(s) explicative(s) ou facteurs (x)

La *seconde décomposition de variance* permet quant à elle de s'assurer que le modèle ne souffre pas de manque d'ajustement par rapport aux données réelles. La

statistique associée à ce test compare la variabilité totale due au manque d'ajustement par rapport à la variabilité expérimentale (voir chapitre 3, point 3.4.6. Manque d'ajustement du modèle).

Le modèle sera en outre caractérisé comme en régression linéaire multiple par son coefficient de détermination éventuellement ajusté au nombre de degrés de liberté (R^2 et $R^2_{ajusté}$) et son coefficient de prédictibilité (Q^2).

Les tableaux récapitulatifs complets et relatifs aux analyses de variance sont présentés à la fin de ce chapitre.

Nous ne présenterons que le tableau résumé d'ANOVA suivant (Tableau 4):

	ANOVA 1 p valeur	ANOVA 2 p valeur	R^2	R^2 ajusté	Q^2
D	<0.0001	0.067	0.95	0.919	0.717
PO	<0.0001	0.05	0.962	0.939	0.728
PF	0.022	0.101	0.657	0.443	0.274 !
FG	0.012	0.217	0.872	0.713	0.323 !
TG	0.015	0.182	0.864	0.694	0.39 !
YE	0.001	0.359	0.941	0.866	0.613
CR	0.009	0.525	0.882	0.734	0.543
IF	<0.0001	0.177	0.958	0.905	0.691
JT	<0.0001	0.449	0.96	0.91	0.712
MP	.063 !	0.112	0.793	0.534	0.399 !

Tableau 4

L'analyse des p-valeurs relatives aux premières analyses de variances indique que pour l'ensemble des modèles, au moins un terme du modèle peut être considéré comme statistiquement significatif.

Le risque de se tromper en affirmant cela est inférieur à 0.01% pour certains modèles (D, PO, IF, JT) mais il serait de 6.3% pour le modèle relatif à la morphologie des pores. Même si cette valeur de 6.3 % est supérieure au seuil critique habituellement fixé à 5%, nous considérerons que la variabilité expliquée par le modèle ayant trait à la morphologie de la porosité est significativement supérieure à la variabilité non expliquée par le modèle.

Les secondes analyses de variance ne détectent pas de manque d'ajustement des différents modèles (bien que certaines p-valeurs sont proches du seuil critique des 5% - notamment pour les modèles de la densité et de la porosité ouverte).

Les coefficients de détermination simples et ajustés au nombre de degrés de liberté (R^2 & R^2 ajusté) indiquent que le modèle général permet d'expliquer une bonne proportion des variabilités (~80%), valeurs qui sont considérées comme acceptables [LUN98].

Bien qu'une faible valeur du coefficient de détermination ne signifie pas que le modèle soit incorrect (cela peut témoigner d'une variance expérimentale élevée), il semble que la modélisation de l'évolution de la réponse 'porosité fermée' ne soit pas totalement satisfaisante avec le modèle général isolé. Ceci n'est pas surprenant étant donné qu'il n'a pas été possible de modéliser cette réponse sur base d'une régression MLR classique (voir chapitre 7).

Pour être satisfaisant d'un point de vue de la prédictibilité, le modèle doit être caractérisé par un coefficient de prédictibilité Q^2 supérieur à 0.5. Ceci n'est malheureusement pas le cas pour les modèles relatifs à la porosité fermée (PF), la taille des grains (TG), la forme des grains (FG) et la morphologie des pores (MP).

Globalement, on peut dire que le modèle général sur base duquel les différentes régressions seront effectuées permet de décrire correctement l'évolution des différentes réponses en fonction des facteurs expérimentaux dans l'ensemble du domaine expérimental. En revanche, il sera délicat d'établir des prédictions au départ de ce modèle général.

2.3.2. Coefficients des modèles et avantages de la régression PLS

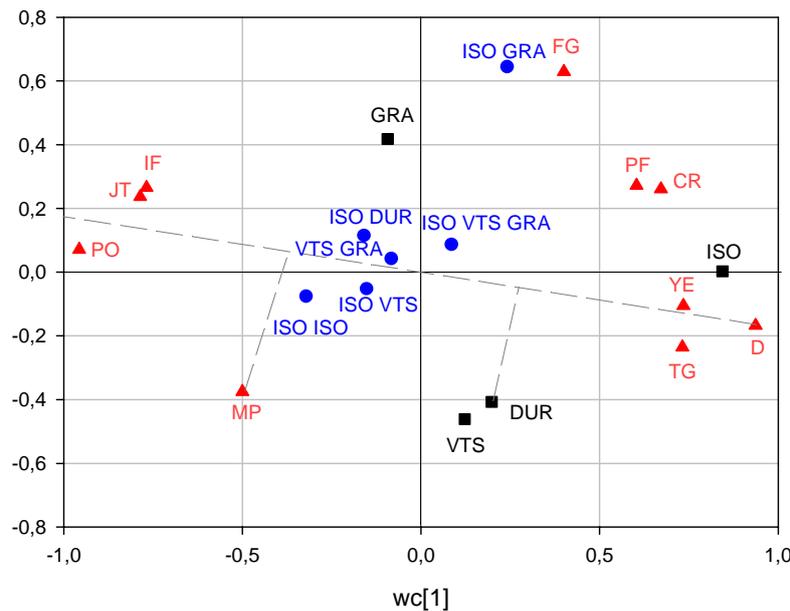
Les coefficients (ainsi que leurs significativités (p-valeur)) relatifs à la régression des dix réponses enregistrées (Y) sur les nouvelles composantes mais exprimées en fonction des variables prédictives (X) sont présentés à la fin du chapitre.

