

50376
1983
31

N° d'ordre : 582

50376
1983
31

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

U.E.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR D'ETAT

SCIENCES PHYSIQUES

par

Jacques CRAMPON

ETUDE DES MECANISMES ET DE LA MICROSTRUCTURE DE LA DEFORMATION PLASTIQUE D'OXYDE DE MAGNESIUM (MgO) A GRAINS TRES FINS



Soutenue le 29 Juin 1983 devant la Commission d'Examen

M.M.	B.	ESCAIG	}	Rapporteurs
	A.	MOCELLIN		
	J.	PHILIBERT		
	J.L.	CHERMANT	}	Examineurs
	J.C.	DOUKHAN		
	P.F.	GOBIN		

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, GLACET GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEAUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKOUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNAL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel
M. WERNER Georges
M. WOSNIAK Michel
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale
Informatique fondamentale appliquée
Hydrométallurgie
Algèbre

A Ma Femme.

A Mes Enfants.

Table des Matières

INTRODUCTION	1
I - MÉCANISMES DU FLUAGE À HAUTE TEMPÉRATURE DES POLYCRISTAUX, FLUAGE-DIFFUSION DANS MgO,	7
I-1 - GENERALITES	9
I-2 - FLUAGE-DIFFUSION DES POLYCRISTAUX A GRAINS FINS	11
I-2-1 - Modèle de Nabarro et Herring	
I-2-2 - Modèle de Coble	
I-3 - GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS	12
I-3-1 - Compatibilité de la déformation	
I-3-2 - Intercalation de grain	
I-3-3 - Superplasticité structurale	
I-4 - DIFFUSION IONIQUE DANS MgO	16
I-4-1 - Diffusion lacunaire dans MgO	
I-4-2 - Diffusion du magnésium	
I-4-3 - Diffusion de l'oxygène	
I-4-3-1 - Diffusion dans le monocristal	
I-4-3-2 - Diffusion dans le polycristal	
I-4-3-3 - Diffusion aux joints de grains	
I-4-4 - Conclusion	
I-5 - FLUAGE-DIFFUSION DANS MgO	25
I-5-1 - Position du problème	
I-5-2 - Effet des impuretés sur l'énergie d'activation du fluage contrôlé par la diffusion dans MgO	
I-5-3 - Conclusion	

II - MÉTHODES EXPÉRIMENTALES	33
II-1 - MATÉRIAU	35
II-1-1 - Elaboration du matériau	
II-1-2 - Caractérisation du matériau	
II-2 - OBSERVATION DE LA MICROSTRUCTURE	38
II-2-1 - Préparation des lames minces pour l'observation en M.E.T.	
II-2-1-1 - Phase de pré-amincissement	
II-2-1-2 - Amincissement final	
a) amincissement chimique	
b) amincissement ionique	
II-2-2 - Microstructure d'oxyde de magnésium à grains très fins.	
II-2-2-1 - Microstructure initiale	
II-2-2-2 - Microstructure de recuit	
II-3 - APPAREILLAGE DE DÉFORMATION À HAUTE TEMPÉRATURE	49
II-3-1 - Eprouvettes de déformation	
II-3-2 - Machine de fluage	
II-3-2-1 - Dispositif d'application de la charge	
II-3-2-2 - Système de mesure de la déformation	
II-3-2-3 - Régulation et mesure de la température	
II-3-3 - Dispositif de déformation à vitesse constante.	
III - ÉTUDE MÉCANIQUE ET STRUCTURALE DU FLUAGE DE MgO À GRAINS TRÈS FINS	57
III-1 - COURBES DE FLUAGE	59
III-2 - ÉCHANTILLONS TYPE A ($d_g = 0,1 \mu\text{m}$) ET TYPE B ($d_g = 0,2 \mu\text{m}$)	61

