

50376

N° d'ordre 433

1974

31

50376

1974

31

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET DES TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE SPECIALITÉ

par

Richard



ETUDE MECANIQUE ET STRUCTURALE

DU FLUAGE D'ECHANTILLONS MONOCRISTALLINS

DE SPINELLE (Al_2O_3) 1,8 MgO

*

Soutenu le 15 janvier 1974 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

M. DOUKHAN	Président
M. ESCAIG	Rapporteur
M. GRILHE	Membre invité
M. HAGENMULLER	Membre invité

PROFESSEURS TITULAIRES (suite)

M. TRIDOT Gabriel	Chimie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie Animale
M. WERTHEIMER Raymond	Physique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M. DELHAYE Michel	Chimie
M. DERCOURT Jean-Michel	Sciences de la Terre
M. LEBRUN André	Electronique (Lille)
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
M. LINDER Robert	Botanique
M. LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M. SCHILTZ René	Physique

PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BILLARD Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Botanique
M. BOILLET Pierre	Physique
M. BONNOT Ernest	Biologie
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. CAPURON Alfred	Chimie Minérale
M. DEPREZ Gilbert	I.U.T. Lille
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Biologie
M. LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie
M. LACOSTE Louis	Biologie
M. LANDAIS Jean	Chimie
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LOUCHEUX Claude	Chimie
M. MAES Serge	Physique
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. PANET Marius	I.E.E.A.
M. SALMER Georges	I.E.E.A.
M. SEQUIER Guy	I.U.T. Béthune

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions)

M. ADAM Michel	Economie Politique
M. ANDRE Charles	Sciences Economiques
M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M. ANTOINE Philippe	Mathématiques
M. AUBIN Thierry	Mathématiques
M. BART André	Biologie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M. BOSCOQ Denis	Mathématiques
M. BREZINSKI Claude	I.E.E.A.
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M. CARREZ Christian	I.E.E.A.
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COQUERY Jean-Louis	Biologie
M. COULON Jean	I.E.E.A.
Mlle DACCHARI Monique	Géographie et Aménagement Spatial
M. DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M. DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M. DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M. DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M. DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M. DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M. DUEE Gérard	Sciences de la Terre
M. DYMENT Arthur	Mathématiques
M. ESCAIG Bertrand	Physique
Mme EVRARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M. FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M. FOURNET Bernard	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie
M. GOBLOT Rémi	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M. GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M. HECTOR Joseph	S.E.N. Orlais
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	I.E.E.A.
M. JOURNAL Gérard	Sciences Appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. KREMBEE Jean	Chimie
M. LAURENT François	Automatique
Mlle LEGRAND Denise	Mathématiques
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	Electronique (Lille)
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M. MAMIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T. Lille)
Mme MAILLET Monique	Sciences Economiques et Sociales
M. MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M. MOTZKIN Joseph	Mathématiques
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M. PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M. PARSY Fernand	Mathématiques
M. PECQUE Marcel	Chimie (Béthune)
M. PERROT Pierre	Chimie

MAITRES DE CONFERENCES (et chargés de fonctions) suite

M. PERTUZON Emile	Biologie
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M. RACZY Ladislas	Physique
M. ROGALSKI Marc	Mathématiques
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M. ROY Jean-Claude	Biologie
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie et Aménagement Spatial
M. SIMON Michel	Psychologie
M. SLIWA Henri	Chimie
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie
Mle SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M. THERY Pierre	Calais
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M. VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M. VILETTE Michel	Génie Mécanique (Béthune)
M. WERNER Georges	Informatique (I.U.T. Lille)
M. WATERLOT Michel	Géologie
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mes Parents,

A ma Femme.

R E M E R C I E M E N T S

— · — · — · — · — · — · — · — · — · —

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Technique de Lille, dans le laboratoire de Physique des Défauts de l'état solide, équipe associée au C.N.R.S. n° 374, sous la direction de Monsieur le Professeur ESCAIG à qui je tiens à exprimer toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur DOUKHAN qui a bien voulu accepter la présidence du Jury.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur le Professeur GRILHE et Monsieur le Professeur HAGENMULLER qui m'ont fait l'honneur de se joindre au Jury pour juger ce travail.

Je remercie le C.N.R.S. qui a financé ce travail dans le cadre de l'Action Thématique Programmée " Propriétés Mécaniques des Solides".

Je remercie tous les membres du laboratoire dont l'amitié m'a aidé à mener à bien ce travail, en particulier Mademoiselle COULON et Monsieur FARVACQUE qui m'ont initié à la technique de Berg-Barrett.

Je remercie Monsieur HURM qui a mis à ma disposition son matériel pour les essais effectués à 1500°C et au dessus.

Je ne saurais oublier Madame LECROART qui s'est chargée de la tâche bien ingrate de la frappe du manuscrit, Monsieur RAFFAUT qui s'est chargé des croquis et l'équipe de la Polycopie qui a assuré l'impression de ce mémoire.

— · — · — · — · — · — · — · — · — · —

S O M M A I R E

INTRODUCTION

CHAPITRE - I - : GENERALITES

- I-1: CRISTALLOGRAPHIE
- I-2: DISLOCATIONS DANS LE SPINELLE
- I-3: PROPRIETES PLASTIQUES
- I-4: FLUAGE DE HAUTE TEMPERATURE.

CHAPITRE - II - : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

- II-1: MATERIAU
- II-2: PREPARATION DES ECHANTILLONS DE FLUAGE
- II-3: MACHINE DE FLUAGE
- II-4: OBSERVATION DE LA SOUS-STRUCTURE DE FLUAGE:
TECHNIQUE DE BERG-BARRETT.
 - II-4-1: *Origine des contrastes*
 - 1) *Contraste d'extinction*
 - 2) *Contraste de rotation*
 - II-4-2: *Dispositif de Berg-Barrett*
 - II-4-3: *Choix des plans réflecteurs*
 - II-4-4: *Préparation des surfaces à topographier*

CHAPITRE - III - : RESULTATS EXPERIMENTAUX

- III-1-: EQUATION DE FLUAGE
 - III-1-1: *Courbes de fluage*
 - III-1-2: *Energie d'activation*
 - III-1-3: *Dépendance en contrainte*
 - III-1-4: *Equation de fluage*
- III-2-: OBSERVATION DE LA SOUS STRUCTURE
 - III-2-1: *Mode de déformation*
 - III-2-2: *Evolution de la sous structure*
 - III-2-2-1: *Faible déformation fluage transitoire*
 - III-2-2-2: *Etablissement de la structure cellulaire à l'état stationnaire*
 - III-2-2-3: *Structure des parois cellulaires.*
 - III-2-3: *Comparaison avec la microscopie électronique*
- III-3: REMARQUES.

CHAPITRE - IV - : DISCUSSION

IV-1: MECANISME DE FLUAGE

IV-2: INTERPRETATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

CONCLUSION

ANNEXE 1: CALCUL DU MODULE DE CISAILLEMENT μ

ANNEXE 2:

ANNEXE 3: DIFFUSION DANS LE SPINELLE

BIBLIOGRAPHIE.



INTRODUCTION



La déformation plastique et les propriétés mécaniques des cristaux possédant la structure spinelle ont été peu étudiées jusqu'à présent bien que ces matériaux soient d'une grande importance technologique dans le domaine des céramiques à hautes performances.

D'autre part le spinelle $MgO (Al_2O_3)_n$ offre un exemple unique de toute une série de solutions solides où la stoechiométrie n peut varier de 1 à 5. Ce système permet donc d'étudier l'influence des différents contenus en lacunes de constitution, existant dans des spinelles de stoechiométries différentes, sur le mécanisme de déformation plastique.

En particulier trois aspects des propriétés mécaniques peuvent être influencés:

- (I) passage d'un plan de glissement $\{111\}$ pour $n = 1$ à un plan $\{110\}$ pour $n = 2$ (1)
- (II) possibilité d'un frottement de Peierls pour des températures inférieures à $0,5 T_f$ (synchro Shear) (2)
- (III) modification du processus de montée des dislocations par la nature du complexe qui diffuse, et de l'énergie de montée par diffusion thermique pour des températures supérieures à $0,5 T_f$.

Pour élucider en partie ces trois points, nous avons entrepris l'étude des propriétés de fluage de monocristaux de spinelle de différentes stoechiométries.

Nous avons commencé ce travail par l'étude des cristaux de stoechiométrie $n = 1,8$ qui se déforment à plus basse température que les cristaux $Mg Al_2O_4$. Les essais sont effectués entre $1300^\circ C$ et $1550^\circ C$ ($0,65 T_f - 0,76 T_f$). Les contraintes varient de 6 kg/mm^2 à 10 kg/mm^2 .

Nous en déduisons la loi de fluage.

Parallèlement, l'évolution de la sous structure de dislocation à l'échelle de l'échantillon est suivie par topographie X de Berg-Barrett.

Nos résultats sont compatibles avec un fluage de glissement contrôlé par la montée des dislocations.

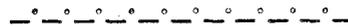
Nous rappelons dans le premier chapitre la cristallographie et les propriétés des dislocations dans la structure spinelle, ainsi que quelques éléments du fluage à haute température.

Les techniques expérimentales de préparation, de déformation et d'observation des échantillons sont décrites au chapitre II.

Enfin, les résultats expérimentaux sont présentés au chapitre III et discutés au chapitre IV.

—•••••—

CHAPITRE - I - : G E N E R A L I T E S



I - 1 - : CRISTALLOGRAPHIE.

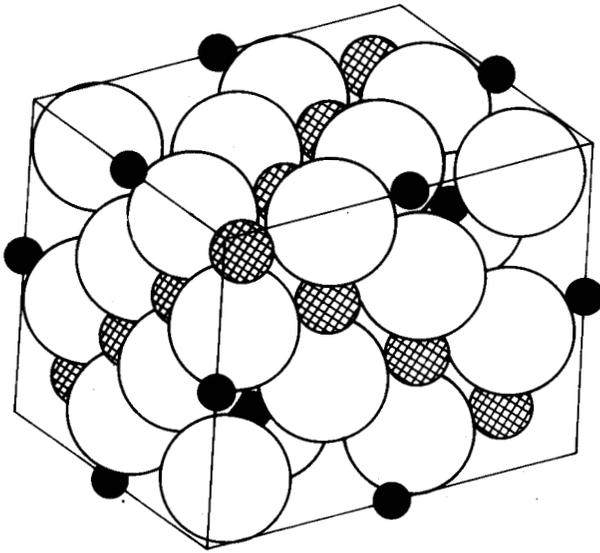
Le spinelle $Mg Al_2O_4$ appartient au groupe spatial $Fd 3m$. Comme dans la plupart des structures d'oxyde, les ions oxygène sont beaucoup plus volumineux que les ions métalliques. Ainsi la structure "idéale" peut être représentée par un réseau cubique à faces centrées, légèrement déformé, d'ions oxygène, dans lequel une moitié des sites octaédriques est occupée par les ions aluminium et un huitième des sites tétraédriques par les ions magnésium [Fig. 1]. Sur la projection du réseau faite parallèlement aux plans $\{111\}$ on remarque qu'entre les plans compacts d'oxygène il y a alternance de deux types de couches:

- (1) des couches où seuls les ions aluminium sont présent ils occupent alors les trois quarts des sites octaédriques. La fig. 2a en montre l'arrangement en hexagones et en triangles. Cette structure a été appelée couche Kagomé par Iida (3).
- (2) des couches " mixtes " comprenant à la fois des cations Mg^{2+} tétraédriques et des cations Al^{3+} octaédriques (fig. 2b). Dans ces couches, les ions magnésium se placent dans les sites tétraédriques situés immédiatement au-dessus et au dessous des sites octaédriques laissés vacants au centre des hexagones de la couche Kagomé.

Nous avons également représenté les polyèdres de Pauling des différents ions [fig. 3]. Pour chacun de ceux-ci l'on peut vérifier que la somme des valences électrostatiques des ions périphériques est égale, au signe près, à la valence de l'ion central, assurant ainsi une stabilité maximum au cristal.

Puisque l'occupation des sites octaédriques et tétraédriques est incomplète, le paramètre de la maille élémentaire, formée de 8 $[Mg Al_2O_4]$, est déterminé par le sous réseau des cations et varie selon la stoechiométrie [fig.4].

Celle-ci, égale au rapport Al_2O_3/MgO , atteint 5/1 à $1900^\circ C$ [fig. 5], délimitant ainsi toute une série de solutions solides qui peuvent être retenues à l'ambiante sous forme métastable par trempe; ce qui est le cas de nos monocristaux obtenus par le procédé de Verneuil (4). Nous avons indiqué sur le diagramme de phase la gamme de températures étudiées pour notre stoechiométrie.



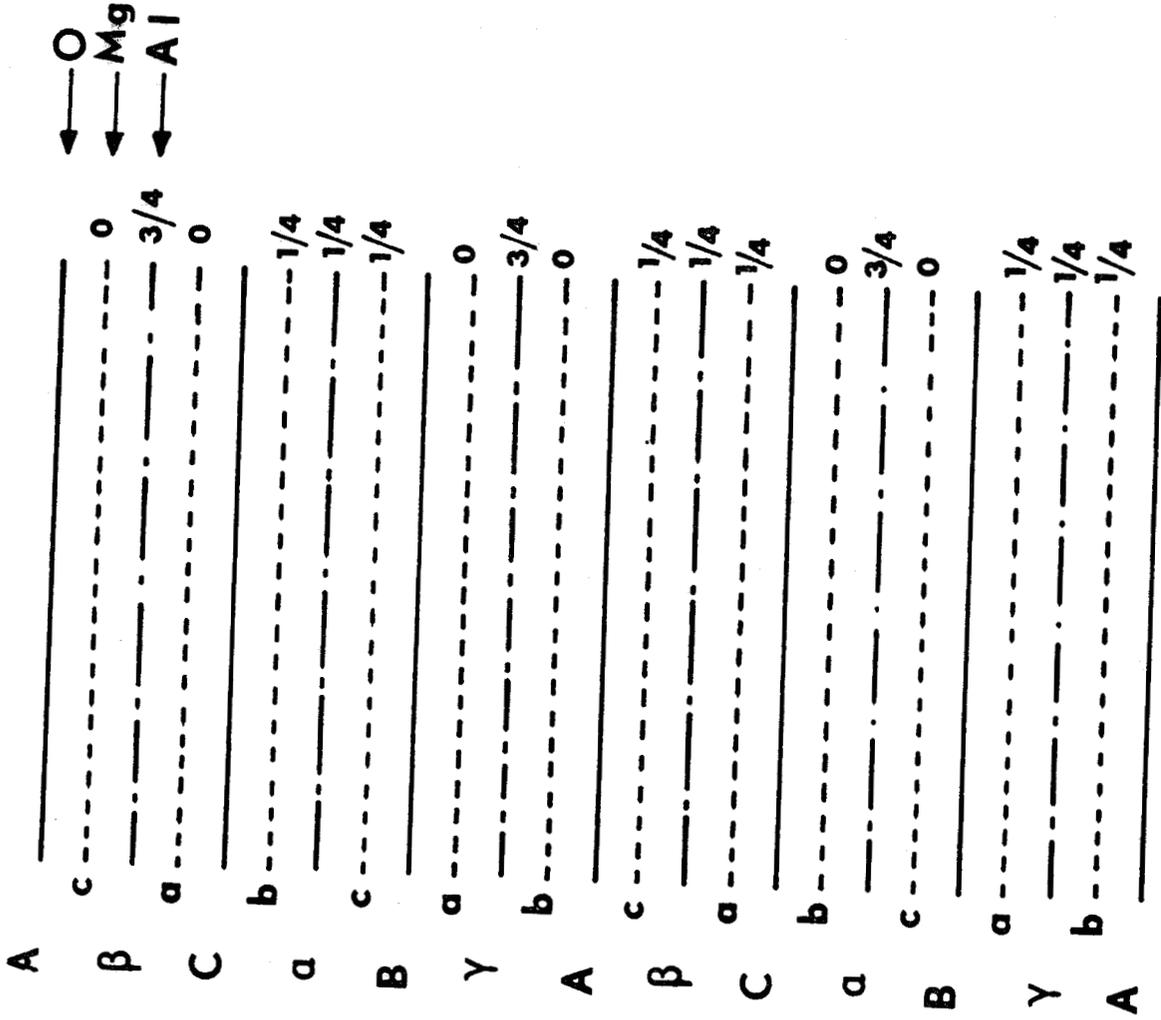
Maille élémentaire de spinelle contenant