Nous préférons alimenter la discussion sur base du graphe relatif à la relation entre le produit des poids des combinaisons (wc) linéaires pour deux des composantes PLS (wc[2] vs wc[1]) (Graphe 4). Dans cette discussion, nous ne nous focaliserons que sur les deux premières composantes PLS qui englobent 73% de la variation globale.

Contrairement à l'analyse en composante principale qui souffrait de la structure de nos données (plan orthogonaux), la régression de type PLS permet de dresser un graphique (résultat des projections des variables (facteurs & réponses) sur un plan défini par deux composantes PLS) au départ duquel il est possible d'établir des corrélations entre les facteurs expérimentaux (ou interactions) et les réponses enregistrées à l'intérieur du domaine expérimental.

L'interprétation de ce graphique a été expliquée dans le chapitre 6. Rappelons néanmoins les principes d'interprétation de ce graphique.

Prenons la réponse 'densité relative – D' et définissons la comme la variable d'intérêt, traçons une droite dite de référence passant par le point central (0,0) et le point relatif à la densité D (ligne pointillée), projetons ensuite les points relatifs aux variables explicatives, aux interactions, aux autres réponses sur cette droite (seules deux projections ont été effectuées dans l'exemple (une variable explicative DUR, une autre réponse MP)).



Graphe 4

Les projections de facteurs/interactions/réponses situées sur la première partie de la droite de référence (entre la variable d'intérêt (ici D) et le point central) sont directement proportionnelles à la variable d'intérêt.

Plus grande est la distance entre la variable d'intérêt et la projection d'un facteur donné sur la droite de référence, moins importante sera la corrélation entre ces deux paramètres. Prenons l'exemple retenu, l'accroissement de la durée de chauffe lors du frittage (DUR) augmentera globalement la densité du composé fritté (D).

Quant aux facteurs/interactions/réponses dont les projections sur la droite de référence sont situées sur la seconde partie de celle-ci, ils seront inversement proportionnels à la variable d'intérêt. Plus grande est la distance entre la variable d'intérêt et la projection, plus importante sera la corrélation entre ces paramètres.

Par exemple, l'évolution de la densité (D) est globalement inversement proportionnelle à l'évolution de la valeur caractérisant la morphologie des pores (MP).

Ce graphe permet, en outre, de mettre en évidence des clusters. Ainsi les évolutions des réponses : densité (D), module de Young (YE), taille des grains (TG) seront proportionnelles entre elles. Il en est de même pour l'ensemble des réponses : porosité ouverte (PO), longueur des joints de grain triples (JT), densité d'interface (IF). Nous noterons que l'évolution du comportement de la valeur caractérisant la morphologie des pores (MP) est inversement proportionnelle à l'évolution de la forme des grains (FG).

Notons que les résultats issus de la régression PLS sont en accord avec ceux émanant de l'analyse en composante principale.

Nous l'avons vu dans le chapitre 7, la modélisation sur base d'une régression linéaire multiple indiquait qu'une élévation de la température d'isotherme (ISO) était proportionnelle à un accroissement de la valeur de la charge à la rupture (CR) (coefficient centré et standardisé : 10.17). L'élévation de ce même facteur expérimental exerçait également une influence sur la taille des grains (TG) (coefficient centré et standardisé 1.465).

Sur base de ces résultats, il était tentant de penser que l'élévation de la température d'isotherme avait plus d'influence sur la valeur de la charge à la rupture que sur la taille des grains.

La réalité est toute autre étant donné que les coefficients ne sont que centrés et standardisés. Il serait donc fallacieux d'établir de telles comparaisons sur base de coefficients non normalisés.

Le graphe relatif à la relation entre le produit des poids des combinaisons (w_c) linéaires pour deux des composantes PLS ($w_c[2]$ vs $w_c[1]$) ne souffre pas de ce problème de normalisation. Ainsi on peut en déduire que l'élévation de la température d'isotherme est globalement plus influente sur la taille des grains (TG) que sur la valeur de la charge à la rupture (CR). Une comparaison de l'influence des différents facteurs devient alors possible sur base de ce simple graphique récapitulatif.

2.3.3. Analyse des résidus

Nous ne présenterons pas la distribution des résidus pour chacune des 10 réponses enregistrées. Ceux-ci ont néanmoins été étudiés en ayant recours à l'analyse de la relation entre les valeurs prédites par le modèle et les différences entre les valeurs observées et prédites.

Nous n'avons pas décelé de gros problèmes lors de l'analyse des résidus. Ceux-ci sont relativement bien distribués selon une loi normale de moyenne nulle et variance constante (homoscédasticité).

2.3.4. Prédicibilité des modèles établis sur le modèle générale

La disparité des différents coefficients de prédictibilité associés à chaque modèle spécifique est importante. Parfois les modèles sont caractérisés par des valeurs de coefficients satisfaisantes (supérieures à 0.5) ; d'autres modèles ne semblent pas être performants d'un point de vue prédictibilité, leurs coefficients étant plus faibles que 0.5.

Nous allons vérifier si les prédictions établies au départ du modèle général peuvent être néanmoins considérées comme satisfaisantes.