III-2-1 - Influence de la température : Energie d'activation	
III-2-2 - Influence de la contrainte : Exposant de contrainte	
III-3 - ECHANTILLONS TYPE C ($d_g = 1 \mu m$)	67
III-3-1 - Influence de la température	
III-3-2 - Influence de la contrainte	
III-3-3 - Influence de la taille de grain	
III-4 - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DU FLUAGE	72
III-4-1 - Aspect général de la microstructure de déformation	
III-4-2 - Glissement aux joints de grains	
III-4-3 - Redistribution de la porosité	
IV - DISCUSSION ET INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS DU FLUAGE	81
IV-1 - MECANISMES ATOMISTIQUES DU FLUAGE DE MgO A GRAINS FINS	83
IV-1-1 - Fluage - diffusion	
IV-1-2 - Diffusivités apparentes déduites du fluage	
IV-1-3 - Interprétation de l'énergie d'activation du fluage.	
IV-1-4 - Influence de la croissance de grain en cours d'essai sur la cinétique apparente du fluage	
IV-2 - MECANISME DE L'ACCOMMODATION DES INCOMPATIBILITES DE DEFORMATION ENTRE GRAINS VOISINS	97
IV-2-1 - Glissement aux joints de grains	
IV-2-2 - Réarrangement de la phase poreuse	
IV-2-2-1 - Description de la porosité	
IV-2-2-2 - Evolution diffusive de la porosité et fluage - diffusion	

IV-2-2-3 - Discussion de l'équation de fluage	
IV-3 - CONCLUSION DU CHAPITRE	110
V - DÉFORMATION À VITESSE IMPOSÉE	113
V-1 - ETUDE DES PREMIERS STADES DE LA DEFORMATION	115
V-1-1 - Courbes contrainte-déformation	
V-1-2 - Paramètres d'activation	
V-1-2-1 - Effet de la température	
V-1-2-2 - Effet de la vitesse de sollicitation	
V-1-2-3 - Influence de la taille de grain	
a) <i>Cinétique de croissance de grain dans MgO</i>	
b) <i>Effet de la taille de grain sur la contrainte</i>	
V-1-3 - Microstructure de déformation	
V-1-4 - Conclusion	
V-2 - ETUDE DES GRANDES DEFORMATIONS : SUPERPLASTICITE STRUCTURALE	131
V-2-1 - Détermination des conditions expérimentales	
V-2-2 - Aspect macroscopique des éprouvettes déformées superplastiquement	
V-2-3 - Evolution de la microstructure	
V-3 - DISCUSSION DU CHAPITRE	138
CONCLUSION GÉNÉRALE	143

ANNEXE I - EFFET DES IMPURETÉS SUR L'ÉNERGIE D'ACTIVATION 149
DU FLUAGE CONTRÔLÉ PAR LA DIFFUSION DANS MgO

A_I-I - INTRODUCTION

A_I-II - DIFFUSION LACUNAIRE DANS MgO

A_I-II-1 - Cas d'un excès de lacunes anioniques

A_I-II-2 - Cas d'un excès de lacunes cationiques

A_I-III - DISCUSSION

ANNEXE II - FRITTAGE - RÉACTION SOUS CHARGE 161

ANNEXE III - MODIFICATION D'UN PORTE-OBJET POUR AMINCISSEUR IONIQUE (Commonwealth IMMI.V) 167

A_{III}-I - PRESENTATION DU PROBLEME

A_{III}-II - TECHNIQUES ANTERIEURES

A_{III}-III - SOLUTIONS APPORTEES

ANNEXE IV - REARRANGEMENT DIFFUSIF DE LA POROSITÉ 175

A_{IV}-I - EQUATIONS DE TRANSPORT

A_{IV}-II - SOLUTIONS

A_{IV}-III - VITESSE DE FLUAGE

A_{IV}-IV - DISTRIBUTION DES CONTRAINTES NORMALES AUX JOINTS DE GRAINS.

BIBLIOGRAPHIE

INTRODUCTION

Les oxydes métalliques sont utilisés depuis très longtemps dans les industries traditionnelles des réfractaires, du bâtiment et des céramiques fines. Aujourd'hui, l'intérêt pour ces oxydes ne cesse de croître en raison du développement de leurs applications dans les technologies modernes : comme matériau laser (Pb₂Sn), comme transducteur piézoélectrique (BaTiO₃), comme matériau bio-compatible (Al₂O₃) et comme échangeur thermique (céramique poreuse).