Les sphères blanches représentent les ions

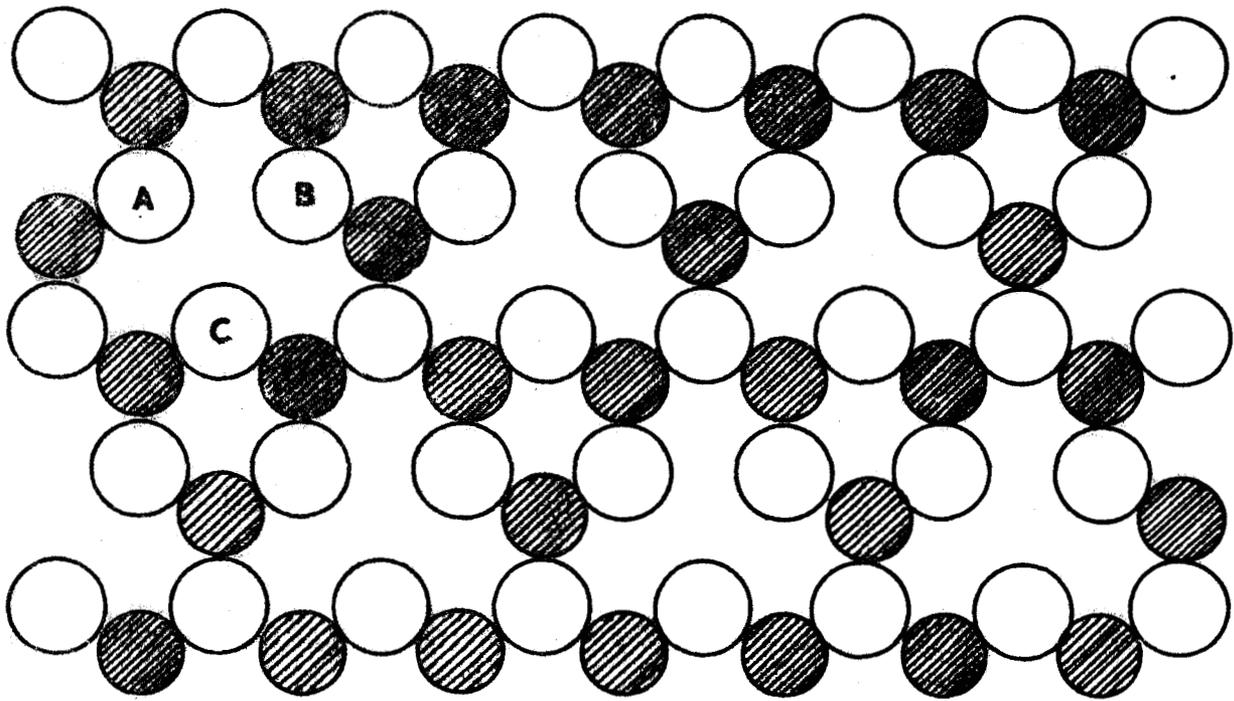
O^{2-} , les noires les ions Mg^{2+} et les hachurées

les ions Al^{3+}

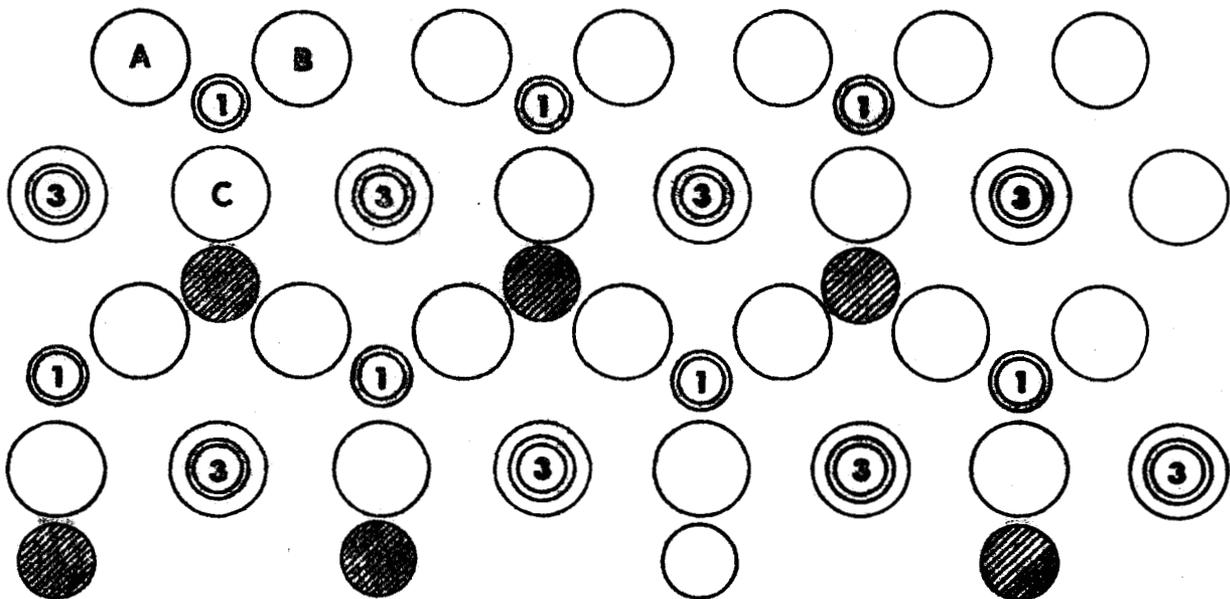


Projection du réseau parallèlement aux plans { 111 }
 et occupation des sites cationiques.

FIGURE - 1 -



a)



b)



Figure 2 : a) couche kagomé
b) couche mixte



Par mesure de simplicité nous n'avons représenté que le plan d'oxygène compris entre les deux couches cationiques. L'unité de hauteur est le quart de la distance entre 2 plans voisins d'oxygène.

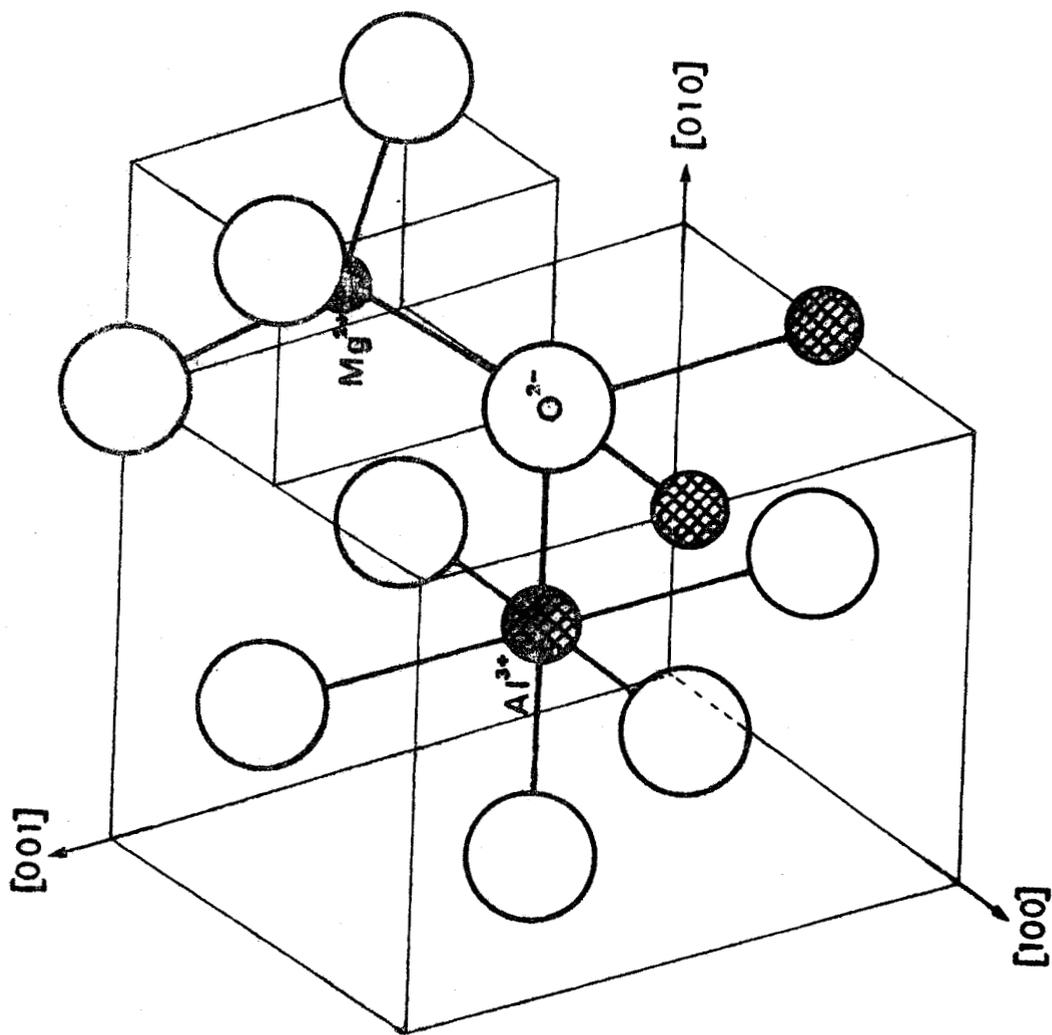


Figure 3



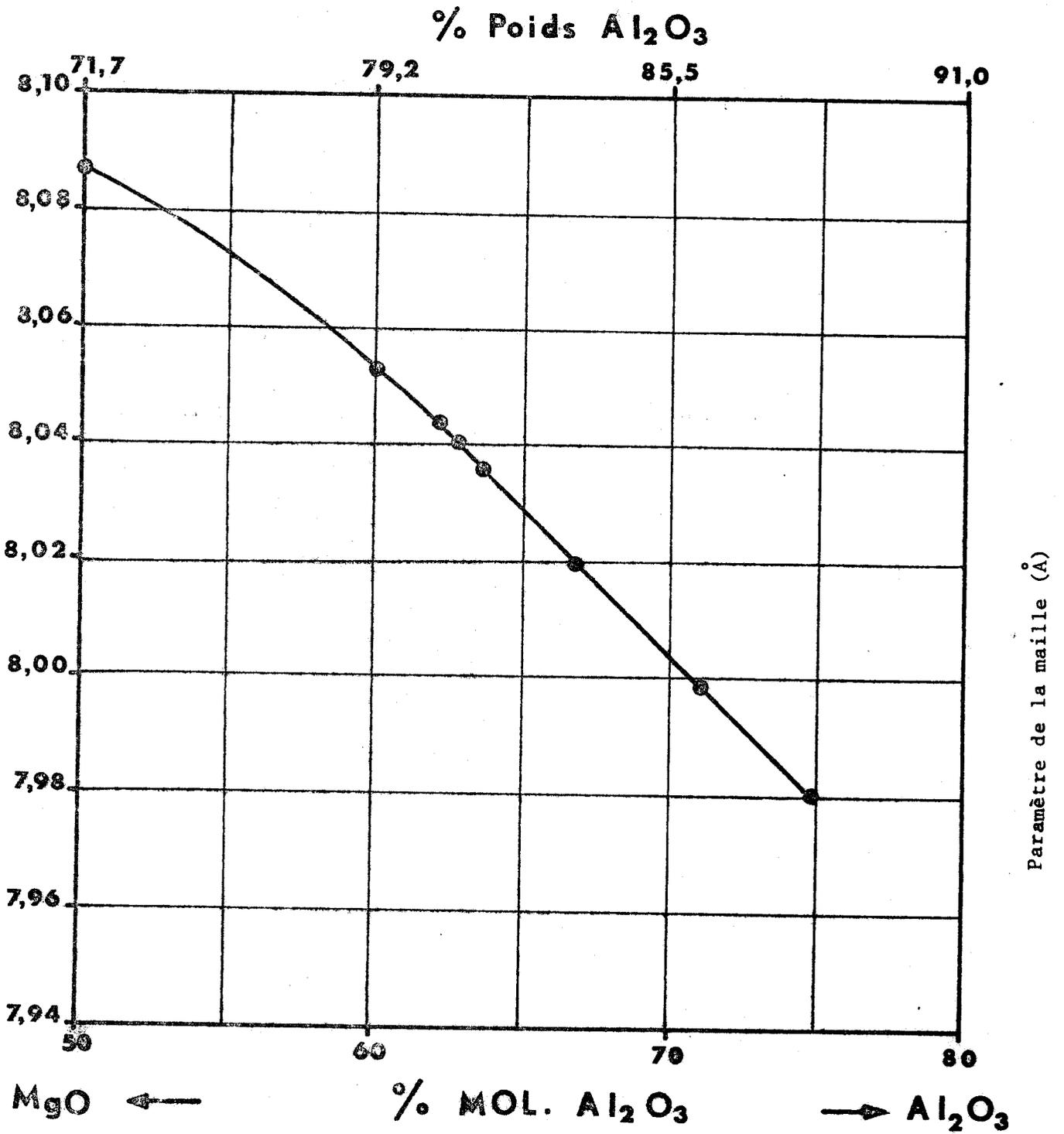


Figure 4 : Paramètre de la maille élémentaire du spinelle dans le système MgO - Al₂O₃ [d'après Wang (5)]



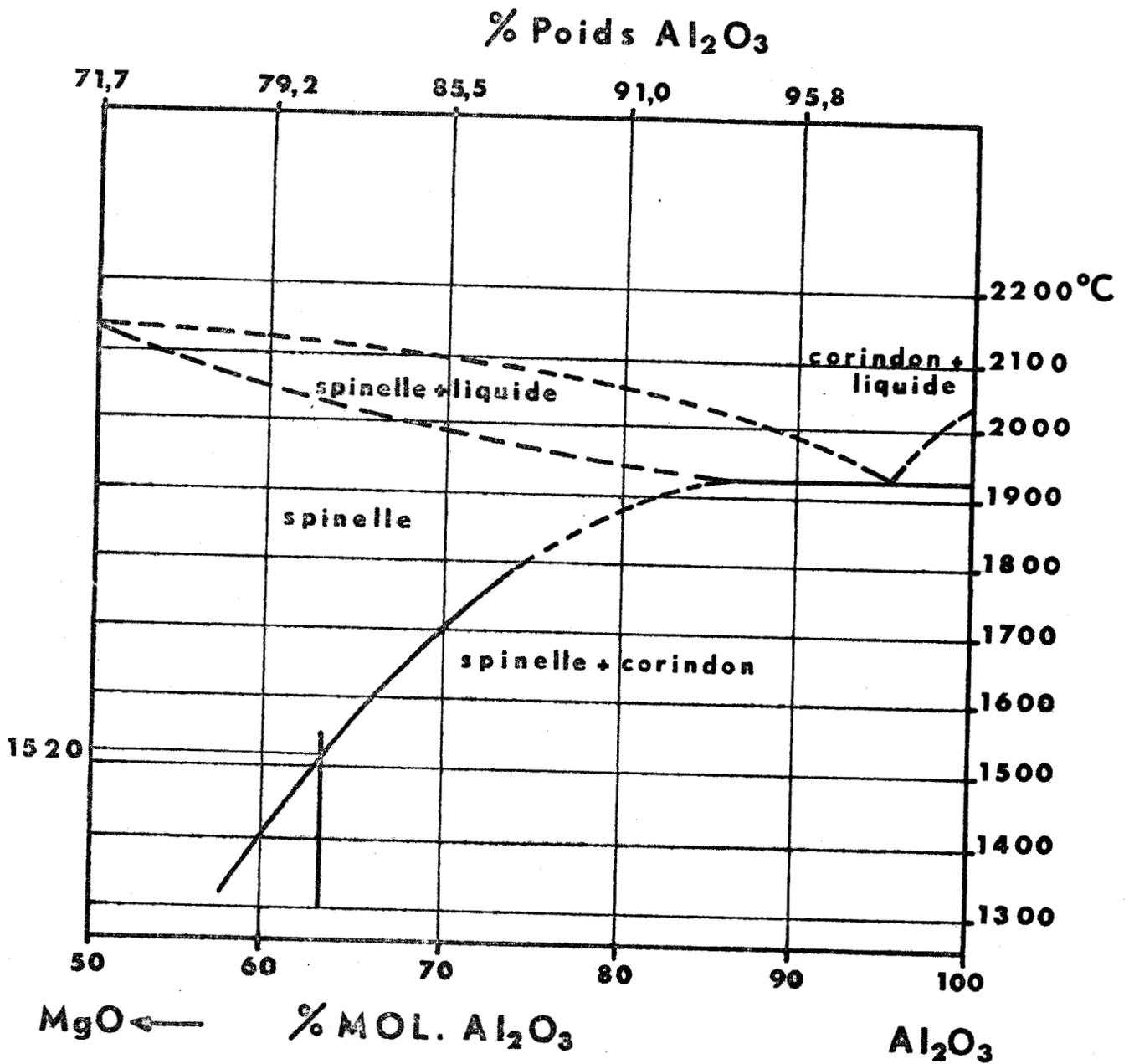


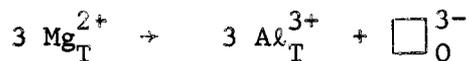
Figure 5 : Diagramme de Phase du système MgO - Al₂O₃



La stabilité structurale de ces solutions solides est assez bonne et la précipitation d'alumine est pratiquement insignifiante pour des échantillons de stœchiométrie $n = 1,5$ chauffés pendant 24 heures à 1500°C (5). Quand elle se produit, elle apparaît sous forme lamellaire, d'abord en phase γ (c.f.c) qui semble se transformer à la longue, en phase α (h.c) (6).