En pratique, pour une expérimentation quelconque dans le domaine expérimental, la valeur de la réponse prédite par le modèle sera comparée à la valeur effectivement mesurée (voir Tableau 5).

	1450 – 8 – 200 – 1100		1625 - 4 - 300 - 1600		1500 - 3 - 600 - 600	
	Intervalle de prédiction	Valeurs observées	Intervalle de prédiction	Valeurs observées	Intervalle de prédiction	Valeurs observées
D	[86.3 - 90.5]	85	[90 - 95]	92	[92.5 - 97.5]	93
PO	[3.8 - 8.1]	4	[-3 - 2.1]	1	[-2.7 - 2.5]	1
PF	[3.9 - 7.3]	11	[6 - 10]	7	[3 - 7.1]	6
FG	[0.7412 - 0.7502]	0.754	[0.7582 - 0.7691]	0.767	[0.7357 - 0.7464]	0.73
TG	[1.34 - 2.53]	1.65	[2.5 - 3.94]	3.5	[1.6 - 3.1]	2.14
YE	[26.6 - 32.9]	25	[36.9 - 44.4]	40	[41.8 - 49.5]	47
CR	[72 - 83]	75	[88 - 101]	100	[78.4 - 91.9]	86
IF	[2 - 2.73]	2.6	[0.125 - 1]	0.54	[0.518 - 1.415]	1.3
JT	[2.82 - 3.14]	3.25	[2.02 - 2.41]	2.2	[2.516 - 2.910]	2.64
MP	[0.0229 - 0.0313]	0.02922	[0.0077 - 0.0178]	0.0135	[0.0135 - 0.0239]	0.01999

Tableau 5

Il semble que les modèles retenus et utilisés ne permettent pas de décrire de façon optimal l'évolution du procédé aux faibles températures d'isotherme.

Cependant retenir cette observation comme conclusion nous semble hasardeux étant donné que seules trois expériences complémentaires ont été effectuées en vue d'évaluer la propension à la prédictibilité du modèle.

Nous préférons affirmer que les modèles semblent décrire correctement le procédé de frittage à l'intérieur de la zone expérimentale étudiée.

2.3.5. Conclusions

La régression PLS a permis d'isoler 10 modèles spécifiques sur base d'un modèle et d'une régression général.

Rappelons que contrairement à la régression MLR, la régression PLS englobe l'ensemble des réponses à modéliser en prenant en compte leur covariance. L'étude simultanée de l'évolution des réponses en fonction des paramètres expérimentaux et/ou en fonction d'autres réponses devient dès lors possible grâce à cette régression particulière.

Les modèles isolés sont caractérisés par de bonnes propriétés statistiques même si les coefficients de prédictibilité de quelques uns sont un peu faibles et témoignent donc d'une lacune des modèles à établir a priori de bonnes prédictions.

Dans le cadre de notre étude, cette régression PLS s'avère globalement satisfaisante si on désire avant tout disposer de modèles descriptifs et non pas prédictifs.

L'étude de la structure des données (facteurs expérimentaux et réponses) ainsi que leurs corrélations est possible à l'aide du graphe combinant le produit des poids des combinaisons (wc) linéaires pour deux des composantes PLS (wc[2] vs wc[1]).

3. Etude la corrélation entre les réponses et les facteurs expérimentaux

Suite à l'analyse en composantes principales et à la régression PLS, il semble qu'il y ait possibilité de résumer les 10 réponses mesurées en ayant recours à 4 clusters différents. L'évolution des grandeurs au sein de ces clusters est souvent inversement proportionnelle ce qui facilite encore l'interprétation des corrélations existantes entre les différentes réponses.

Contrairement aux résultats présentés au chapitre 7 dans lequel les coefficients (suite aux étapes de régressions) étaient exprimés suite au centrage et à la standardisation des données, le graphe combinant le produit des poids des combinaisons (wc) linéaires pour deux des composantes PLS (wc[2] vs wc[1]) permet d'évaluer l'effet d'un facteur expérimental donné sur l'ensemble des réponses, et ce de façon normalisée.

Parmi les corrélations évidentes, nous mentionnerons l'existence de 4 grands clusters permettant de résumer la variabilité observée au travers des 10 réponses mesurées.

Deux des clusters s'opposent sur base de la densité relative et de la porosité ouverte relative des céramiques. Gravitant autour de la variable 'densité relative', la taille des grains (TG), le module d'élasticité de Young (YE), et dans une moindre mesure la porosité fermée (PF) et la valeur de la charge à la rupture (CR).

L'évolution de la porosité ouverte relative (PO) semble proportionnelle à l'évolution de la densité d'interface (IF) et à la longueur des joints de grain triples (JT). Ces trois réponses sont donc représentées par des projections voisines sur le plan défini par les deux premières composantes PLS.

L'évolution de la forme des grains (FG) est plus atypique et semble moins corrélée à la densité du matériau ; il est en de même pour la valeur caractérisant la morphologie de la porosité (MP) au sein du matériau. Ces deux grandeurs évoluent inversement proportionnellement entre elles.

4. Références

[Lun98] Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nyström A., Pettersen, J., Bergman, R., *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* , **1998**,42, 3-40.