L'intérêt porté à ces oxydes ne se limite pas strictement à leur possibilité d'exploitation technologique : en tant que minéraux, ils constituent l'essentiel des matériaux géologiques, et de ce point de vue le périclase (MgO) avec sa structure dense entre dans la composition des couches profondes du manteau terrestre dont il conditionne la viscosité [1,2].

Le champ d'application privilégié des oxydes métalliques demeure cependant celui des ultra-réfractaires en raison de leur bonne résistance mécanique et de leur inertie chimique sous atmosphère oxydante à très haute température. Pour cette utilisation technique, ils se présentent généralement sous forme de polycristaux (céramiques frittées) et il convient alors d'éviter une trop grande fragilité intergranulaire.

Dans cette optique, les études de la plasticité des céramiques se sont tout d'abord attachées aux modes de déformation intracristalline permettant, par un nombre de systèmes de glissement suffisamment élevé, le changement de forme des grains compatible à la déformation plastique (critère de Von Mises). Par la suite, d'autres études relatives à la déformation de MgO, Al₂O₃, UO₂... ont montré que le glissement aux joints de grains pouvait également constituer un mécanisme de déformation très important, notamment dans les oxydes à grains fins [3 - 5].

L'intérêt pour l'étude des mécanismes de fluage faisant intervenir directement les joints de grains dans les oxydes se justifie par la question de savoir si une taille de grain très fine

($\leq 1 \mu\text{m}$) et relativement stable permet d'accroître de façon très sensible la ductilité des céramiques jusqu'à leur conférer des propriétés de superplasticité structurale [6].

Notre collaboration avec le Laboratoire du Professeur Chaklader à Vancouver nous a permis d'aborder l'étude des mécanismes de déformation de polycristaux à grains très fins en disposant d'échantillons de magnésie frittée (MgO) de taille de grain descendant jusqu'à 750Å. Le choix de MgO est bien adapté aux problèmes soulevés par cette recherche : diffusion, rôle des joints, influence des impuretés, de la porosité, ... En effet, avec sa structure ionique simple de type NaCl , l'oxyde de magnésium est généralement considéré, au même titre que l'alumine (Al_2O_3), comme un matériau modèle et l'on dispose de ce fait d'un grand nombre de données pouvant servir utilement dans l'interprétation de notre étude (Energies d'autodiffusion, limites élastiques, ...).

Les études mécaniques antérieures de MgO polycristallin sont nombreuses mais l'incidence directe de la taille de grain sur les propriétés plastiques a été relativement peu abordée [7-9]. On constate de même un aspect expérimental peu développé dans ces études, celui d'un examen systématique et détaillé de la microstructure de déformation à l'échelle du microscope électronique. Il faut noter à ce propos que la difficulté d'obtenir de façon reproductible des lames minces dans les céramiques à grains fins n'a été surmontée qu'au cours de cette dernière décennie avec le développement de l'amincissement ionique.

Les caractéristiques mécaniques et microstructurales qui ressortent de notre étude montrent que dans le domaine de taille de grain exploré (0.1 - $1\mu\text{m}$) la déformation se produit essentiellement par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion de lacunes le long des joints et pouvant aller jusqu'à des intercalations de grains aux grandes déformations.

Dans la mesure où la diffusion de matière apparaît comme le mécanisme principal d'accommodation du glissement aux joints, nous rappelons dans le premier chapitre de ce mémoire les principaux modèles de fluage-diffusion existants, ainsi que les résultats de la diffusion ionique dans MgO. Nous y abordons également l'étude de l'influence des impuretés sur les énergies d'activation du fluage contrôlé par la diffusion dans un oxyde M.O.

Nous consacrons le chapitre II à la description des techniques expérimentales mises en oeuvre pour déformer et caractériser en microscopie électronique nos échantillons avant et après la déformation.

Les essais de fluage ayant permis de déterminer l'influence de la contrainte, de la température et de la taille de grain sur la vitesse de déformation sont présentés dans le chapitre III. L'on y décrit également les observations microstructurales effectuées après déformation.