Du point de vue cristallographique, les spinelles synthétiques présentent de nombreux défauts. Brun et al (7) ont montré, à l'aide de mesures de résonance paramagnétique nucléaire de Al^{27} , que dans les spinelles synthétiques stœchiométriques, les ions magnésium et aluminium sont désordonnés dans les sites octaédriques et tétraédriques. De même si on chauffe des spinelles naturels ordonnés au-dessus de 800°C , les cations se désordonnent et ne se réarrangent pas lors du refroidissement.

Pour les spinelles sursaturés en alumine, Saafeld et Jagodzinski (8) ont déterminé par diffraction des rayons X, que les lacunes cationiques supplémentaires apparaissent presque exclusivement sur les sites octaédriques. On peut alors écrire la solution d'un excès en alumine de la manière suivante (9):



où 3Mg^{2+} en position tétraédrique sont remplacées par 2Al^{3+} , un ion aluminium du réseau sautant de son site octaédrique dans le site tétraédrique resté libre, créant ainsi une lacune octaédrique trois fois négative. Il semble (9) que ces lacunes se groupent par paires suivant les directions $\langle 110 \rangle$

I - 2 - : DISLOCATIONS DANS LE SPINELLE

Le spinelle appartenant à la structure cubique à faces centrées, le vecteur de Burgers d'une dislocation parfaite est égal à la plus petite translation du réseau dans une direction $\langle 110 \rangle$ soit:

$$\vec{b} = a/2 \langle 110 \rangle$$

Ces dislocations parfaites ne devraient pas être stables. L'énergie gagnée par dissociation d'une longueur b de dislocation est proportionnelle au produit μb^3 où μ est le module de cisaillement. Ici les valeurs élevées de μ , $\mu = 1,2 \cdot 10^{12}$ cgs (cf. annexe 1) et de b , $b = 5,7 \text{ \AA}$ conduisent à $\mu b^3 = 135 \text{ eV}$, valeur 27 fois plus élevée que dans les métaux usuels, ce qui suggère fortement la dissociation des dislocations parfaites.

Celle-ci peut être de deux types

(I) en deux partielles

$$\frac{1}{2} \langle 110 \rangle \rightarrow \frac{1}{4} \langle 110 \rangle + \frac{1}{4} \langle 110 \rangle$$

$\frac{1}{4} \langle 110 \rangle$ est une translation du sous réseau anionique, la faute d'empilement résultant de cette dissociation n'a donc lieu que dans le sous réseau cationique. Cette dissociation peut se produire par glissement aussi bien dans les plans $\{110\}$ que dans les plans $\{111\}$.

(2) en quatre partielles de vecteurs de Burgers

$$a/12 \langle 112 \rangle \quad [\text{fig. 6a.}]$$

En effet si le plan de glissement est un plan $\{111\}$ chacune des deux partielles précédentes peut de nouveau se dissocier en deux autres partielles de vecteur de Burgers $a/12 \langle 112 \rangle$.

Cette dissociation en quatre partielles est le principal argument d'Hornstra (2) pour affirmer que les dislocations doivent glisser dans les plans $\{111\}$, par analogie avec le glissement basal du corindon.

Le glissement de ces dislocations partielles sur les plans $\langle 111 \rangle$ introduit un type de déplacement ionique déjà décrit par Kronberg (10) pour le corindon sous le nom " Synchro Shear". [fig. 6b]. Quand deux plans voisins d'oxygène glissent l'un sur l'autre, les cations octaédriques pris entre les deux doivent se déplacer différemment des oxygènes, par une succession de glissements à $\pm 60^\circ$ de celui des oxygènes. En effet la position F nécessiterait un déplacement dans le sens opposé au mouvement des ions oxygène et G, le passage au-dessus de l'ion C. On obtiendrait des résultats analogues en considérant un plan intermédiaire contenant les deux sortes de cations.

Si le glissement sur les plans $\{111\}$ a été expérimentalement vérifié pour les cristaux stoechiométriques (1).(II) il n'a jamais été observé de dissociation en quatre partielles. Lewis (6) (11) a observé uniquement des dissociations en deux partielles de vecteurs de Burgers $\vec{b} = a/4 \langle 110 \rangle$ suggérant que l'énergie d'une faute d'empilement à la fois dans les deux sous réseaux doit être beaucoup plus importante que celle d'une simple faute d'empilement cationique.

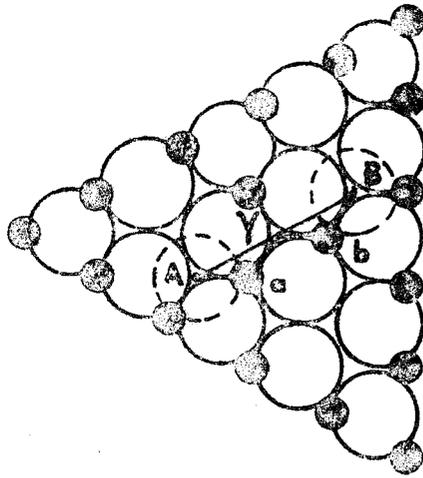
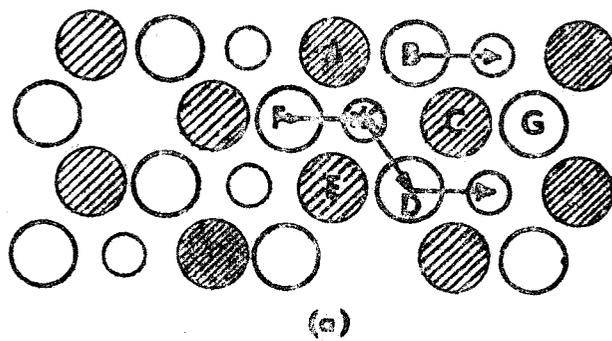
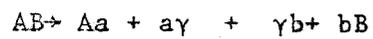


Figure 6 a : Dissociation d'une dislocation



-  Oxygène plan sup.
-  Oxygène plan inf.
-  Aluminium plan med.

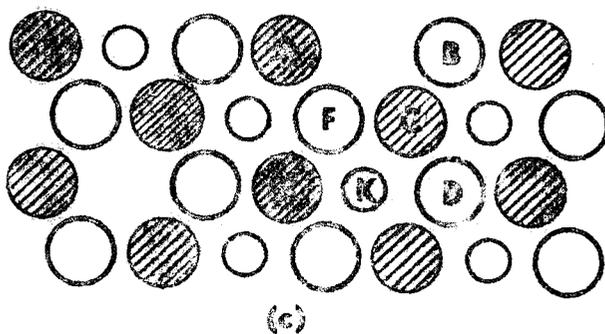
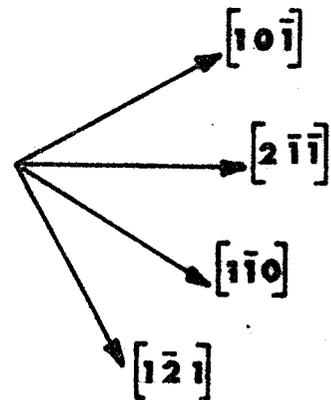
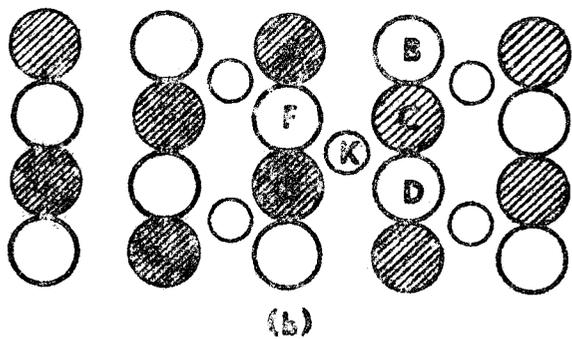


Figure 6b: Synchro-shear: (avec cations octaédriques)

(a) état initial; (b) intermédiaire; (c) final



Quant aux cristaux non stœchiométriques la situation n'est pas très claire. S'il est admis pour $n=2$ un plan de glissement du type $\{110\}$ la dissociation des dislocations en deux partielles est discutée. Contrairement à Lewis, il n'a jamais été observé dans nos échantillons de dislocations largement dissociées (12). Dans le cas le plus favorable la largeur observée est de l'ordre de 100 Å.

I - 3 : PROPRIETES PLASTIQUES

Les diverses études de plasticité effectuées jusqu'à présent se sont surtout attachées soit à l'analyse des systèmes de glissement (1), soit à l'observation des défauts introduits par la déformation (6) (11).

Selon Radford et Newey les cristaux non stœchiométriques peuvent être déformés plastiquement à partir de 1280°C pour $n = 2/1$ et 1250°C pour $n = 3/1$. Les limites élastiques sont alors respectivement de 65 kg/mm² et 40 kg/mm² pour une vitesse de déformation de 10^{-4} sec⁻¹. Par contre les cristaux stœchiométriques sont encore fragiles à 1550°C. Ceci est confirmé par Lewis (11). Il faut cependant noter que les cristaux stœchiométriques utilisés par ces auteurs ont été élaborés selon une méthode de flux qui donne une faible densité de dislocations ($\rho < 10^2$ cm⁻²) et un taux d'impuretés en fer et plomb élevé (~ 1000 ppm). Les cristaux non stœchiométriques sont obtenus par la méthode de Verneuil. Il est difficile de comparer dans ces conditions les différents résultats.

Mac Brayer (13) a déformé à vitesse constante des spinelles de stœchiométrie $n = 3/1$ suivant les trois directions $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ entre 1550°C et 1850°C dans le vide. Aux plus basses vitesses et aux plus hautes températures de travail le taux de durcissement est pratiquement nul.

Il calcule des énergies d'activation apparentes Q selon un modèle mathématique assez discutable:

$$\tau_c = a \dot{\gamma}^{m+1} \exp \frac{c}{RT}$$

où τ_c est la limite élastique, $\dot{\gamma}$ la vitesse de déformation, T la température absolue, a , m , c des constantes empiriques.

Les valeurs de Q observées varient entre 100 et 200 kcal/mole suivant la contrainte (cf annexe 2)

La méthode de détermination de Q , qui nécessite normalement de travailler à contrainte et sous structure de dislocation constantes, n'est pas explicitée clairement et il s'avère difficile de faire des comparaisons avec nos résultats.

Les valeurs des limites élastiques qu'il obtient sont tabulées dans l'annexe 2.

I - 4 : FLUAGE DE HAUTE TEMPERATURE

Le fluage, déformation continue produite sous contrainte constante, est un processus activé thermiquement. Plutôt que d'exposer différents modèles de fluage, il nous a paru plus intéressant de rappeler un certain nombre de points significatifs communs au fluage haute température de tous les solides (14).

- (I) Les énergies d'activation sont le plus souvent voisines d'une énergie d'activation d'autodiffusion
- (II) le fluage permanent à vitesse constante est précédé d'un stade transitoire.
- (III) au cours de ce stade transitoire s'établit, par montée de dislocations, une sous structure stable de sous grains, séparés par des parois de dislocations, qui ne varie pratiquement plus au cours du fluage permanent.
- (IV) la taille des cellules est pratiquement indépendante de la température mais varie avec la contrainte.
- (V) La vitesse de fluage à l'état permanent augmente rapidement avec la contrainte .

.....

CHAPITRE - II - : T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S



Le fluage des monocristaux de spinelle et l'observation de la sous structure de dislocation développée pendant le fluage nécessite la mise au point de différents matériels et techniques:

- Préparation des échantillons
- Machine de fluage
- Techniques d'observation des dislocations.

Nous examinons ci-dessous ces différents points.

II - 1 - MATERIAU

Les monocristaux de spinelle que nous utilisons sont fabriqués selon la méthode de Verneuil (4) par Cristal- Tec (LETI, CEN, Grenoble). Le rapport $Al_2 O_3/MgO$ déterminé par mesure du paramètre de la maille est égal à 1,8. Le magnésium dosé par spectroscopie d'absorption correspond à la même valeur. La densité de dislocations de croissance mesurée par topographies par rayons X est de l'ordre de 10^3 à 10^4 cm^{-2} . Celles-ci sont en général regroupées en sous joints.

Un dosage des impuretés par spectroscopie d'émission révèle que celles-ci ne se trouvent dans les cristaux qu'à l'état de traces (quelques ppm). Ce sont Fe, Si, Mu, Cu et B. Il n'a malheureusement pas été possible d'en déterminer la teneur exacte.

II - 2 - : PREPARATION DES ECHANTILLONS DE FLUAGE

Les éprouvettes de fluage sont des prismes à base carrée de dimensions approximatives $2 \times 2 \times 6$ mm^3 . Elles sont taillées, après orientation par diagramme de Laue en retour, au moyen d'une scie à abrasif. Celui-ci du carbure de bore, est véhiculé sur l'échantillon à l'aide d'un fil continu, en acier inoxydable, se déplaçant à grande vitesse.

L'axe de compression est parallèle à $[001]$ à mieux de 2° . Les faces sont des plans $\{100\}$. Celles-ci après découpe, sont successivement polies au carborandum (grain 600) puis à la pâte diamant (15μ , 6μ , 1μ). On obtient alors des éprouvettes optiquement transparentes.

II - 3 - : MACHINE DE FLUAGE

La nécessité de travailler sous air, pour éviter l'évaporation de la magnésie(13), nous a contraint à employer des matériaux céramiques, telle l'alumine, pour les pièces du montage qui se trouvent dans le four.

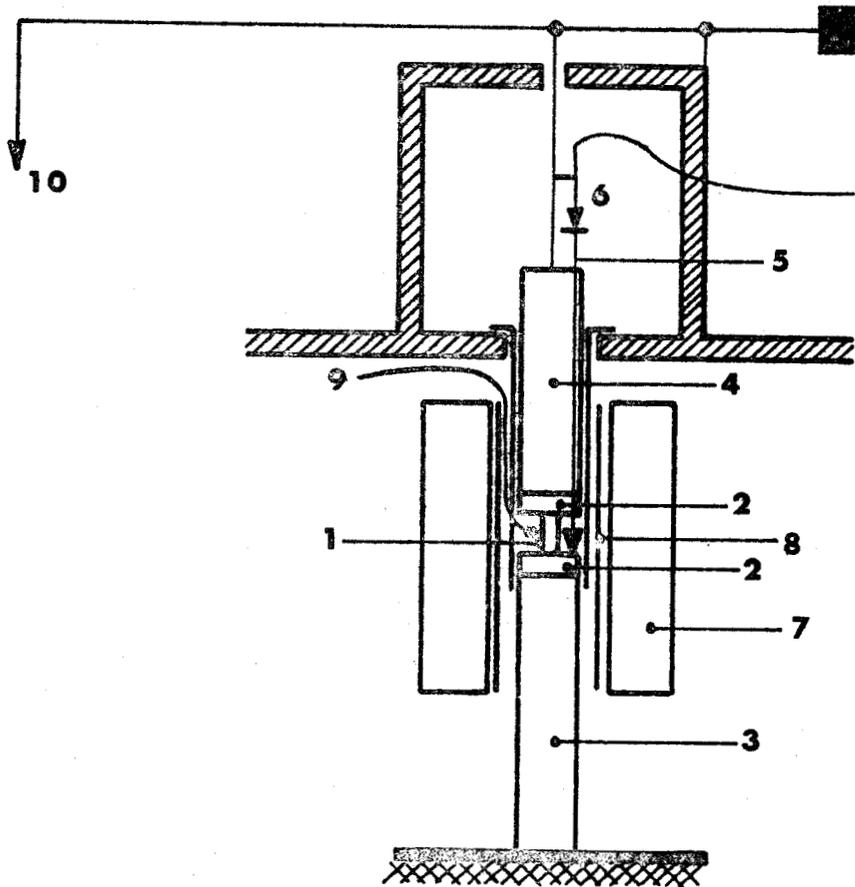
L'échantillon est comprimé entre deux pistons en alumine frittée [fig. 7]. Pour éviter toute indentation des tiges de compression, on intervale entre les extrémités de celles-ci et l'éprouvette, des pastilles monocristallines en alumine, dont les faces sont perpendiculaires à l'axe \vec{c} . On sait en effet que les monocristaux d'alumine se déforment principalement par glissement basal. Nous avons pu ainsi éliminer toute déformation parasite due à l'indentation.