Chapitre 9

Résumé & conclusions

*Tout ce qui est atteint est détruit
(Monterland)*

Rappelons que les objectifs in fine de ce travail de recherche était de (chapitre 1) ;

- Clarifier le rôle, par une étude systématique, de chaque paramètre dictant de manière critique la microstructure et la tenue mécanique du matériau fritté
- Evaluer les facteurs de contrôle des propriétés du matériau fritté au moyen de techniques de caractérisation innovantes
- Proposer de nouvelles stratégies d'optimisation des conditions de frittage.

Le frittage étant un phénomène complexe (chapitre 2), il était important d'adopter une démarche pragmatique et raisonnée dans le cadre de notre recherche.

Nous avons basé notre stratégie de recherche sur la planification expérimentale (chapitre 3). Comme nous l'avons vu, cette méthodologie permet l'étude et la modélisation d'un procédé (le frittage) en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux.

Quatre paramètres expérimentaux ont été retenus ; la température d'isotherme, la vitesse de chauffe, la durée de chauffe à température d'isotherme et la granulométrie de la poudre de départ.

Les trois premiers paramètres peuvent être ajustés lors de l'étape de chauffe de la céramique. Le quatrième est ajusté avant l'étape de mise en forme de la céramique.

La poudre de zirconate de baryum utilisée dans cette recherche provient d'une source commerciale (chapitre 4). Sa granulométrie médiane de l'ordre de 1600 nm sera réduite par un procédé d'attrition en voie humide de manière à disposer de poudres caractérisées par des granulométries médianes de l'ordre de 1100 & 600 nm.

Un important travail de mise au point et de validation de la mesure granulométrique de la poudre a été effectué. Le procédé de broyage ainsi que le procédé de mesure de la granulométrie ont fait l'objet d'un contrôle de la répétabilité.

Différentes techniques de mises en forme ont été testées et évaluées (chapitre 5). La technique de mise en forme par pressage isostatique nous est apparue comme étant la plus simple et la moins sujette à générer des contraintes dans notre matériau. Nous avons donc utilisé cette technique pour mettre en forme nos composés afin de réaliser notre étude systématique sur le frittage.

Avant toute étude systématique de frittage, il est d'usage de réaliser une étude de dilatométrie de manière à appréhender le phénomène (chapitre 6).

Cette étude est d'autant plus importante que la méthodologie de planification expérimentale retenue nous impose de travailler dans un domaine expérimental bien défini. Les variations inhérentes au procédé doivent être suffisamment importantes de manière à pouvoir mettre en évidence certains effets sans avoir recours à un trop grand nombre d'expérimentations.

Cette étude de dilatométrie nous a en outre permis de mettre en évidence les parties de cycles thermiques (chauffe, palier, descente) les plus influents sur le phénomène de frittage en fonction des quatre paramètres expérimentaux.

Le taux de densification est prédominant durant l'étape de chauffe, pour les conditions expérimentales regroupant les caractéristiques suivantes (température d'isotherme élevées, vitesse de chauffe faibles, petite valeur de la granulométrie de la poudre de départ) ; quant au taux de densification durant l'étape de palier de température d'isotherme, il est prédominant pour des conditions expérimentales de température d'isotherme peu élevées, vitesse de chauffe rapides, grande valeur de la granulométrie de la poudre de départ

L'étude systématique du frittage est présentée dans le chapitre 7.

Onze réponses ont été enregistrées pour caractériser une céramique donnée. Ces réponses permettront d'évaluer les facteurs de contrôle des propriétés du matériau fritté ; des techniques de caractérisations parfois réellement innovantes ont été utilisées dans ce but.

Pour dix des onze réponses, une étape de régression linéaire multiple (MLR) a permis de modéliser les évolutions des réponses en fonction des paramètres expérimentaux. Cette étape de modélisation et la validation statistique des résultats nous ont permis de clarifier le rôle de chaque paramètre dans la problématique du frittage.

Globalement les modèles retenus sont de bonnes qualités et les 4 facteurs expérimentaux étudiés se sont révélés influents sur l'effet de l'une ou l'autre des dix réponses enregistrées et modélisées. La modélisation de certaines réponses requiert l'utilisation de modèle complexe composé de nombreux paramètres ; pour d'autres, le modèle est beaucoup plus simple.

Selon les circonstances, des corrélations ont été établies entre les théories du frittage et les conclusions émanant des résultats des modélisations.

La régression MLR utilisée dans le chapitre 7 établissait un modèle singulier décrivant le comportement d'une réponse donnée à l'intérieur du domaine expérimentale. Les variations des autres réponses n'étaient pas prises en compte lors de l'étape de modélisation.

Cependant, il existe de nombreuses corrélations entre les différentes réponses enregistrées. Il nous a donc semblé intéressant de tenir compte de ses corrélations entre réponses et d'établir de nouveaux modèles.

Dans le chapitre 8, nous présentons comment une transformation des données suivies d'une régression de type PLS (Partial Least Squares - moindres carrés partiels) a permis d'établir un contexte général décrivant l'évolution simultanée des différentes réponses en fonction des facteurs expérimentaux.

Contrairement aux techniques d'analyses multivariées telles que l'analyse en composantes principales qui souffrait de la structure particulière de nos données, il a été possible d'établir un graphe récapitulatif présentant les corrélations existantes entre les facteurs/réponses/interactions.

Suite à ce travail rigoureux, nous pouvons donc considéré que les trois objectifs principaux de cette thèse sont remplis.

En effet, nous avons en effet clarifié le rôle, de chaque paramètre dictant de manière critique la microstructure et la tenue mécanique du matériau fritté.