La discussion de ces résultats au chapitre IV développe à deux niveaux les questions fondamentales que l'on se pose : quel est au niveau atomique le type de diffusion qui régit la cinétique du fluage? Comment s'effectue à l'échelle du grain l'accommodation de la déformation entre grains différents compte tenu de la porosité intergranulaire présente?

Dans le chapitre V enfin, le réarrangement de la phase poreuse observé au cours de déformations à vitesse imposée allant jusqu'à $\epsilon_{\text{vraie}} \approx 100\%$ est discuté à la lumière du modèle de superplasticité proposé par Ashby et Verrall.

BIBLIOGRAPHIE SOMMAIRE

.....

- | 1 | R.B. GORDON,
J. Geophys. Res., 70, (1965), 2413.

- | 2 | R.B. GORDON,
Geophys. J.R. Astr. Soc., 14, (1967), 33
Cité par : J.P. POIRIER,
Plasticité   haute température des solides cristallins,
Edit. Eyrolles, Paris, (1976), 298.

- | 3 | J.H. HENSLER and G.V. CULLEN,
J. Amer. Ceram. Soc., 50, (1967), 584.

- | 4 | A.H. HUEUR, R.M. CANNON, and N.J. TIGHE,
Ultra Fine. Grain. Ceramics, Proc. of 15th. Sagamore. Conf.,
Syracuse. Univ. Press, (1970), 339.

- | 5 | W.M. ARMSTRONG, W.R. IRVINE and R.H. MORTINSON,
J. Nucl. Mat, 7, (1962), 133.

- | 6 | P.E.D. MORGAN,
Ultra Fine. Grain. Ceramics.,
Syracuse. Univ. Press, NEW-YORK, (1970), 251.

- | 7 | E.M. PASSMORE, R.H. DUFF and T. VASILOS,
J. Amer. Ceram. Soc., 49, (1966), 594.

- | 8 | G.R. TERWILLIGER, H.K. BOWEN and R.S. GORDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 53, (1970), 241.

- | 9 | R.T. TREMPER, R.A. GIDDINGS, J.D. HODGE, and R.S. GORDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 57, (1974), 421.

CHAPITRE I

MÉCANISMES DU FLUAGE À HAUTE TEMPÉRATURE DES POLYCRISTAUX

FLUAGE - DIFFUSION DANS MgO

Selon la taille de grain, le fluage des matériaux céramiques à haute température procède principalement par la diffusion de matière sous contrainte soit en volume (incluant ou non le mouvement des dislocations) soit aux joints de grains, et le glissement aux joints de grains.

Cette étude ayant trait à la déformation de polycristaux à grains très fins dénués de dislocations, nous examinerons dans la première partie de ce chapitre les modèles essentiels du fluage-diffusion par transport de lacunes entre joints et nous discuterons le rôle du glissement aux joints qui lui est couplé.

Le fluage-diffusion dans un cristal ionique mettant en jeu la diffusion des anions et des cations, la deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à une courte revue bibliographique de la diffusion ionique dans MgO.

A partir du coefficient de diffusion moléculaire résultant du couplage ambipolaire anion-cation nous discuterons dans la dernière partie les énergies d'activation de diffusion possibles dans le fluage de MgO.

I-1 - GENERALITES

Les différents mécanismes microscopiques opérant lors du fluage à haute température d'un matériau polycristallin peuvent être comparés aisément en les exprimant par une même loi générale de déformation plastique à haute température. En outre, pour des raisons de commodité on peut distinguer deux cas selon que l'origine de la déformation se situe dans le mouvement des dislocations ou dans celui des défauts ponctuels.

Sous l'effet d'une contrainte appliquée le déplacement des défauts cristallins produit une déformation dont la cinétique s'accélère avec la température suivant la théorie des processus thermiquement activés. La vitesse de fluage secondaire ou quasi-permanent $\dot{\epsilon}$ est généralement formulée par une équation du type :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A \sigma^n}{kT d_g^m} D_0 \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right)$$

valable dans les conditions expérimentales où elle a été établie. La variation ΔG représente l'enthalpie libre d'activation du défaut contrôlant le processus élémentaire de la déformation.