Enfin, pour éviter une réaction de diffusion entre l'échantillon et les pastilles, nous avons pris la précaution de recouvrir les faces en contact d'une mince couche de platine de 10 μ m d'épaisseur.

La déformation de l'éprouvette est mesurée par l'intermédiaire d'un capteur de déplacement. (capteur inductif TESA sensible au micron). Celui-ci enregistre le déplacement relatif de la tige poussoir supérieure par rapport à une tige de rappel en saphir, reposant sur le piston inférieur. Ceci nous permet d'éliminer la dilatation thermique des tiges et leur variation de longueur pendant la faible dérive thermique du four.

La charge est appliquée sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un bras de levier.

Les échantillons sont déformés à l'intérieur d'un four tubulaire dont l'élément chauffant est en carbure de silicium. La régulation, à bande proportionnelle, nous assure pendant un essai une température constante à $\pm 4^\circ\text{C}$, sauf accident telle dérive thermique accidentelle. Outre le thermocouple de régulation, la température est contrôlée par un second thermocouple Pt/ Pt Rh 10% dont la soude chaude est placée le plus près possible de l'échantillon. La température est ainsi suivie durant tout l'essai, et l'on peut faire d'éventuelles corrections de vitesse sur les courbes enregistrées. La température de travail est atteinte à la vitesse de $4^\circ\text{C}/\text{mn}$. C'est également la vitesse de refroidissement.



- | | | | |
|---|----------------------------|----|--|
| 1 | échantillon | 6 | capteur |
| 2 | pastille en corindon | 7 | four |
| 3 | tige poussoir inférieure | 8 | thermocouple de régulation Pt/PtTh 10% |
| 4 | tige poussoir supérieure | 9 | thermocouple de contrôle |
| 5 | tige de rappel en corindon | 10 | charge |

Figure 7

MACHINE DE FLUAGE



II - 4 : OBSERVATION DE LA SOUS STRUCTURE DE FLUAGE . TECHNIQUE DE BERG-BARRETT.

L'examen de la sous structure de fluage a très souvent été négligé. Pourtant dans beaucoup de cas, il permet une approche plus réaliste du véritable mécanisme de déformation.

Cet examen existe à deux échelles; à l'échelle de l'échantillon, soit par figures d'attaque soit par topographie par rayons X, ou à l'échelle de la dislocation par microscopie électronique en transmission.

Nous avons développé l'examen de la sous structure, à l'échelle de l'échantillon par topographies de Berg-Barrett (15) pour plusieurs raisons.

- (1) Il ne nécessite la préparation que d'une seule surface.
- (2) Il donne une vue d'ensemble de l'échantillon, mettant ainsi en évidence des inhomogénéités de grande taille, difficiles à observer en microscopie électronique.
- (3) Si l'image obtenue est " moins fine " que celle donnée par les figures d'attaque, elle fournit par contre de plus amples informations sur la nature des murs de dislocations et des rotations locales du réseau.

Les topographies de Berg-Barrett sont des topographies par réflexion de rayons X. Nous rappelons les différents mécanismes de formation des contrastes puis le dispositif de Berg-Barrett utilisé.

II - 4 - 1 : Origine des contrastes (16)

Le contraste des topographies de Berg-Barrett est directement relié à la largeur du domaine de réflexion $\Delta\theta$ autour de l'angle de Bragg θ . Dans le cas d'un cristal parfait, la topographie montre simplement un fond continu gris; toute perturbation de ce fond continu est appelée contraste.

Il y a lieu de distinguer deux types de contraste:

1) Le contraste d'extinction.

Une concentration locale de dislocations produit des distorsions dans le réseau; " l'extinction primaire" est réduite dans cette région qui réfléchit localement plus de rayons X. Ceci donne sur le film un contraste noir sur fond continu gris. Ce contraste permet de révéler les dislocations individuelles si leur densité n'est pas trop élevée ($\rho < 10^4 \text{ cm}^{-2}$) [fig. 8].

2) Le contraste de rotation.

Dans le cas d'une rotation locale Ω du réseau cristallin, l'axe de rotation peut se décomposer suivant trois directions orthogonales ox , oy , oz [fig. 9]

$$\underline{\Omega} = \alpha \underline{x} + \beta \underline{y} + \gamma \underline{z}$$

ox est normal au plan réflecteur

oy est parallèle à l'intersection du plan réflecteur et du plan d'incidence.

oz est normal au plan d'incidence.

une rotation autour de l'axe ox ne transforme pas le plan réflecteur: par conséquent le rayon réfléchi reste inchangé. Cette rotation n'est donc à l'origine d'aucun contraste.

Au contraire, une rotation γ autour de oz modifie l'angle d'incidence de la même valeur. Dès que γ devient supérieur à la largeur $\Delta\theta$ du domaine de réflexion, la zone correspondante du cristal ne diffracte plus les rayons X. Ceci donne lieu à un contraste noir-blanc appelé contraste d'orientation [fig. 10a].

Si l'on effectue maintenant une rotation β autour de oy, l'angle d'incidence varie d'environ $\beta^2/2$. La largeur du domaine de réflexion étant de l'ordre d'une minute, cela signifie que le faisceau incident est encore réfléchi tant que β ne dépasse pas quelques degrés. Par contre le rayon réfléchi est dévié d'un angle $2\beta \sin \theta$ et sur le film, le point correspondant est "déplacé" de $2\beta d \sin \theta$, normalement au plan d'incidence, si d est la distance de la face à topographier au film; c'est le contraste de déplacement [fig. 10b].

Ces deux contrastes permettent dans un mur de dislocations donné de séparer:

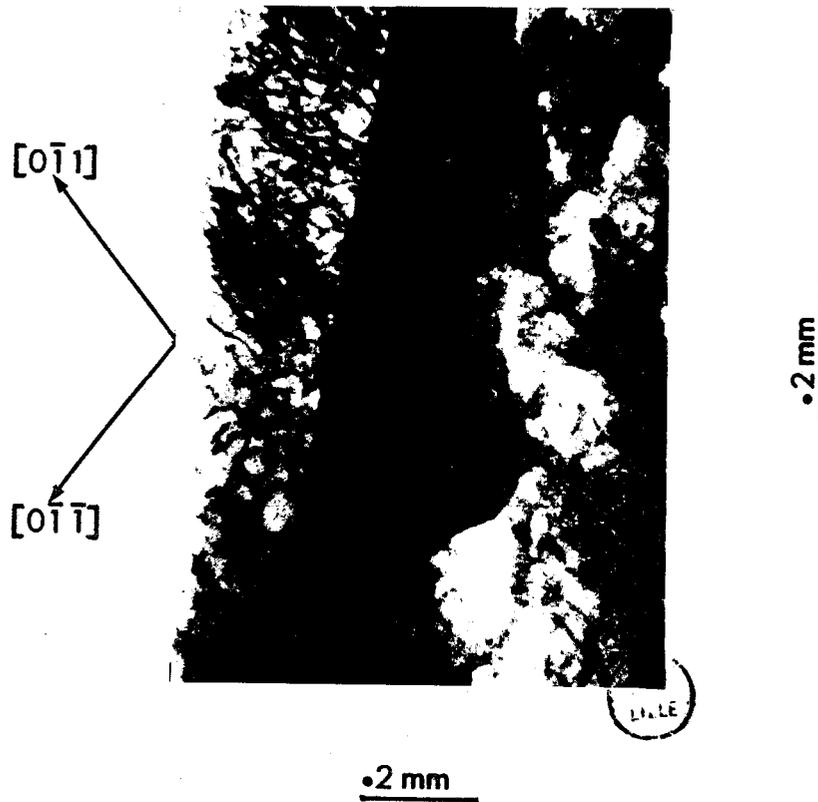


Figure 8 : Topographie d'un spinelle MgO (Al_2O_3) 1,8 contenant une densité de dislocations de l'ordre de 10^4 cm^{-2} face (100);
 $\vec{g} = [800]$

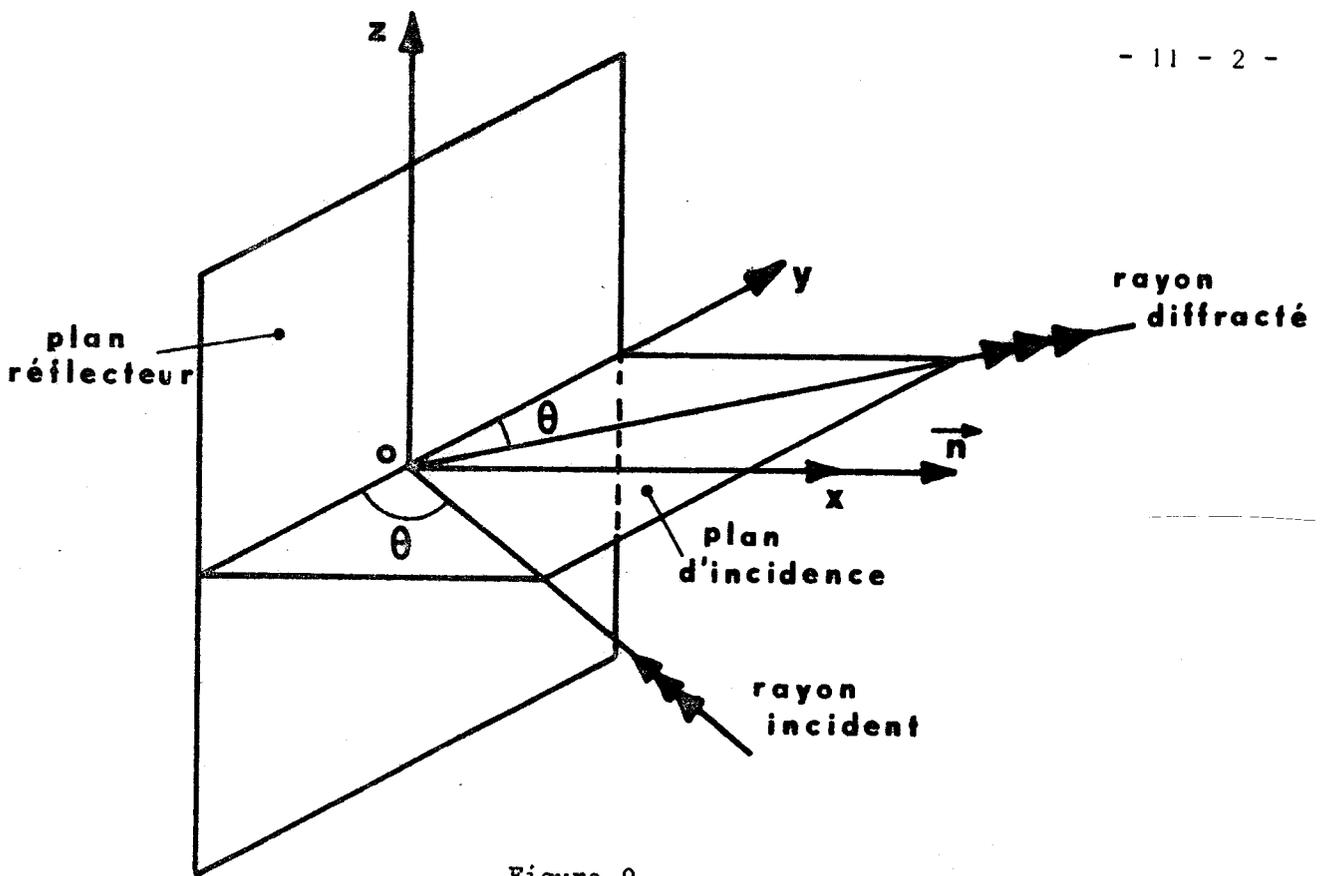


Figure 9

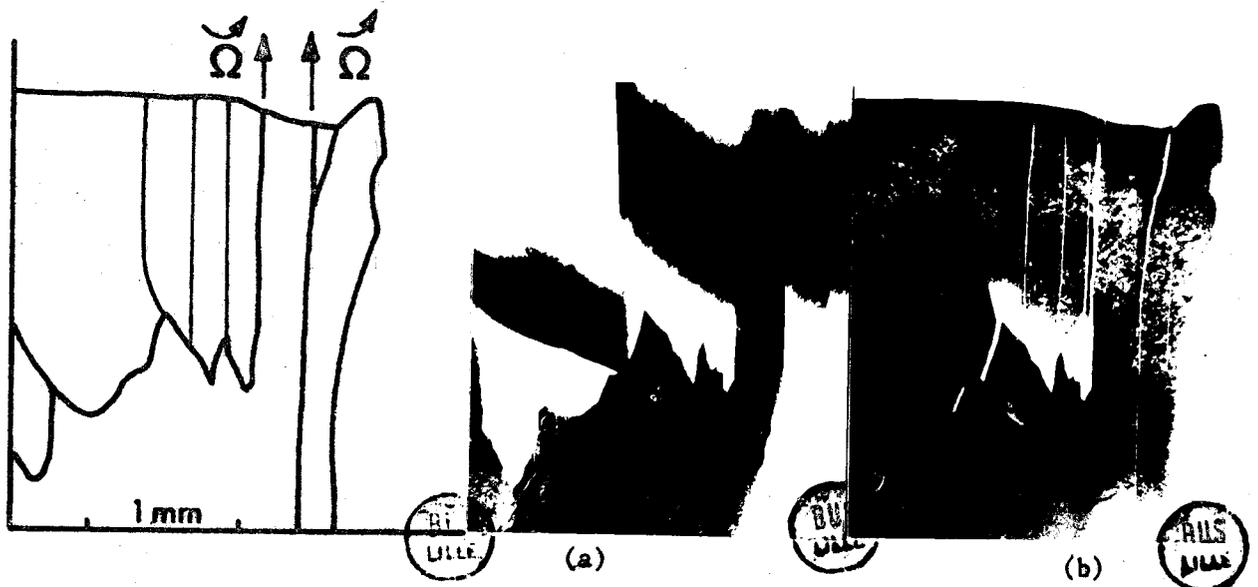
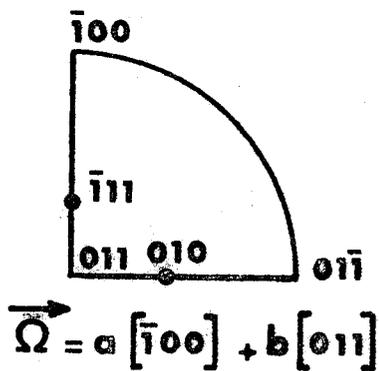


Figure 10 : sous joints de désorientation $\vec{\Omega}$

a) $\vec{g} = (080)$: $\vec{\Omega}$ a une composante d'orientation sur $[\bar{1}00]$. On observe un contraste noir-blanc.

b) $\vec{g} = (\bar{4}44)$: l'échantillon a été tourné de 90° . $\vec{\Omega}$ n'a plus de composante d'orientation mais a maintenant une composante de déplacement sur $[211]$. Les sous grains ne sont plus jointifs.



(I) Les dislocations en excès qui contribuent à la désorientation du mur: elles sont à l'origine de la composante γ que l'on peut ainsi connaître en analysant le contraste d'orientation.

(II) Les dislocations qui équilibrent leurs signes et ne participent pas à la désorientation du mur. Celles-ci donnent au mur un léger caractère de pliage. A la traversée du mur une ligne de contraste étrangère est d'abord déplacée dans un sens puis dans l'autre, présentant ainsi un point de rebroussement caractéristique de deux rotations de signe opposé de part et d'autre du mur [fig.11].

II - 4 - 2 : Dispositif de Berg-Barrett [fig. 12]

Nous disposons de deux chambres de Berg-Barrett (17,18):

(I) à une anticathode de chrome ($\lambda K\alpha = 2,29 \text{ \AA}$) avec filtre au vanadium de $25\mu\text{m}$ d'épaisseur pour éliminer la radiation $K\beta(\lambda=2,06\text{ \AA})$. Les conditions d'utilisations sont $V = 45 \text{ kV}$. $I = 8 \text{ mA}$.

(II) une à anticathode de cuivre ($\lambda K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$) avec filtre au nikel de $50\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les conditions d'utilisation sont $V = 40\text{kV}$ $I = 20 \text{ mA}$.

Les plaques photographiques utilisées, placées immédiatement derrière le filtre, sont soit des Kodak HRP, soit des plaques nucléaires Ilford avec émulsion de $10\mu\text{m}$ d'épaisseur. Les temps de pose varient suivant les réflexions et les tubes de 10 à 24 heures environ.