Nous avons en outre évaluer les facteurs de contrôle des propriétés du matériau fritté au moyen de techniques de caractérisation parfois véritablement innovantes.

Pour finir, nous sommes en mesure de proposer une nouvelle stratégie d'optimisation des conditions de frittage (du zirconate de baryum).

Annexe statistique

Dans cette thèse, nous avons utilisés massivement des outils statistiques méconnus de la plupart des chimistes.

Cette annexe a pour but de présenter succinctement les outils les plus spécifiques qui ont été utilisés dans le cadre de ce travail de recherche.

Il ne nous est pas permis d'être exhaustif en la matière, néanmoins nous référencerons une série d'ouvrages particulièrement intéressant pour le lecteur qui souhaite approfondir ses connaissances en la matière.

1. LE TEST DE KRUSKAL-WALLIS	3
2. LES TESTS D'HOMOGENÉITÉ DES VARIANCES	4
2.1. LE TEST DE BARTLETT.....	4
2.2. LE TEST DE FISHER.....	5
3. LA NORMALITÉ	5
3.1. LA STATISTIQUE D'ANDERSON-DARLING.....	5
4. LE TEST D'AUTOCORRÉLATION	6
5. LE COEFFICIENT DE CORRÉLATION DE PEARSON	7
6. L'ANALYSE EN COMPOSANTES PRINCIPALES	8
7. LE TEST D'HYPOTHÈSE	10
8. RÉFÉRENCES	12

1. Le test de Kruskal-Wallis

Le test de Kruskal-Wallis est utilisé lorsqu'il faut décider si des échantillons indépendants sont issus de la même population. Ce test est de type non paramétrique car il ne fait aucune hypothèse ayant trait à la forme des distributions.

A l'instar de nombreux tests non paramétriques, ce test travaille sur les rangs des observations et non pas sur leurs valeurs réelles.

Le test de Kruskal-Wallis est l'équivalent non paramétrique de l'analyse de variance à un critère.

Le test procède en plusieurs étapes :

On regroupe l'ensemble des $n = n_1 + n_2 + \dots + n_k$ données et on les trie par ordre croissant. On attribue ensuite un rang à chaque observation. Autrement dit, à chaque x_{ij} on associe son rang $r(x_{ij})$. En cas d'ex-aequo, on attribue la moyenne des rangs correspondants à chaque ex-aequo.

Une valeur de rang moyenne (\bar{R}_i) est alors attribuée à chaque échantillon i .

Le critère H est ensuite calculé selon la relation :

$$H = \frac{12 \sum_{i=1}^k n_i [\bar{R}_i - \bar{R}]^2}{n(n+1)}$$

Dans ce critère,

n_i : nombre d'observations dans l'échantillon i .

n : nombre total d'observations.

\bar{R}_i : valeur de rang moyenne pour l'échantillon i .

\bar{R} : valeur moyenne des rangs

L'hypothèse nulle (H_0) synonyme que les échantillons sont différents entre eux est ensuite testée. Sous l'hypothèse nulle H_0 , Kruskal et Wallis ont démontré que le critère H est distribué comme une fonction de distribution de type chi-carré ajusté à $v = k-1$ degrés de liberté.

Dès lors, on rejette H_0 si $H \geq \chi^2(1-\alpha; k-1)$ ou si la p -valeur associée au test est inférieur ou égal au seuil de tolérance α ($p \leq \alpha$). Le rejet de l'hypothèse nulle signifie que les échantillons sont significativement différents les uns des autres.

2. Les tests d'homogénéité des variances

2.1. Le test de Bartlett

Le test de Bartlett est un test d'hypothèse permettant de tester l'homogénéité des variances entre k échantillons i ($k \geq 2$)

L'hypothèse nulle (H_0) synonyme d'homogénéité des variance sera vérifiée.

Le test consiste à calculer la variance pondérée s_p^2 qui peut être formulée par la relation suivante :

$$s_p^2 = \frac{\sum_{i=1}^k (n_i - 1) s_i^2}{n - k}$$

On calcule ensuite le critère B :

$$B = \frac{(n - k) \ln s_p^2 - \sum_{i=1}^k (n_i - 1) \ln s_i^2}{1 + \frac{1}{3(k-1)} \left\{ \sum_{i=1}^k \frac{1}{n_i - 1} - \frac{1}{n - k} \right\}}$$

Dans ce critère,

k : nombre d'échantillon/distribution.

n_i : nombre d'observations dans l'échantillon i .

n : nombre total d'observations.

s_i^2 : variance à l'intérieur de l'échantillon i .

s_p^2 : variance globale pondérée.

Bartlett a démontré que sous l'hypothèse nulle, ce critère était distribué selon une distribution de type chi-carré ajustée à $v = k-1$ degré de liberté.

Dès lors, on rejette H_0 si $B \geq \chi^2(1-\alpha; k-1)$ ou si la p -valeur associée au test est inférieur ou égal au seuil de tolérance α ($p \leq \alpha$). Le rejet de l'hypothèse nulle signifie que les échantillons sont distribués avec des variances significativement différentes les unes des autres.

2.2. Le test de Fisher

Le test de Fisher est un test d'hypothèse permettant de tester l'homogénéité des variances entre uniquement 2 échantillons présentant n_i valeurs. Il est bien entendu possible de tester ces deux variances à l'aide du test de Bartlett ajusté à un degré de liberté.