Les principaux paramètres physiques indépendants qui régissent l'équation du fluage sont la contrainte appliquée σ , la température T et la taille de grain moyenne d_g . Les valeurs spécifiques des exposants m et n prévus par les modèles caractérisent les mécanismes de déformation mis en jeu.

Dans le cas des mécanismes mettant en jeu le glissement des dislocations la sensibilité de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ à la contrainte se traduit généralement par un exposant de contrainte n de valeur comprise entre 3 et 5. Ce type de déformation est représenté par le modèle de J. Weertman [1] où le fluage est contrôlé par la montée des dislocations.

L'effet principal de la taille de grain sur la vitesse de déformation est décrit par la relation classique de Hall et Petch : ($\sigma = \sigma_0 + k d_g^{-1/2}$) ; en dehors de cet effet, la déformation n'est pas autrement sensible à la taille de grain. Les mécanismes qui existent indépendamment de la présence des joints de grains sont prépondérants dans les polycristaux de grande taille de grain ($d_g \gtrsim 100 \mu\text{m}$) dont les lois de fluage ne sont pas sensiblement différentes de celles des monocristaux.

La déformation elle même peut être due au transport de matière par diffusion lacunaire entre les défauts cristallins. Dans un polycristal les sources et puits de lacunes sont les joints de grains, les sous-joints ou même les dislocations isolées.

La présence des joints de grains devient essentielle lorsque la taille de grain est si fine qu'on ne s'attend pas à ce que les dislocations y jouent un grand rôle. On peut estimer cette taille en la comparant à la taille critique $L = \frac{\mu b}{\sigma}$ qui permet le fonctionnement des

sources de dislocations. Dans MgO cette taille est typiquement inférieure à quelques microns lorsque les contraintes appliquées sont comprises entre 10 et 100 MPa. En particulier nos échantillons, de taille de grain 0,1 μm après élaboration, s'avèrent dénués de dislocations.

Lorsque le rôle de sources et puits de lacunes est rempli uniquement par les joints de grains on a alors un fluage du type Nabarro-Herring [2, 3] caractérisé par une loi de variation linéaire de la vitesse $\dot{\epsilon}$ avec la contrainte appliquée σ . La vitesse de fluage dépend étroitement de la taille de grain d_g qui représente la dimension caractéristique du problème de diffusion ($m = 1, 2$ ou 3).

Notre travail étant limité à l'étude de polycristaux de taille de grain submicronique et micronique, il nous paraît utile d'examiner plus en détail les deux principaux modèles afférents à cette dernière catégorie de mécanismes. Ces modèles élaborés pour les métaux seront ensuite étendus aux céramiques à partir du concept de coefficient de diffusion effectif.

I-2 - FLUAGE-DIFFUSION DES POLYCRISTAUX A GRAINS FINS

A température élevée, la déformation plastique des matériaux à grains fins peut se produire sous l'action de la contrainte appliquée par transport de matière direct entre les joints de grains.

I-2-1 - MODELE DE NABARRO ET HERRING

On doit à F.R.N. Nabarro [2] l'idée que sous l'action d'un champ de contrainte non hydrostatique la concentration d'équilibre thermique de lacunes est modifiée de façon différente au voisinage des surfaces d'orientation distincte : le cas typique est celui d'un grain cubique soumis à un régime de contrainte équivalent à un cisaillement pur ; l'enthalpie de formation des lacunes augmente de la quantité $\sigma\Omega$ sur les faces en compression et diminue de la même quantité sur les faces en traction (Ω volume atomique).

Le gradient de concentration apparu $\frac{2\sigma\Omega}{kT d_g}$ provoque un flux de lacunes des faces en tension vers les faces en compression et donc un flux d'atomes en sens inverse. Ce transport de matière direct entre surfaces se traduit par une déformation macroscopique du cristal.

A partir de ces bases et en tenant compte de la géométrie particulière des grains dans un polycristal, C. Herring [3] aboutit à une équation d'état du fluage-diffusion de la forme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega D_v}{kT d_g^2}$$

où D_v est le coefficient d'autodiffusion en volume.

I-2-2 - MODELE DE COBLE

Le traitement de R.L. Coble [4] est en fait une extension, au cas du transport de matière préférentiel le long des joints eux-mêmes, du fluage Nabarro-Herring par diffusion de matière intragranulaire.