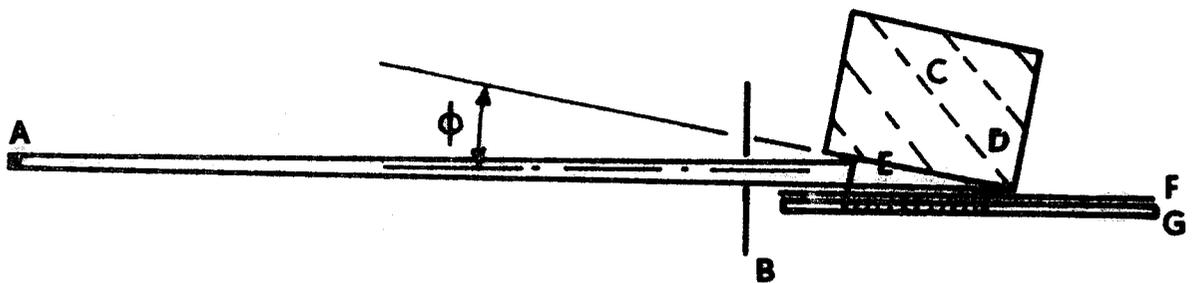
Les plaques photographiques sont toujours placées parallèlement au faisceau incident. Avant chaque pose, nous effectuons un cliché sur film sensible "Kodirex" (temps de pose 2mm) afin de sélectionner les régions les plus intéressantes.

II - 4 - 3 : Choix des plans réflecteurs.

Pour obtenir une topographie dans de bonnes conditions on a intérêt à ce que l'angle de Bragg θ soit le plus près possible de 45° et que l'angle φ entre la face à topographier et le faisceau incident soit minimum, ceci afin d'améliorer la résolution (les rayons X réfléchis pénètrent perpendiculairement la gélatine) et de diminuer la distorsion (grandissement g longitudinal sur la plaque; dans notre cas où la plaque est parallèle au faisceau incident $g = \frac{\sin(2\theta - \varphi)}{\sin 2\theta}$



Figure 11 :



A Source de rayons X

B fente

C cristal

D plan réflecteur

E face à topographier

F filtre

G plaque photographique

Figure 12 : Schéma du dispositif de Berg Barreth.



Le spinelle a très peu de réflexions ayant un facteur de structure élevé, aussi les conditions indiquées ci-dessus sont elles rarement réalisées.

Nous avons résumé dans le tableau suivant les diverses réflexions utilisées.

Surf. obs.	Plan réfle.	θ Bragg	φ	F^2	Remarques
{100}	{440}	53° 12'	8° 12'	82000	λ_{cr}
{100}	{400}	22° 24'	22° 24'	52000	λ_{cu}
{110}	{800}	49° 36'	4° 36'	43000	λ_{cu}
{110}	{440}	32° 26'	32° 26'	82000	λ_{cu}
{110}	{444}	41° 18'	6° 02'	22000	λ_{cu}

Les topographies les plus fréquentes sont celles des faces {100} avec plan réflecteur, {440}; elles donnent le meilleur contraste.

II - 4 - 4 : Préparation des surfaces à topographier

Nous avons vu auparavant que les échantillons de fluage ne sont polis que mécaniquement. Il est évident qu'un tel état de surface où l'on observerait surtout des rayures de polissage, masquerait en partie le contenu réel de l'échantillon. Aussi les surfaces à topographier sont elles polies chimiquement avant observation.

On dissout pour cela la couche superficielle écrouie en plongeant l'échantillon dans de l'acide orthophosphorique pendant une demi-heure.

-à 300°C pour les faces {100}

-à 350°C pour les faces {110}

La couche enlevée a une épaisseur supérieure à 100 microns.

L'acide est chauffé dans un bécher en pyrex et l'échantillon est maintenu au moyen d'une pince dont les bouts sont recouverts de platine. Il est ensuite rincé dans de l'eau distillée bouillante puis dans de l'alcool éthylique.

CHAPITRE - III - R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X



Nos échantillons sont déformés entre 1300°C et 1550°C sous des contraintes non résolues de 6 à 10 kg/μmm². Nous avons effectué des essais conventionnels et des essais différentiels. Nous étudions d'abord les courbes de fluage et leurs conséquences directes, énergie d'activation et dépendance en contrainte. Nous en déduisons la loi de fluage. Ensuite l'évolution de la sous structure est examinée.

III - 1 - : EQUATION DE FLUAGE

III - 1 - 1 : Courbes de fluage



Nous avons reproduit quelques courbes de fluage [Fig. 13]. On observe d'abord une période transitoire (fluage primaire) de plusieurs heures, au cours de laquelle la vitesse diminue constamment, suivie d'un stade où la vitesse est quasi constante (fluage permanent).

A la fin de chaque essai nous obtenons une courbe donnant l'allongement négatif dl de l'éprouvette en fonction du temps. On calcule alors la déformation vraie ϵ :

$$\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \text{Ln} \frac{l}{l_0} = \text{Ln} (1 - \epsilon_0) \text{ où } \epsilon_0 = \frac{dl}{l_0}$$

et l'on mesure la vitesse de déformation à l'état stationnaire sur la courbe $\dot{\epsilon} = f(t)$

III - 1 - 2 : Energie d'activation



A l'état stationnaire la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ suit une loi d'Arrhénius.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 f(\sigma) \exp - \frac{Q}{kT}$$

où Q est l'énergie d'activation; elle peut dépendre de la contrainte σ , de la température absolue T et de la sous structure ss.

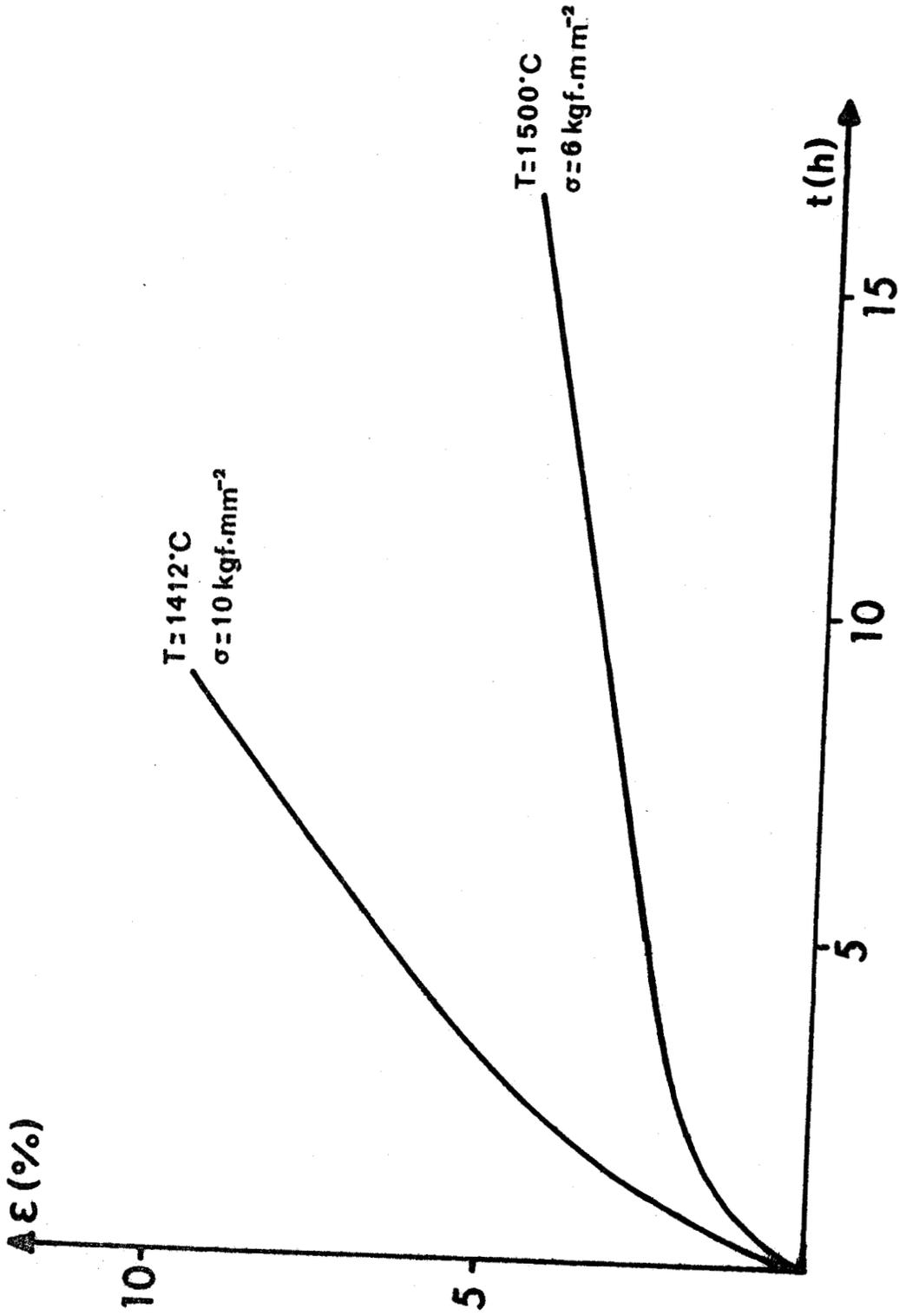


Figure 13 : Courbes de fluage



Dans un domaine de température où l'on suppose l'énergie d'activation constante, on peut écrire si $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend que très faiblement de la température

$$Q = kT^2 \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_0}{\partial T} \right)_{\sigma, ss}$$

On voit donc que pour obtenir Q il faut déterminer la vitesse de fluage, à deux températures différentes, sous une même contrainte et une même sous structure. Ceci peut être envisagé soit par essais conventionnels, soit par essais différentiels.

Dans un essai conventionnel on laisse contrainte et température fixées. On porte sur un graphique la logarithme de la vitesse de fluage à l'état permanent en fonction de l'inverse de la température pour différents échantillons déformés sous même contrainte à diverses températures. La pente de la droite obtenue est proportionnelle à l'énergie d'activation.

Nous avons respectivement obtenu par cette méthode pour l'énergie d'activation [fig. 14]

$\sigma = 6 \text{ kg/ mm}^2$	$Q = 5 \text{ ev}$
$\sigma = 8 \text{ kg/ mm}^2$	$Q = 4,8 \text{ ev}$
$\sigma = 10 \text{ kg/ mm}^2$	$Q = 5,2 \pm 0,3 \text{ ev}$

Cette dernière valeur est celle pour laquelle nous avons le plus de points expérimentaux. Elle doit être conséquence la plus significative. Les trois valeurs obtenues pour l'énergie sont similaires. Il ne semble pas que la contrainte ait beaucoup plus d'influence sur l'énergie d'activation.

Dans un essai différentiel, on attend que le stade permanent soit atteint. On décharge l'échantillon et on fait varier la température, en l'augmentant ou en la diminuant. Quand celle-ci est redevenue constante (cela demande environ une dizaine de minutes) on recharge et l'on attend le nouvel état stationnaire. Cette méthode possède l'avantage d'obtenir la mesure sur un seul échantillon, et sans doute pour un état donné de sa sous structure de dislocation qu'on peut à bon droit supposer rester inchangée pour l'essentiel pendant l'essai.

Nous avons opéré entre 1370°C et 1400°C par sauts de température de $\pm 15^\circ\text{C}$ sous une contrainte de 10 kg/ mm².

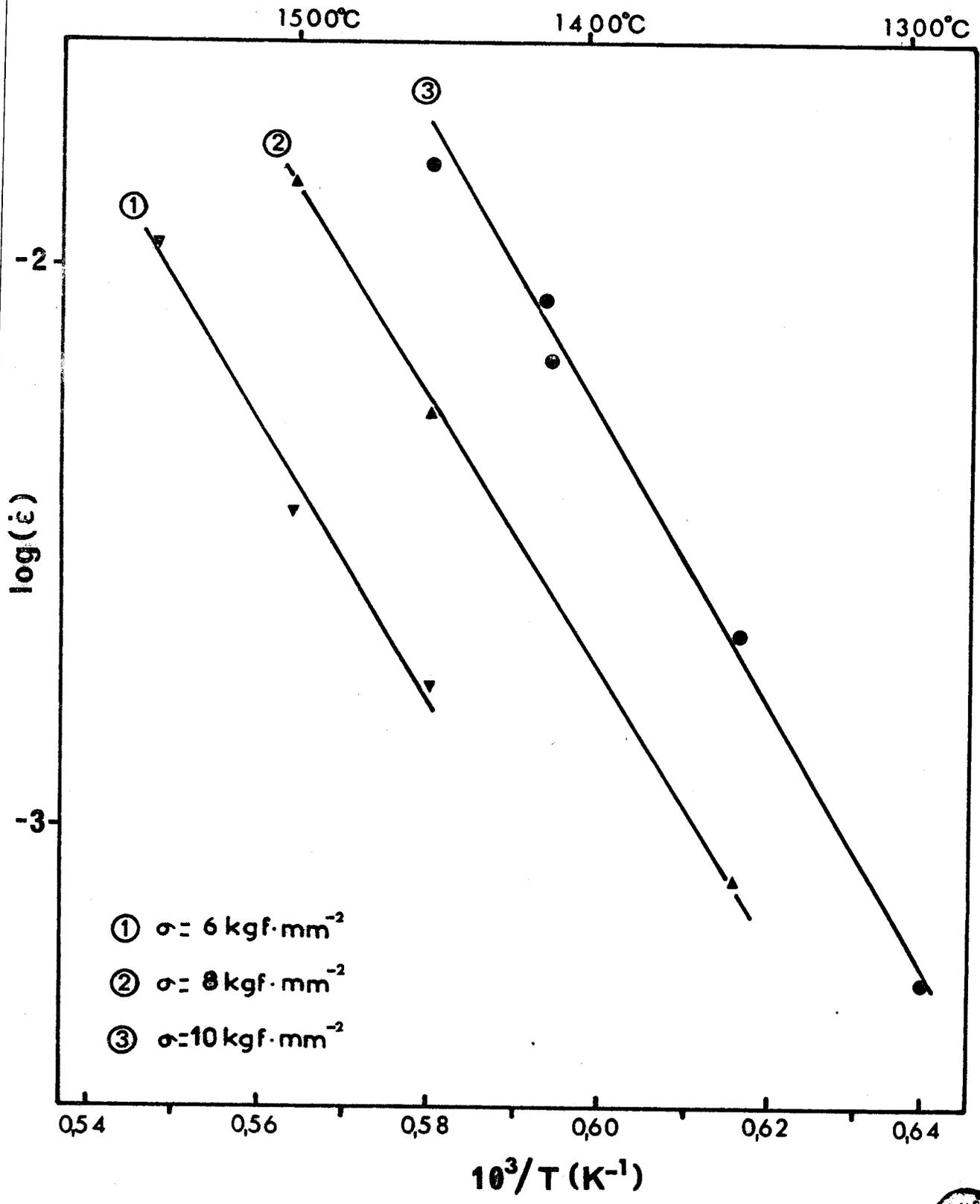


figure 14 : influence de la température sur la vitesse de fluage



Les résultats obtenus sont assez dispersés; on trouve une valeur moyenne.

$$Q = 5,3 \pm 0,5 \text{ ev}$$

Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par essais conventionnels pour la même contrainte.

Nous adopterons pour Q la valeur $5,2 \pm 0,5 \text{ ev}$.

III - 1 - 3 : Dépendance en contrainte

Puisque Q est indépendant de la contrainte, nous l'avons relié à la vitesse de fluage permanent par une relation $\dot{\epsilon} = A \sigma^m$.

Nous avons mesuré l'exposant m par la technique des sauts de contrainte

$$m = \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}}{\partial \ln \sigma} \right)_{T,ss} \approx \frac{\ln \dot{\epsilon}_2 - \ln \dot{\epsilon}_1}{\ln \sigma_2 - \ln \sigma_1}$$

où $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$ représentent les vitesses de fluage permanent avant et après le saut. $\Delta\sigma$ est de l'ordre de 1 kg/mm^2

On trouve

$$m = 3,9 \pm 0,3 \text{ entre } 1350^\circ\text{C et } 1450^\circ\text{C}$$

III - 1 - 4 : Equation de fluage

Nous pouvons écrire l'équation de la vitesse de fluage permanent en fonction des différents paramètres, contrainte et température, dans les domaines étudiés.

$$\dot{\epsilon} = K \sigma^{3,9} \exp \frac{-5,2 \text{ ev}}{kT}$$

$$\text{avec } K = 3,5 \cdot 10^9 \text{ (kg f. mm}^{-2}\text{)}^{-3,9} \text{ h}^{-1}$$

III - 2 - OBSERVATION DE LA SOUS STRUCTURE

III - 2 - 1 : Mode de déformation

Nos échantillons sont optiquement transparents. Aussi permettent-ils l'observation des figures de biréfringence formées après déformation par les contraintes des amas de dislocations. Cette méthode très simple a confirmé les systèmes de glissement $\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ pour la stoechiométrie $n = 1,8$ quand on comprime suivant une direction $\langle 100 \rangle$ [fig. 15]

L'axe $[001]$ est un axe d'ordre quatre du cube. De ce fait, quatre systèmes $\{110\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ sont également sollicités en comprimant nos échantillons parallèlement à cet axe. C'est effectivement ce qui se produit dans les premiers pourcents de la déformation. Nous l'avons vérifié expérimentalement:

soit par mesure de la section avant et après fluage, on obtient une dilatation dans les deux directions $\langle 100 \rangle$ perpendiculaires à l'axe de compression.

soit par topographies de Berg-Barret [fig. 16]. On observe sur les faces (100 et (010) 2 systèmes de lignes perpendiculaires entre elles à 45° de $[001]$.