Similairement au test de Bartlett, l'hypothèse nulle (H_0) synonyme d'homogénéité des variance sera vérifiée.

On définit la statistique suivante :

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

Fisher a démontré que sous l'hypothèse nulle, cette statistique était distribuée selon une loi de type F de Snedecor ajustée à $\nu_1 = n_1 - 1$ et $\nu_2 = n_2 - 1$ degrés de liberté.

Dés lors, on rejette H_0 si $F \geq FS(1 - \alpha : n_1 - 1, n_2 - 1)$ ou si la p-valeur associée au test est inférieur ou égal au seuil de tolérance α ($p \leq \alpha$). Le rejet de l'hypothèse nulle signifie que les deux échantillons sont distribués avec deux variances significativement différentes l'une de l'autre.

3. La normalité

3.1. La statistique d'Anderson-Darling

Le test d'Anderson-Darling est particulièrement connu pour apprécier si un échantillon est distribué selon une loi normale ou non. Cependant ce test peut aussi être utilisé pour mesurer l'adéquation entre des données expérimentales et d'autres distributions théoriques.

De manière générale, le test d'Anderson-Darling est utilisé pour tester si un échantillon de données provient d'une population caractérisée par une distribution spécifique. Ce test est probablement le plus puissant pour déterminer la déviance par rapport à la normalité. Le test d'Anderson-Darling est un test adapté de celui de Kolmogorov-Smirnov ; il est plus sensible et mieux adapté lorsque l'échantillon est de taille réduite et composé de valeurs extrêmes.

Dans le test d'Anderson-Darling, on définit,
 H_0 , Hypothèse nulle, les données suivent une distribution spécifique (par exemple, une loi normale)

H_1 , Hypothèse alternative, les données ne suivent pas une distribution spécifique.

Le test statistique peut être défini selon la relation :

$$A^2 = -N - S$$

Dans laquelle N correspond à l'effectif de l'échantillon, et S est défini par la relation suivante :

$$S = \sum_{i=1}^N \frac{(2i-1)}{N} [\ln F(Y_i) + \ln(1 - F(Y_{N+1-i}))]$$

Dans cette dernière relation, F correspond à la fonction de distribution cumulative de la distribution testée (par exemple distribution cumulative de la loi normale).

Rappelons à titre informatif que la fonction de distribution cumulative correspond à la probabilité que la variable prenne une valeur plus petite ou égale à x.

$$F(x) = \Pr[X \leq x] = \alpha$$

Que l'on peut également exprimer, s'il s'agit d'une distribution continue, sous la forme :

$$F(x) = \int_{-\infty}^x f(\mu) d\mu$$

Il est évident que la statistique d'Anderson Darling doit être calculée pour chaque distribution.

La valeur du test est comparée à la valeur présente dans les tables d'Agostino et Stephens (R.B. D'Agostino and M.A. Stephens (1986). *Goodness-of-Fit Techniques*, Marcel Dekker). Il est ensuite possible de déterminer la p valeur associée et de rejeter ou non l'hypothèse nulle suivant le seuil de signifiante fixé.

4. Le test d'autocorrélation

On mesure habituellement la dépendance entre une variable et son passé par le coefficient d'autocorrélation d'ordre k défini par la relation suivante :

$$\rho_k = \rho(X_t, X_{t-k}) = \frac{\text{Cov}(X_t, X_{t-k})}{V(X_t)}$$

Un estimateur r_k pour ρ_k est donné par :

$$r_k = \frac{\sum_{t=k+1}^{N-k} (x_t - \bar{X})(x_{t-k} - \bar{X})}{\sum_{t=1}^N (x_t - \bar{X})^2}$$

k correspond à l'ordre de la corrélation

N correspond au nombre d'échantillon présent dans la série

Afin de tester si une série est ou n'est pas autocorrélée, on définit un intervalle de confiance autour de zéro ($r_k = 0$) qui est calculé sur base de l'écart-type de l'estimateur r_k .

Selon Box et Jenkins, sous l'hypothèse d'indépendance, r_k possède approximativement une distribution normale de moyenne nulle et de déviation standard défini par la relation :

$$\sigma(r_k) = \sqrt{\frac{1 + 2 \sum_{k=1}^{i-1} r_k^2}{N}}$$

L'intervalle de confiance est placé à $\pm 2 \sigma(r_k)$, ce qui correspond à un intervalle de 95 %.

5. Le coefficient de corrélation de Pearson

L'objectif est d'étudier si deux variables, mesurées sur le même ensemble d'observations, varient de façon analogue ou non et selon une loi linéaire.

Soit deux variables x & y dont on désire étudier la corrélation. De manière rigoureuse, on définit le coefficient de corrélation linéaire de Pearson (ρ) par le ratio entre la covariance de ces deux variables et la racine carrée du produit de leurs variances respectives ;

$$\rho_{xy} = \frac{\text{Cov}(x, y)}{\sqrt{v(x)v(y)}}$$

On peut également présenter ce coefficient de manière plus intuitive comme une moyenne des produits des valeurs centrées de x & y . Le coefficient de Pearson s'exprime alors sous la forme suivante, où n représente le nombre d'individus présent dans la population ;

$$\rho_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{(n-1)s_x s_y} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 (y_i - \bar{y})^2}}$$

L'estimateur utilisé pour l'écart type étant

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Compris entre -1 & +1, le coefficient de corrélation supputera une présomption de liaison linéaire entre les deux variables étudiées d'autant qu'il sera proche de 1 en valeur absolue. En d'autres mots, la valeur absolue représente la force de l'association, au sens linéaire, de x & y .