L'équation d'état correspondant à ce mécanisme s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega \delta D_j}{kT d_g^3}$$

où δ et D_j sont respectivement la largeur et le coefficient d'autodiffusion intergranulaires.

La diffusion aux joints et la diffusion intragranulaire agissant en parallèle, les lois obtenues laissent prévoir que le fluage diffusion du type Coble est d'autant plus important que la température est moins élevée et la taille de grain plus petite.

I-3 - GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS

Le fluage-diffusion est bien compris et les modèles qui en rendent compte s'appliquent correctement tant que les déformations restent faibles. Cependant, la compatibilité de la déformation entre grains

voisins c'est à dire le maintien de la cohésion de l'éprouvette n'est obtenue que si la diffusion lacunaire s'accompagne aussi de glissement le long des joints de grains.

Dans le cas des grandes déformations, par contre, un mécanisme d'intercalation de grain semble mieux à même de décrire la déformation non affine des grains individuels par rapport à la déformation macroscopique de l'échantillon. Ici la contribution du glissement aux joints de grains à la déformation totale paraît essentielle.

I-3-1 - COMPATIBILITE DE LA DEFORMATION

C'est I.M. Lifschitz [5] qui le premier prit en compte le glissement aux joints dans le problème de la déformation par transport de matière entre les joints de grains.

La nécessité de ce glissement aux joints lors du fluage-diffusion d'un agrégat polycristallin a été illustrée par T.G. Langdon [6] fig. (I.1). Si le transport de matière vers les joints en traction n'est pas accompagné de glissement le long des joints obliques on aboutit à la situation peu réaliste de perte de cohérence du polycristal le long des joints verticaux.

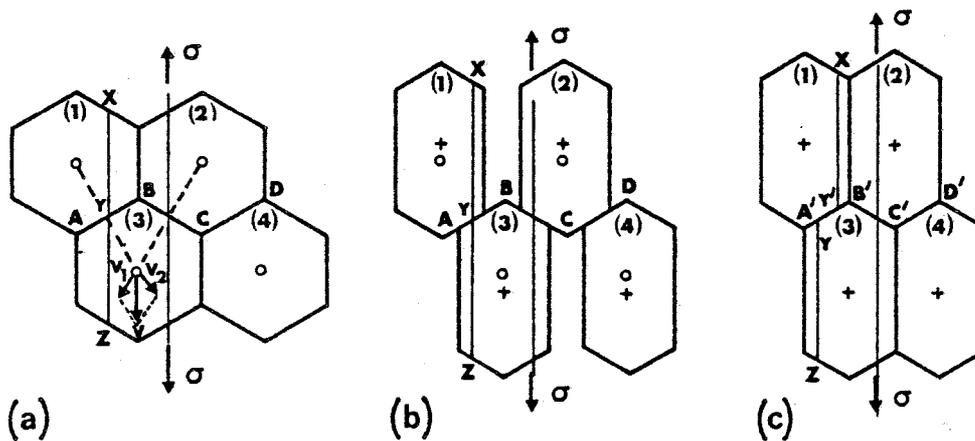


Fig 1.1 (a) Etat initial de quatre grains hexagonaux. La ligne repère XYZ est parallèle à σ . (b) Elongation des grains par fluage-diffusion sans glissement. La ligne repère XYZ est inchangée. (c) Nécessité d'un glissement aux joints pour maintenir la cohésion des grains. La ligne se divise en deux segments XY' et Y''Z décalés au niveau du joint. (d'après Langdon | 6 |)

Depuis, le problème des contributions respectives du fluage-diffusion de type Nabarro-Herring ou Coble et du glissement aux joints à la déformation totale a fait l'objet de nombreuses études [7,9]. En partant de l'idée de base que le glissement aux joints est contrôlé par le processus d'accommodation des incompatibilités développées soit localement par les irrégularités du joint lui-même, soit à plus longue distance au point de rencontre de plusieurs joints (plutôt que par la viscosité intrinsèque du joint) R. Raj et M.F. Ashby [10] ont montré que finalement le flux de diffusion et le glissement de compatibilité sont deux mécanismes couplés qui s'accommodent mutuellement.