Après quelques pourcents de déformation, deux systèmes orthogonaux cessent de contribuer à la déformation et l'on obtient en fin d'expérience un échantillon déformé en barillet [fig. 25]

III - 2 - 2 : Evolution de la sous structure

Nous avons suivi l'évolution de la sous structure de dislocation pour diverses déformations.

III - 2 - 2 - 1 : Faible déformation. Fluage transitoire

La figure 17 est une topographie de Berg-Barrett caractéristique d'un cristal brut de croissance et est en accord avec les observations faites en microscopie électronique (6). La plupart des dislocations sont rassemblées en sous points d'orientation quelconque, délimitant des sous grains dont la taille moyenne est de quelques centaines de microns. La désorientation des sous points, mesurable

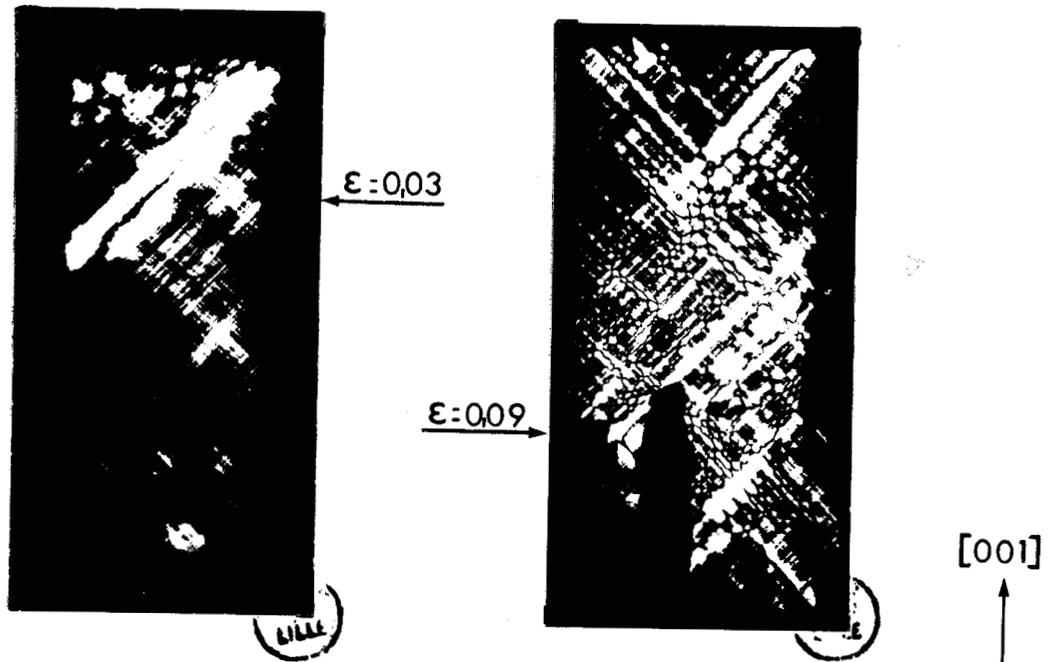


figure 15 : biréfringence due aux contraintes

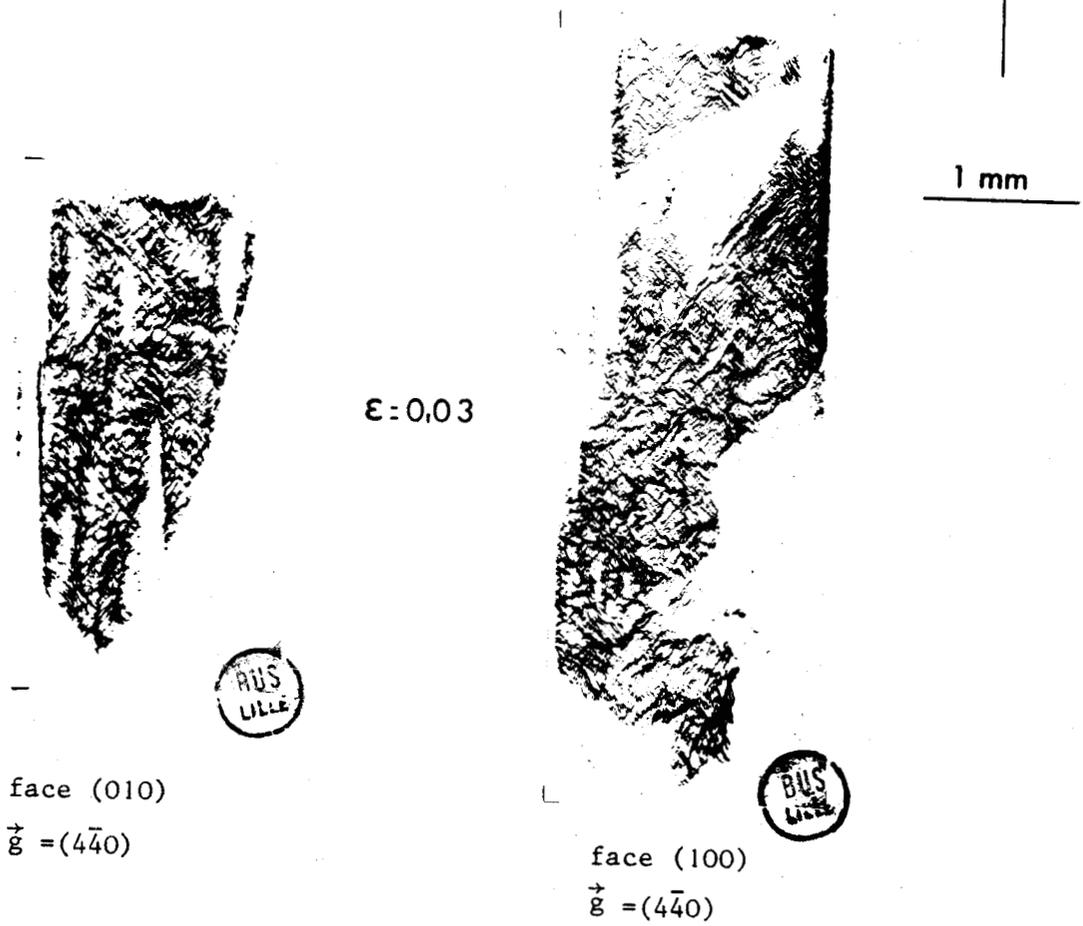


figure 16

d'après l'amplitude du contraste de déplacement, peut atteindre plus de trente minutes. Seules quelques dislocations individuelles sont visibles.

Il faut remarquer que les échantillons de fluage ne sont pas polis chimiquement et de ce fait la densité superficielle de dislocations est probablement beaucoup plus importante que celle observée sur la figure 17 après dissolution de la couche écrouie.

La figure 18 représente un échantillon qui a flué pendant quelques minutes seulement. On observe des lignes de glissement dans les directions $[011]$ et $[0\bar{1}\bar{1}]$

A 1% et 3% de déformation [fig. 19 et 20] les dislocations sont concentrées en bandes de glissement grossièrement parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$. Ces bandes manquent une grande difficulté à se traverser et beaucoup d'entre elles sont arrêtées les unes contre les autres. On n'observe pas encore de structure cellulaire.

III - 2 - 2 - 2 : Etablissement de la structure cellulaire à l'état stationnaire.

Au fur et à mesure que la déformation augmente, on voit apparaître une structure cellulaire bien définie. Ceci est mis en évidence par la figure 21 obtenue pour une déformation de 7%. Cependant à ce stade cette structure n'est pas encore homogène sur l'ensemble de l'échantillon et la figure 22 prise dans une région voisine de la précédente en donne un exemple. Il semble donc que les cellules n'aient pas encore atteint partout leur taille d'équilibre.

Par contre, à 9 et 12% [fig. 23 et 24] la structure paraît homogène à peu près partout et ne semble plus évoluer beaucoup. Du point de vue de la microstructure le stade permanent n'est donc pas atteint avant une dizaine de pourcents.

D'autre part la température ne paraît pas avoir une influence sur la taille des cellules à l'état stationnaire. Pour une contrainte résolue dans les plans $\{110\}$ de 5kg/mm^2 , la taille moyenne des cellules est de l'ordre de 50 microns ce qui correspond environ à $50 \frac{\mu b}{\sigma}$.

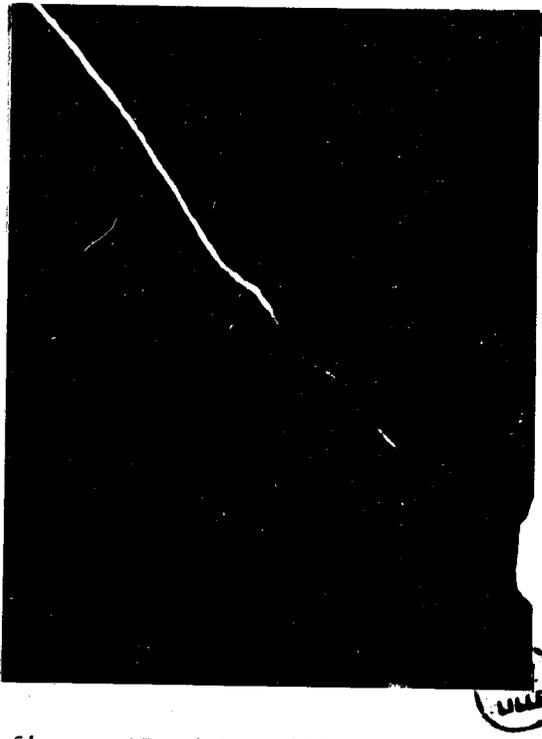


figure 17: échantillon brut de croissance



figure 18: échantillon chargé pendant quelques minutes

[001]



200µm



figure 19: $\epsilon = 0,01$
T= 1450°C



figure 20: $\epsilon = 0,03$
T= 1300°C

Evolution de la sous structure de dislocation sur la face (100) [cf fig. 25] : $\vec{g} = [4\bar{4}0]$



figure 21 : $\epsilon = 0,07$
T = 1350°C



Figure 22: $\epsilon = 0,07$
T = 1350°C



[001]



200μm



figure 23: $\epsilon = 0,09$
T = 1412°C



figure 24 : $\epsilon = 0,12$
T = 1450°C



Evolution de la sous structure de
dislocation sur la face (100) [cf fig. 25] $\vec{g} = [4\bar{4}0]$

III - 2 - 2 - 3 : Structure des parois cellulaires

L'analyse des contrastes des topographies de Berg Barrett permet d'obtenir des informations sur les rotations cristallines et la structure des parois de cellules. Celles-ci peuvent être représentées par des sous joints de flexion de plans (011) et (01 $\bar{1}$), c'est-à-dire les deux plans de glissement principaux. Comme nous le démontrons ci-dessous l'axe de flexion est [100] quand le régime permanent est bien établi. D'autre part il existe de chaque côté de la paroi des dislocations de signe opposé sans effet sur l'angle de flexion.

Si l'axe de compression [001] est placé perpendiculairement au plan d'incidence des rayons X, il n'apparaît pas de contraste d'orientation sur la topographie. Les parois des cellules sont visibles seulement par contraste d'extinction et incurvées par contraste de déplacement. L'axe de rotation $\vec{\Omega}$ du réseau n'a donc pas de composante sur [001]. Il est de ce fait contenu dans le plan (001). On peut écrire $\vec{\Omega}$ sous la forme

$$\vec{\Omega} = a [100] + b [010] \quad \text{avec} \quad |\vec{\Omega}| = (a^2 + b^2)^{1/2}$$

Pour une détermination plus précise de cet axe nous avons utilisé deux échantillons; l'un A déformé de 3%, l'autre B déformé de 9%. On place successivement les directions [100] et [010] [fig. 25] perpendiculairement au plan d'incidence, c'est-à-dire parallèles à l'axe oz défini au paragraphe II - 4 - 1, et l'on topographie les faces (010) et (100) respectivement. On favorise ainsi le contraste d'orientation induit par ces deux directions; pour une direction donnée celui-ci sera d'autant plus important que la projection du vecteur rotation sur cet axe sera grande.

Les plans réflecteurs sont (044) et (404)

- Echantillon A.

On obtient les deux topographies de la fig. 26. On observe sur les deux faces un contraste noir blanc perpendiculaire à l'axe [001]. Les deux contrastes d'orientation ont à peu près la même intensité. Les deux coefficients a et b doivent donc avoir des valeurs similaires. Dans ce cas $\vec{\Omega}$ a une direction proche de <110>.

- Echantillon B

On obtient les deux topographies de la figure 27. Le contraste d'orientation existe toujours sur les deux faces; mais celui-ci est maintenant beaucoup plus intense quand l'axe [100] est normal au plan d'incidence. Sur la face (100) le contraste d'orientation est très faible mais cependant non nul.

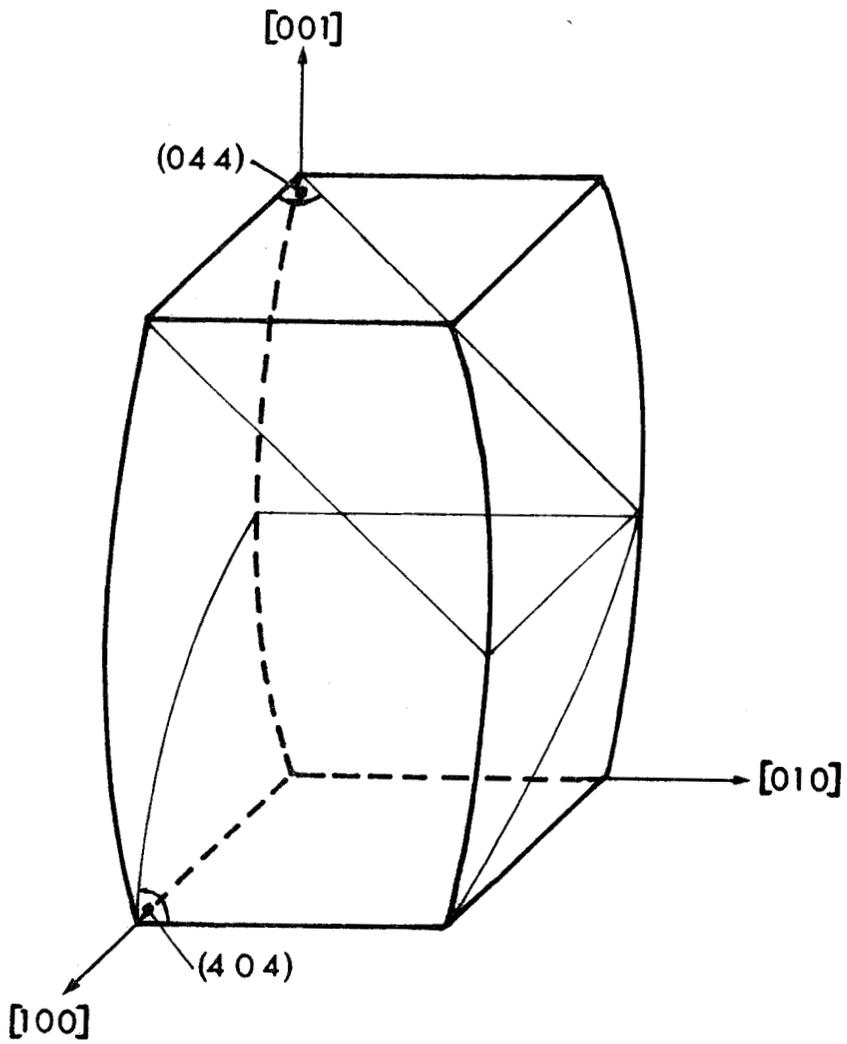


figure 25

Echantillon déformé en barillet
axes de référence



Figure 26



[001]



1mm



Figure 27



faces (100)

$\vec{g} = (044)$



faces (010)

$\vec{g} = (404)$



La projection de $\vec{\Omega}$ sur $[010]$, b, est donc très petite. Dans ce cas le vecteur rotation $\vec{\Omega}$ est pratiquement parallèle à l'axe $[100]$. Nous pensons que la légère composante de $\vec{\Omega}$ sur $[010]$ est due à une contribution résiduelle des deux systèmes $(101) [10\bar{1}]$, $(10\bar{1}) [101]$ qui se sont bloqués après quelques pourcents, l'intersection des deux plans étant $[010]$

La rotation $\vec{\Omega}$ du réseau passe donc d'une direction $\langle 110 \rangle$ quand les quatre systèmes fonctionnent effectivement à la direction $[100]$ au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état stationnaire.