Le signe du coefficient reflète le sens de la relation ; les valeurs positives correspondent à des variations de même sens, les valeurs négatives à des variations de sens contraire.

Nous noterons que ce coefficient de corrélation caractérise une liaison linéaire entre les deux variables étudiées. Un coefficient de corrélation faible ou nul peut, dans certains cas, masquer une relation plus complexe ne pouvant pas être approximé rigoureusement par une relation linéaire.

Le coefficient de corrélation peut faire l'objet d'un test d'hypothèse s'apparentant à un test de Fischer basé sur une analyse de variance classique. On testera la validité de l'hypothèse nulle (H_0) qui serait que le coefficient ait une valeur nulle ($\rho_{xy} = 0$).

En d'autres mots, cela revient à tester la signifiante du modèle $y = ax + b$. Nous rajouterons au précédent modèle un terme de résidu (ε) lequel sera alimenté par la variation résiduelle non expliquée par le modèle linéaire classique. Le modèle $y = ax + b + \varepsilon$ tiendra donc compte de l'entièreté de la variation dans le domaine considéré.

Afin de tester la validité du modèle, il convient de décomposer la variation totale observée dans le domaine expérimentale en deux composantes : la *première* provenant de la variation globale de la réponse expliquée par la régression (s_a^2) et la *seconde* provenant de la variation due à la présence de résidus dans le modèle (s_ε^2).

Un test de Fischer (avec comme condition : $s_a^2 \geq s_\varepsilon^2$) est donc réalisé sur ces deux composantes des variations (variances) afin de statuer sur la validité potentielle du modèle linéaire (voir test de Fischer).

6. L'analyse en composantes principales

L'analyse en composantes principales appartient à la famille des techniques multivariées d'analyse factorielle.

Le but des techniques d'analyses factorielles est de réduire un ensemble de données à quelques grands groupes à l'aide de méthodes quantitatives qui expliqueront la proportion la plus grande de la variance totale (analyse en composantes principales) ou de la covariance (cas de l'analyse factorielle pure) à l'aide de nouvelles variables dites latentes (et créée par l'analyse).

L'analyse en composantes principales permet la mise en évidence des composantes tenant compte de la variance totale de toutes les variables initiales.

Quant à l'analyse factorielle, elle établit une solution à la covariance entre les variables mesurées. Cette technique explique uniquement la variance qui est

commune à au moins deux variables et présume que chaque variable possède aussi une variance unique représentant son propre apport.

D'un point de vue mathématique, si l'on note X_k la variable ($k = 1, \dots, p$) et F_j le facteur, les deux formes d'analyses s'écriront :

Pour l'analyse en composante principales : $X_k = \sum_j a_{kj} F_j$

Pour l'analyse factorielle pure : $X_k = \sum_j a_{kj} F_j + u_k$

Où u_k correspond à la composante spécifique de la variable X_k ; les a_{kj} étant les coefficients de la forme linéaire qui relie les variables et les facteurs.

Mentionnons que de nombreux tests ont été effectués pour mesurer les effets de la procédure de calcul sur les résultats obtenus. Ils ont généralement conclu à une assez forte convergence entre les méthodes [ACI86].

Cette convergence a conduit à une large utilisation préférentielle de l'analyse en composantes principales dont les avantages principaux sont la simplicité des calculs et l'unicité de la solution.

Formulation du problème :

Le problème posé consiste à réduire les p variables initiales en un nombre q de variables « composites », ou de facteurs ($q < p$). Il s'agit donc de passer de la matrice des données initiales (n individus \times p variables) à une matrice réduite

$$\begin{array}{c} \text{Facteurs } (j = 1, \dots, q) \\ \left[\begin{array}{ccc} f_{11} & \dots & f_{1q} \\ \vdots & f_{ij} & \vdots \\ f_{n1} & \dots & f_{nq} \end{array} \right] \\ \text{Individus } (i = 1, \dots, n) \end{array}$$

dont l'élément général f_{ij} sont les valeurs du facteur j pour l'individu i .

Les facteurs devront répondre à deux conditions ; celle de la linéarité $\left(F_j = \sum_{k=1}^p a_{jk} X_k \right)$

et celle de l'indépendance $cor(F_j, F_m) = 0$ avec $j \neq m$.

Il s'agira donc pour un nuage de n points représentés dans un espace à p dimensions, d'isoler les axes factoriels représentant le mieux l'ensemble des points du nuage.

Procédure de résolution :

Le principe de la procédure de résolution va être de trouver successivement un premier facteur (ou axe factoriel) résumant le mieux l'information contenue dans la matrice initiale, puis un second, indépendant du premier, résumant le mieux l'information résiduelle, et ainsi de suite (l'expression de la quantité d'information retenue pour cette méthode est la variance totale).