Enfin si l'on choisit comme plan réflecteur la face (100) à topographe, les contrastes dus aux deux systèmes principaux disparaissent (extinction, orientation, déplacement) et l'on observe seulement la faible contribution des deux autres systèmes [fig. 28]. En effet d'une part les rotations cristallines, principalement d'axe $[100]$ laissent invariante la géométrie de la réflexion, d'autre part les distorsions cristallines dues aux dislocations de ligne $[100]$ et de vecteur de Burgers $[011]$ et $[01\bar{1}]$ ne courbent pas le plan réflecteur (100) .

La nature des parois de cellules développées par fluage dans l'échantillon B est donc clairement définie:

Ces parois sont contenues dans les plans (011) et $(01\bar{1})$. D'une part leurs traces sur le plan (100) sont parallèles à $[011]$ et $[01\bar{1}]$, d'autre part sur la face (010) on n'observe que des lignes grossièrement parallèles à $[100]$, c'est-à-dire à l'intersection des plans (011) et $(01\bar{1})$ avec le plan (010) .

L'axe de rotation $\vec{\Omega}$ est parallèle à $[100]$; il est contenu dans les parois.

Si on analyse ces parois en terme de sous joints, ce sont des sous-joints de flexion, dont l'axe de flexion est parallèle aux lignes de dislocations. On peut se demander si ces sous joints sont constitués de l'une ou des deux familles de dislocations coin qui glissent, puisque le glissement se produit sur deux plans. Les parois étant contenues dans les plans $\{110\}$ une seule famille est possible dans les sous joints. On peut donc assimiler les parois à des sous joints de flexion à une famille de dislocations coin parallèles à $[100]$. Nous avons résumé dans le tableau ci-dessous la nature des sous joints observés.

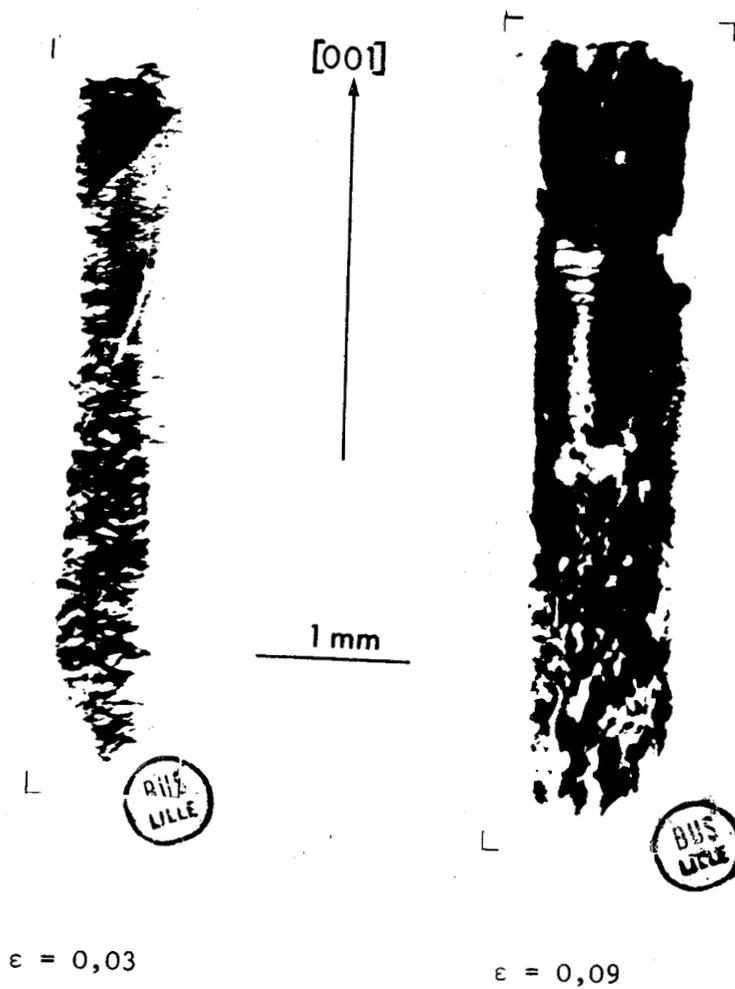


figure 28 : faces (100)

$$\vec{g} = [800]$$

plan du ss joint	Vect. de Burgers \vec{b}	Vect. rotation $\vec{\omega}$
(011)	[011]	[100]
(0 $\bar{1}$ 1)	[0 $\bar{1}$ 1]	[100]

Si maintenant nous analysons les contrastes de déplacement des figures 21 à 24 on remarque deux choses :

(1) Les traces des parois sur (100) ne sont pas rigoureusement parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$ mais sont légèrement incurvées.

(2) Quand deux parois se traversent, leurs contrastes d'extinction présentent un point de rebroussement.

Ceci est caractéristique de deux rotations de signe opposé de part et d'autre du mur donnant à celui-ci un léger caractère de pliage. Ceci montre que la paroi contient, outre les dislocations nécessaires à la flexion, également une accumulation de dislocations de signe opposé.

Alors que l'angle de flexion de la paroi n'excède pas quelques minutes, l'angle de pliage, mesuré d'après l'amplitude du rebroussement, atteint quelques 20 à 30 minutes c'est-à-dire 10 fois plus que l'angle de flexion. Cela signifie qu'il n'existe dans une paroi qu'environ 5% de dislocations en excès d'un signe par rapport à l'autre.

III - 2 - 3 : Comparaison avec la microscopie électronique

Nos résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par microscopie électronique (12). Celle-ci n'a révélé aucune dislocation vis; on peut attribuer la quasi totalité de la déformation au glissement des dislocations coin dans deux plans {110} orthogonaux. Il a également été observé des sous joints de flexion tels qu'ils ont été définis plus haut, c'est-à-dire constitués d'une seule famille de dislocations coin parallèles à [100] de vecteur de Burgers $\vec{b} = 1/2 \langle 011 \rangle$; les plans de sous points sont (011) et 0 $\bar{1}$ 1).

III - 3 - : REMARQUES

Les topographies que nous présentons sont relatives à des essais effectués à des températures inférieures ou égales à 145°C. Les résultats obtenus à 1500°C et 1550°C montrent que les courbes de fluage sont semblables aux précédentes et semblent correspondre à une loi de fluage analogue. Par contre l'examen de la sous structure par rayons X ne semble pas montrer l'existence d'une sous structure cellulaire. [fig. 29]. A l'heure actuelle le problème n'a pas encore été résolu.

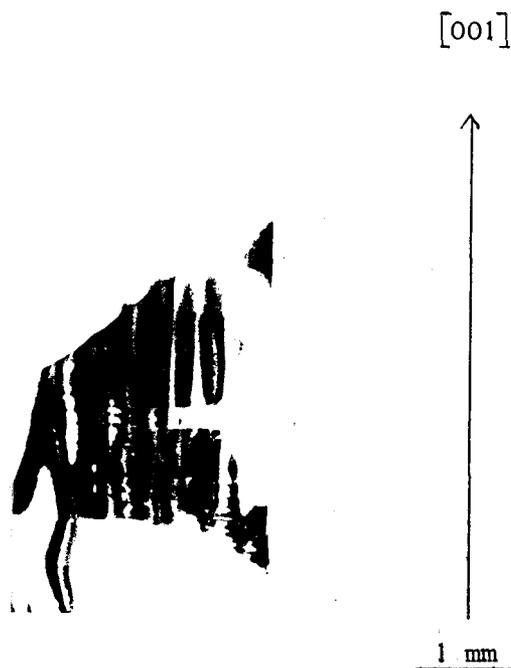


Figure 29: face (100)

$$\vec{g} = [\bar{4}\bar{4}0]$$



Deux questions se posent clairement:

- (1) Quel est le mécanisme qui contrôle le fluage
- (2) Quelle est la nature du motif diffusant.

IV - 1 - : MECANISME DE FLUAGE

Le mode de déformation de nos échantillons par glissement de dislocations coin dans les plans $\{110\}$, l'exposant en contrainte de la vitesse de fluage permanent et la valeur de l'énergie d'activation nous permettent de classer le mécanisme de fluage comme un fluage de glissement contrôlé par la montée des dislocations.

Les modèles les plus connus sont celui de Weertman (19) qui est un modèle assez ancien et celui de Blum (20) beaucoup plus récent et plus réaliste.

Weertman suppose que les principaux obstacles au glissement des dislocations, émises à partir de sources du type Frank-Read, sont soit des obstacles intracristallins (Barrière de Lomer Cottrell) soit des dislocations de signe opposé, émises à partir d'une autre source, glissant dans un plan voisin; le champ de contrainte de ces dislocations vient bloquer les dislocations de tête du premier empilement. Pour que les sources puissent de nouveau émettre, il est nécessaire que les dislocations en tête d'empilement s'annihilent par montée. Les suivantes glissent alors chacune un peu et permettent la création d'une nouvelle dislocation.

Par contre l'idée essentielle de Blum est que les parois des cellules formées pendant le fluage sont les principaux obstacles au glissement. Les dislocations créées à l'intérieur d'une cellule viennent se bloquer contre la paroi où elles s'annihilent peu à peu avec les dislocations, de signe opposé, produites dans la cellule voisine. L'annihilation se produit par montée dans le voisinage de la paroi. On obtient ainsi une dépendance en contrainte de la vitesse de fluage permanent en σ^4 .

La valeur 3,9 de notre exposant en contrainte peut justifier aussi bien un modèle que l'autre. Par contre l'observation de la sous structure et certains faits expérimentaux semblent faire jouer un rôle prépondérant aux parois cellulaires.

(I) Ces parois existent. Comment se sont-elles formées?

Sans doute d'une manière analogue à celle décrite par Poirier (14) pour le fluage de monocristaux de NaCl.

Dans les premiers pourcents de la déformation les bandes de glissement d'un système sont impénétrables aux dislocations de l'autre système [fig. 19 et 20]. Celles-ci viennent s'y bloquer et forment des parois de flexion diffuses dans les directions $\langle 110 \rangle$. Au fur et à mesure de la déformation ces parois se nourrissent, deviennent de plus en plus nettes et délimitent bientôt des sous grains sur l'emplacement des bandes de glissement [fig. 21]. Ces sous grains d'abord irréguliers évoluent ensuite jusqu'à leur taille d'équilibre.

(II) Ces parois sont imperméables et constituent un obstacle au glissement des dislocations. Il en résulte une accumulation de dislocations de signe opposé de part et d'autre de la paroi. Celle-ci a alors le léger caractère de pliage qui est mis en évidence lorsque deux parois se traversent. (cf. §. III.2 2.3)

(III) Laissons fluier un échantillon en régime permanent sous une contrainte σ_1 , et otions la moitié de la charge appliquée (alors $\sigma = \sigma_2 = \sigma_1/2$); la vitesse de fluage devient instantanément quasi-nulle. Au bout d'un certain temps la déformation reprend avec une vitesse qui croit constamment jusqu'à une valeur $\dot{\epsilon}_2^0$ où elle se stabilise [fig. 30 a].

Ce fait ne peut s'expliquer du point de vue des dislocations mobiles contenues dans les cellules.

Soient respectivement ρ_{m1} et ρ_{m2} les densités de dislocations mobiles correspondantes aux contraintes σ_1 et σ_2 . La densité de dislocations mobiles varie comme σ^2 , on doit donc avoir $\rho_{m1} \approx 4\rho_{m2}$. Immédiatement après la diminution de contrainte la densité de dislocations mobiles n'a pas varié, et le cristal contient donc beaucoup plus de dislocations mobiles que la contrainte ne le lui permet.

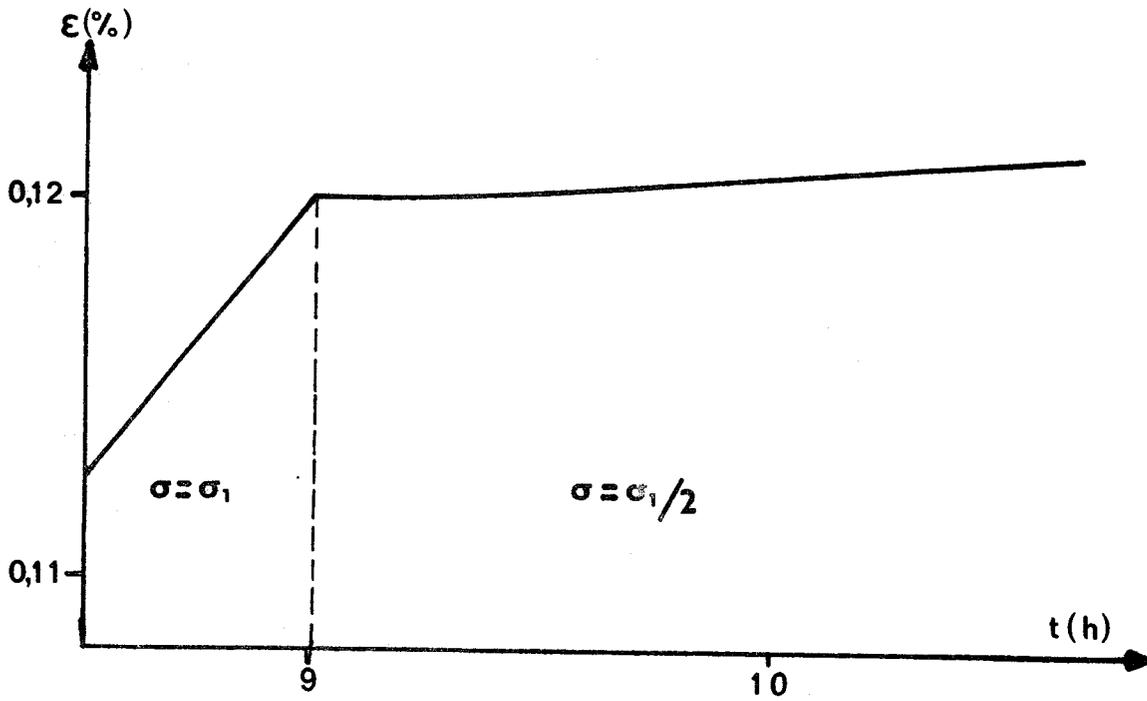


figure 30 a

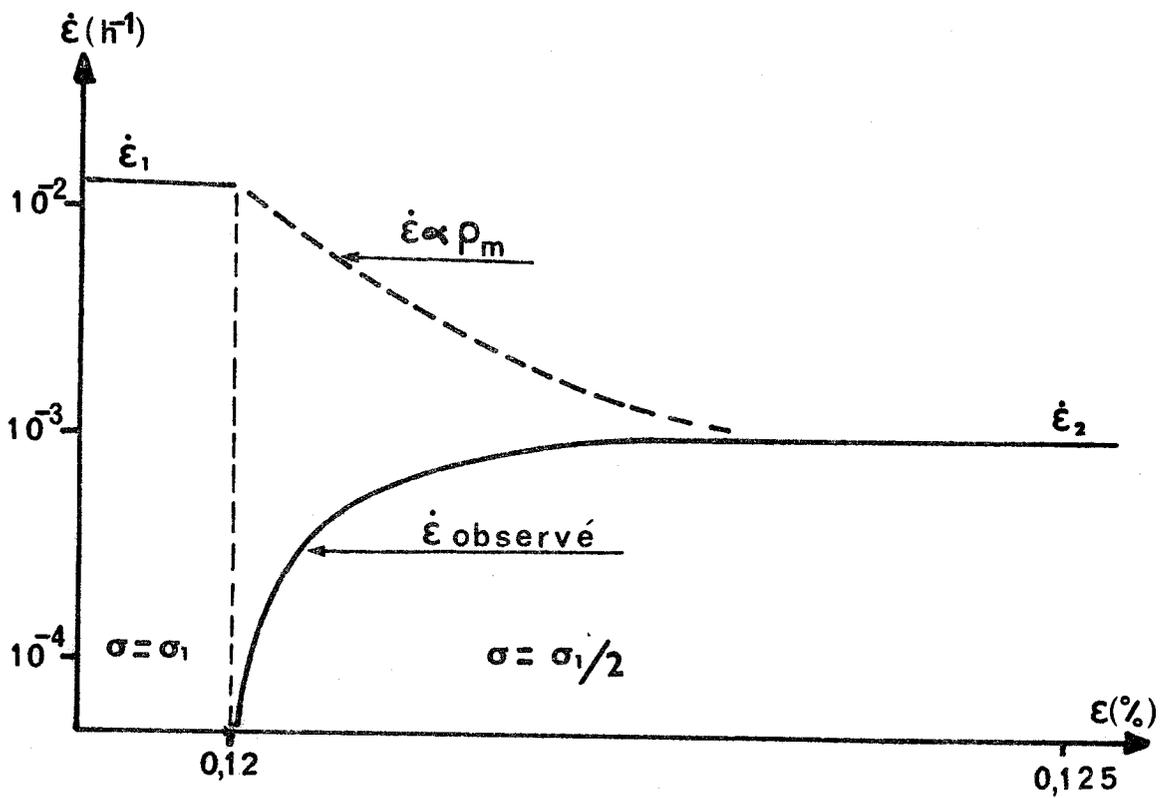


figure 30 b

figure 30 : effet d'une diminution de contrainte sur la vitesse de fluage



Si ces dislocations mobiles à l'intérieur des cellules régissent le mécanisme de fluage (c.a.d. $\dot{\epsilon} \propto \rho_m$ où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de fluage permanent) la vitesse de fluage devrait diminuer graduellement de la valeur $\dot{\epsilon}_1$ à $\dot{\epsilon}_2$ au fur et à mesure que la densité de dislocations s'épuise de ρ_{m1} à ρ_{m2} [fig. 30b]. Or nous observons exactement le contraire [fig. 30b].

A l'intérieur d'une cellule, les dislocations glissent non pas sous l'effet de la contrainte appliquée σ , mais sous l'effet d'une contrainte effective $\sigma_{\text{eff}} = \sigma - \sigma_i$ où σ_i est la contrainte interne. Elles s'immobilisent devant la paroi lorsque $\sigma_{\text{eff}} = 0$ c'est-à-dire $\sigma = \sigma_{pi}$ où σ_{pi} est la contrainte interne due à la paroi. σ_i dépend généralement de la géométrie des dislocations dans le cristal. Cette géométrie ne varie guère durant la diminution de contrainte de σ_1 à σ_2 ; σ_i reste pratiquement la même et σ_{pi} également. Les dislocations sont simplement immobilisées à une distance plus grande de la paroi qu'elles ne l'étaient avant, et on peut même penser que certaines sont repoussées.

Si l'annihilation se produit par montée dans l'épaisseur de la paroi sous l'action de la contrainte appliquée:

- les dislocations montent sous l'effet de la contrainte $\sigma_{1/2}$ donc moins vite qu'initialement.
- les dislocations de signe opposé sont plus loin les unes des autres puisque leur distance à la paroi est plus grande.

Il est alors clair qu'immédiatement après la diminution de contrainte, l'annihilation devient très faible pendant un certain temps. Le glissement est pratiquement bloqué, ce qui explique la valeur quasi nulle de la vitesse de fluage.

L'accroissement ultérieur de la vitesse correspond à la reprise graduelle des annihilations, jusqu'au nouveau régime permanent.

Il semble difficile d'expliquer dans notre cas cette augmentation de vitesse par la dispersion des murs de dislocations en vue d'atteindre une nouvelle taille de sous structure en équilibre avec la contrainte.

(1) Nos topographies de Berg-Barrett montrent que la taille de sous structure est conservée et égale à celle qui correspond à la contrainte de départ σ_1 et non pas à la nouvelle contrainte σ_2 . Poirier (14) a également observé sur NaCl que des échantillons préflués à forte contrainte conservent la sous structure de départ lorsqu'ils sont ensuite flués à plus faible contrainte.

(2) De plus la dispersion en peu de temps d'un grand nombre de parois devrait donner une vitesse de fluage élevée, ce qui n'est pas observé.

Par contre dans le cas d'un saut vers une contrainte supérieure, on observe que la vitesse de fluage augmente instantanément puis diminue ensuite constamment jusqu'à l'état permanent. Cette augmentation de vitesse pourrait ici refléter la réorganisation des murs pour constituer une nouvelle sous structure plus étroite.

IV - 2 - : INTERPRETATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION

Le fluage de nos échantillons est contrôlé par la montée des dislocations . L'énergie d'activation est donc une énergie de montée, c'est-à-dire une énergie de transport de matière dans le réseau.

La montée des dislocations est gouvernée par la diffusion d'un certain complexe. Dans le cas des cristaux ioniques ce complexe peut être soit des lacunes individuelles cationiques ou anioniques, soit des paires neutres de lacunes. Malheureusement dans un grand nombre de structures ioniques, la nature des défauts ponctuels et les mécanismes de diffusion ne sont pas encore bien précises. C'est le cas pour le spinelle que nous étudions.

Les seules données que nous possédons actuellement (cf annexe 3) sont les énergies d'activation de diffusion des différents ions dans le spinelle stoechiométrique, $Mg Al_2 O_4$.

ion	Energie		Ref.
	k cal/ mole	ev.	
Oxygène	105	4,55	21
Magnesium	86	3,74	22
Aluminium	140	6,1	23

Avant de pouvoir donner une interprétation correcte de nos résultats il serait nécessaire de résoudre un certain nombre de problèmes tant du point de vue expérimental que théorique.

(1) Développer les mesures de diffusion dans les spinelles de différentes stoéchiométries. Il serait nécessaire aussi de connaître la nature des défauts ponctuels pour les différents ions (Défauts de Schottky ou de Frenkel)

(2) Tout comme dans la magnésie (24) la nécessité d'assurer la neutralité électrique de la matière transportée exige le mélange des différentes diffusivités des différents ions. La vitesse de fluage dépend évidemment de la nature de ce mélange. En particulier dans le cas d'un mécanisme par paires de Schottky, la mobilité de la paire est régie par la mobilité de l'ion le plus lent.

(3) La diffusion en volume des défauts est suivie de leur absorption au niveau des dislocations. Celle-ci est-elle immédiate ou bien faut-il attendre le déplacement d'un cran sur la dislocation pour permettre l'absorption du défaut? De plus quand un cran émet ou absorbe une lacune il change sa nature électrique et sa possibilité d'absorber d'autres lacunes; par contre un mécanisme par paires neutres ne modifie pas la configuration du cran.

(4) La dissociation des dislocations peut avoir une influence sur la montée.

Tous ces problèmes sont compliqués du point de vue géométrique; si la structure "vraie" du spinelle stoéchiométrique est mal connue, celle des spinelles non stoéchiométrique l'est encore moins.

Notre valeur de 5,2 ev est du même ordre de grandeur que l'énergie de frittage de $MgAl_2O_4$ (5,05 ev) mesurée par Bratton (25) pour les stades initial et intermédiaire. Il attribue cette énergie à la diffusion en volume de l'oxygène. Mais ici, encore l'effet de la stoéchiométrie est mal connu.

.....

C O N C L U S I O N

.....

Cette étude nous a permis de nous familiariser avec les techniques de déformation à haute température nécessitant l'emploi de matériaux réfractaires. Elle nous a permis de caractériser le mode de déformation en fluage de $\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,8}$ entre 1300°C et 1550°C pour des contraintes variant entre 6 kgf/mm² et 10kgf/mm².

- le spinelle $\text{MgO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1,8}$ se déforme par glissement de dislocations coin dans deux plans $\langle 110 \rangle$ orthogonaux.

- Les courbes de fluage présentent un stade permanent précédé d'un stade transitoire.

- La vitesse de fluage permanent croît avec la contrainte suivant une loi $\dot{\epsilon} \propto \sigma^{3,9}$. L'énergie d'activation de 5,2 ev ne dépend pas de la contrainte dans le domaine étudié.

- Les différentes observations nous ont permis de classer le mécanisme de fluage comme un fluage de glissement contrôlé par la montée.

- L'évolution de la sous structure de dislocations a été suivie au fur et à mesure de la déformation par la technique de Berg-Barrett. La sous structure est d'abord constituée de bandes de glissement parallèles aux directions $\langle 110 \rangle$; ces bandes se réarrangent ensuite et forment une sous structure cellulaire très bien définie.

On peut représenter une paroi de cellule par un sous joint de flexion à une famille de dislocations coin; il existe de part et d'autre du sous joint une accumulation de dislocations de signe opposé. Ces parois sont essentielles pour le mécanisme de fluage. Elles semblent contrôler la montée et l'annihilation des dislocations. Il serait intéressant d'étudier de plus près le rôle exact joué par ces parois, en particulier comment varie la désorientation de part et d'autre en fonction de la contrainte et de la température. Ceci pourrait être analysé soit par topographies de Berg-Barrett soit en microscopie électronique.

Il serait également intéressant pour préciser les paramètres généraux du fluage d'analyser l'influence du passé thermomécanique de l'échantillon sur l'énergie d'activation et la sous structure.

Nous pensons dans un premier temps élargir la gamme de températures étudiées et mettre ainsi en évidence d'éventuelles variations de l'énergie d'activation. Parallèlement seront testés des cristaux stoechiométriques.

- ANNEXE 1 -

.....

Calcul du module de cisaillement μ

Le module de cisaillement μ a été calculé en utilisant la moyenne de Voigt (26)

$$\mu = C_{44} - 0,2 H$$

$$\lambda = C_{12} - 0,2 H$$

ou $H = 2 C_{44} + C_{12} - C_{11}$ est le facteur d'anisotropie.

Les constantes élastiques utilisées sont celles obtenues, à partir des mesures des vitesses de propagation d'onde ultrasoniques, par Schreiber (27) pour des cristaux de stœchiométrie 2,6 et Lewis (28) pour des cristaux stœchiométriques.

C_{11}	C_{12}	C_{44}	H	μ	λ	ν	réf
2,98	1,54	1,57	1,71	1,24	1,2	0,25	27
2,79	1,53	1,53	1,80	1,17	1,17	0,25	28

C_{11} , C_{12} , C_{44} , H, μ et λ sont exprimés en 10^{12} cgs.

Il ne semble pas que la stœchiométrie ait beaucoup d'influence sur les constantes élastiques.

- ANNEXE 2 - (d'après Mac Brayer (13))

Tableau 1 : Energies d'activation (en kcal/mole) en fonction de l'orientation et de la contrainte

Les contraintes sont résolues dans les plans {111}
 contraintes en kgf/mm^2

Axe de comp.	0,35	1,05	1,75	2,45
<110>	98	131,6	158,8	192
<111>	107,2	134,8	158,8	192
<100>	73,2	104,6	135,4	170,6

Tableau 2: Limites élastiques résolues dans les plans {111} (kgf/mm^2)

Axe de comp. Tempér.°C.		Vitesse de déformation (mm^{-1})		
		0.001	0.01	0.1
<110>	1550	0,88- 1,25	1,5 -1,42	3,34 - 2,97
	1640	0,61- 0,68	1,22- 1,32	1,84- 1,64
	1740	0,34- 0,38	0,65- 0,94	2,05- 1,16
	1850	0,19- 0,22	0,51- 0,36	0,95- 0,91
<111>	1550	1,23- 0,97	3,37- 1,01	3,99- 6,27
	1640	0,95- 0,88	1,87- 0,69	2,22- 4,12
	1740	0,54- 0,38	0,82- 0,53	1,64- 1,21
	1850	0,05- 0,14	0,40- 0,41	0,95- 1,17
<100>	1550	0,62- 0,54	0,65- 1,26	2,0 - 3,0
	1640	0,32- 0,15	0,60- 0,65	1,39- 1,86
	1740	0,18- 0,06	0,46- 0,31	0,95- 1,60
	1850	0,07- 0,05	0,16- 0,41	0,56- 0,88

- ANNEXE 3 -



Diffusion dans le spinelle $MgAl_2O_4$

Méthode de détermination	domaine de températures °C.	D		Ref
		D_0 (cm ² .s ⁻¹)	Q(kcal/ mole)	
échange isotopique O^{18}	1350- 1600	$1,5 \cdot 10^3$	136(a) 105(b)	21
Radiotraceur Mg^{28}	900- 1400	$2 \cdot 10^2$	86	22
*	1565- 1700	22,3	140	23

* : Le coefficient d'autodiffusion de Al^{3+} a été calculé à partir des coefficients d'interdiffusion du couple $MgO-Al_2O_3$ et du coefficient d'auto-diffusion de Mg^{2+} dans $MgAl_2O_4$ en utilisant une équation de Gury et Darken.

A titre de comparaison nous avons rassemblé dans le tableau ci après les énergies d'activation pour l'autodiffusion des ions dans des composés de structure spinelle.



DIFFUSION DANS DES COMPOSES DE STRUCTURE SPINELLE

Composé	Isotope diffusant	domaine de température °C	Energie d'activation (ev)	Ref
$NiAl_2O_4$	Ni^{63}		2,31	22
	Ni^{65}		2,39	29
$ZnAl_2O_4$	Zn^{65}	1000-1400	3,39	29
$CoCr_2O_4$	Co^{60}	1400-1600	2,22	30
	Cr^{51}	1400-1600	3,04	30
$NiCr_2O_4$	Ni^{63}	900-1250	2,66	22
	Ni^{63}	1150-1500	3,24	29
	Cr^{51}	950-1400	3,15	29
	O^{18}	1200-1550	2,84	31
$ZnCr_2O_4$	Zn^{65}	1000-1400	3,72	29
	Cr^{51}	1000-1300	3,52	29
$FeFe_2O_4$	Fe^{55}	800-1000	2,38	32
$NiFe_2O_4$	Fe^{55}	850-1200	3,56	22
	O^{18}	1100-1350	2,65	33
$ZnFe_2O_4$	Zn^{65}	900-1350	3,74	34
	Fe^{59}	750-1300	3,56	34



B I B L I O G R A P H I E

- . - . - . - . - . - . - . - . - . -

- (1) K.C. RADFORD, C.W.A. NEWBY:
Proc. Brit. Ceram. Soc. 9, 131, 1967
- (2) J. HORNSTRA:
J. Phys. Chem. Sol. 15, 311, 1960
- (3) S. IIDA:
J. Phys. Soc. Japan 12, 222, 1957
- (4) A. VERNEUIL:
Annales de Phys. et Chimie, 8e série t III 1904
- (5) C.C. WANG:
J. Appl. Phys. 40, 3433, 1969
- (6) M.H. LEWIS:
Phil. Mag. 14, 1003, 1966
- (7) E. BRUN, S. HAFNER, R. HARTMAN, F. LOVES:
Die Natur 12, 277, 1960
- (8) H. JAGODZINSKI, H. SAAFELD:
Z. Krist 110, 197, 1958
- (9) H. JAGODZINSKI:
Bul. Soc. Fr. Miner. XC, 575, 1967
- (10) H.L. KRONBERG:
Acta Met. 5, 507, 1957
- (11) M.H. LEWIS:
Phil. Mag. 17, 481, 1968
- (12) N. DOUKHAN, R. DUCLOS, B. ESCAIG:
Conf. Défauts de réseau dans les cristaux ioniques (Marseille 1973)
Journal de Physique (à paraitre)
- (13) R.D. MAC BRAVER:
Doctoral Dissertation 1965
(North Carolina State University - Raleigh)
- (14) J.P. POIRIER :
Thèse d'état - Paris Sud. 1971
- (15) NEWKIRK:
Trans of A I M E 215, 483, 1959
- (16) M. WILKENS:
Can. J. Phys. 45, 567, 1967
- (17) G. COULON:
Thèse de 3° cycle Lille I 1973
- (18) J.L. FARVACQUE :
Thèse de 3° cycle Lille I 1972

- (19) J. WEERTMAN:
Trans A S M 61, 681, 1968
- (20) W. BLUM
Phys. stat. sol (b) 45, 561, 1971
- (21) K. ANDO, Y. OISKI :
(a) Yogyo- Kyokai- Shi. 80, 8, 1972
(b) Communication personnelle
- (22) R. LINDNER, A. AKERSTRÖM:
Z. Physik chem (NF) 18, 303, 1958
- (23) W.P. WHITNEY-VS STUBICAN
Amer Ceram Soc.Bull 49, 388 1970
- (24) M.HURM:
Thèse d'état Lille 1-1973
- (25) R.J. BRATTON :
J. Amer. Ceram Soc. 52, 417, 1969
" " " " 54, 141, 1971
- (26) J.P. HIRTH, J. LOTHE
Theory of dislocations.
Mc Graw Hill 1968, p. 404
- (27) E.SCHREIBER :
J. Appl. Phys 38, 2508, 1967
- (28) M.F. LEWIS
J. Acoust Soc. Amer 40, n° 3, 1966
- (29) R. LINDNER, A. AKERSTRÖM:
Z. Phys. Chem. 6, 162, 1956
- (30) R. Sun:
J. Chem. Phys. 28, 290, 1958
- (31) W.D. KINGERY, D.C.HILL, R.P. NELSON:
J. Am.Ceram. Soc. 43, 473, 1960
- (32) L. HIMMEL, R. MEHL, C.E. BIRCHENALL:
Trans of AIME 197, 827, 1953
- (33) M.M. O'BRYAN, F.V.DIMARCELLO:
J. Am. Ceram. Soc. 53, 413, 1970
- (34) R. LINDNER
Acta Chem.Scand 6, 457, 1952