Il a été démontré que :

- les axes factoriels passent par le centre de gravité du nuage des points formé par les observations ;
- les axes factoriels sont des vecteurs propres de la matrice de variance-covariance

- la valeur propre associée à un axe factoriel (repéré par un vecteur propre unitaire) mesure la variance de cet axe ;
- la première composante principale est donc le vecteur propre associé à la plus grande valeur propre ; la seconde est associée à la valeur propre suivante, et ainsi de suite ;
- on obtient ainsi p axes factoriels (p étant le nombre de variables) ; la somme des valeurs propres associées à cet axe est égale à la variance totale (trace de la matrice de variance-covariance). L'opération peut donc être vue comme un changement d'axes remplaçant un système d'axes quelconque (défini par les variables initiales) par un autre ayant deux propriétés majeures :
 - o les axes sont orthogonaux
 - o la variance totale du nuage de points est concentrée sur les premiers axes. C'est cette propriété de concentration de la variance qui va permettre de réduire la dimensionnalité du problème étudié en sélectionnant une partie seulement des axes identifiés par l'analyse.

Nombre d'axes factoriels à retenir :

Nous l'avons déjà mentionné, l'analyse factorielle cherche à réduire un nombre important d'informations à quelques grandes dimensions.

La procédure de résolution permet d'identifier les axes factoriels et de calculer la variance qui leur est associée. Inévitablement, il convient de se poser combien d'axes faut-il retenir afin de tenir compte du maximum de variabilité possible tout en diminuant le nombre de dimensions du système.

Plusieurs méthodes sont possibles pour déterminer du nombre d'axes à retenir.

La plus simple est la méthode de restitution minimum qui requiert de la fixation d'un seuil de restitution minimum correspondant au pourcentage minimum de variance que l'on souhaite restituer. On retiendra alors le nombre d'axes adéquats.

Il est également possible de déterminer le nombre de composantes sur base de l'information restituée par chaque facteur et par l'examen des valeurs propres.

7. Le test d'hypothèse

Les statistiques permettent de tester des hypothèses afin d'établir des relations entre plusieurs distributions.

Habituellement, on distingue deux types d'hypothèses : l'hypothèse nulle et l'hypothèse alternative.

L'hypothèse nulle et sa formulation

Il s'agit de définir précisément l'hypothèse qui sera acceptée ou rejetée, selon le résultat du test. L'hypothèse testée est appelée hypothèse nulle, elle est notée H_0 . Généralement, les principaux tests font en sorte de rejeter l'hypothèse nulle. Si on souhaite tester si deux distributions sont caractérisées par des variances relativement identiques (homoscédasticité – testé par un test de Fisher), on postulera qu'elles le sont.

L'hypothèse alternative

L'inverse de l'hypothèse nulle est l'hypothèse alternative (notée H_1). Celle-ci est déclarée comme vraie lorsque l'hypothèse nulle a été rejetée.

Le seuil de signification

Les hypothèses sont la plupart du temps testées sur base de données collectées ne représentant qu'une partie de l'ensemble des éléments de la population.

Le seuil de signification d'un test est fixé en termes de probabilité : il correspond au pourcentage de chances de rejeter l'hypothèse nulle, alors que celle-ci était vérifiée. Le seuil de signification est noté α ($0 < \alpha < 1$) et est lié au niveau de risque accepté. Son complément ($1-\alpha$) est appelé seuil de confiance et correspond à la proportion de cas où on acceptera l'hypothèse nulle à juste titre.

Selon les résultats d'un test statistique et selon le seuil de signification choisi, différentes erreurs peuvent apparaître quant à la conclusion du test.

On définit l'erreur de type I, qui correspond au rejet d'une hypothèse alors que celle-ci est vraie. Elle est notée α ; $\alpha = P(\text{Rejeter } H_0 \mid H_0 \text{ vrai})$

L'erreur de type II est liée au fait d'accepter une hypothèse qui serait en réalité fausse. Elle est notée β ; $\beta = P(\text{Accepter } H_0 \mid H_0 \text{ fausse})$
 $P(\text{Accepter } H_0 \mid H_1 \text{ vraie})$.

Le test statistique

Les hypothèses H_0 , H_1 et le seuil de signification étant définis, on construit un test statistique critère (appelé aussi critère) correspondant à la caractéristique de l'échantillon – $T=T(X_1, \dots, X_n)$.

On suppose ensuite que H_0 est vraie et on étudie la distribution de ce critère sous H_0 . On suppose alors que $T=T_0$.

Habituellement on utilise l'une des quatre distributions classiques qui ont été largement tabulées et donc parfaitement connues : Normale, t de student, Chi-carré, F de Snedecor.

Si l'hypothèse nulle H_0 est vraie, la distribution de T est parfaitement connue et il est possible d'y localiser la valeur observée T_0 .

Le seuil de décision

On définit une p-valeur qui correspond à une probabilité de dépassement. Cette p-valeur correspond à la probabilité de trouver un résultat T plus défavorable à l'hypothèse nulle H_0 que le résultat obtenu T_0 (en supposant que H_0 est vrai).

Soit, lorsque T suit la loi Chi-carré ou F de Snedecor :

$$p = P [T > T_0 \mid H_0]$$

Lorsque T suit la loi normale ou t de student :

$$p = 2P [T > |T_0|]$$

8. Références

[ACI86] F. Acito, R.D. Anderson , *Journal of Marketing Research*, **1986**, 23, 111-118.

« Etudes et recherches en marketing – fondements, méthodes » Y. Evrard, B. Pras, E. Roux, J.-M. Choffray, A.-F. Dussaix, **1993**, *Nathan* – Paris.

« Multivariate Calibration » H. Martens, T. Naes, **1989**, *Wiley* - Chichester.

« Applied Linear Statistical Models 4th edition » Neter, Kutner, Nachtsheim, Wasserman ; *WCB/McGraw* - Hull.