La déformation résultante qui peut être décrite aussi bien comme due au fluage-diffusion des grains accommodé par le glissement de compatibilité que la réciproque, se traduit par une équation d'état de la forme généralisée :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega D_v}{kT d_g^2} \left(1 + \frac{\Pi \delta D_j}{d_g D_v} \right) \quad (\text{I} - 1)$$

prenant en compte les flux de matière aux joints et en volume.

I-3-2 - INTERCALATION DE GRAIN

Il reste à discuter, dans les conditions du fluage-diffusion, de la réalité d'une déformation uniforme, telle qu'à partir d'une structure de grain equiaxe on observerait une évolution morphologique des grains affine à la déformation macroscopique de l'échantillon. En effet, dans les céramiques où le fluage-diffusion a été invoqué pour rendre compte des résultats expérimentaux, l'élongation réelle des grains n'a jamais été observée [11]

Dans cet esprit, W.R. Cannon [12] a montré qu'un glissement aux joints d'un type différent de celui nécessaire à la simple condition de compatibilité, contribue également à la déformation totale en fluage-diffusion. Cette différence concerne la géométrie macroscopique du glissement et non les mécanismes microscopiques mis en jeu.

La caractéristique essentielle de l'écoulement que W.A. Rachinger

[13] est le premier à avoir clairement établi, réside dans le fait que les grains de l'agrégat peuvent changer de voisins, permettant ainsi de grandes déformations macroscopiques sans une déformation significative des grains eux-mêmes.

La synthèse de ces idées a été réalisée par M.F. Ashby et R.A. Verrall [14] qui ont élaboré un modèle d'intercalation de grain avec accommodation par fluage-diffusion, dont la topologie est fondamentalement différente de celle du fluage-diffusion de Nabarro-Herring et Coble.

L'événement élémentaire typique de la déformation par échange de voisins est le changement de forme d'un groupe de quatre grains passant par une position de col (fig. I-2). Le glissement des grains les uns contre les autres est accommodé par de légères déformations cycliques des grains par fluage-diffusion.

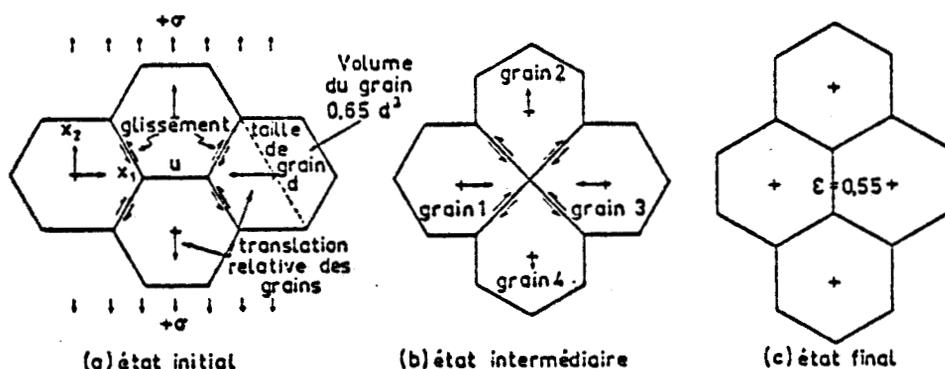


Fig 1.2. Evénement unité de déformation par intercalation de grains. La déformation finale du groupe de 4 grains est $\epsilon = 55\%$ mais la forme des grains est inchangée. (d'après Ashby et Verrall [14])

En admettant que les flux de matière se produisent simultanément en volume et le long des joints Ashby et Verrall arrivent à l'équation d'état suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{98 \sigma \Omega D_v}{kT d_g^2} \left(1 + \frac{\Pi \delta D_j}{d_g D_v} \right) \quad (I - 2)$$

valable si l'on néglige la faible contrainte de seuil due à la fluctuation d'aire de joint au passage de la position de col.

Bien que cette équation soit exactement de la même forme que celle du fluage-diffusion classique (equ I-1), elle prévoit cependant une vitesse de déformation environ sept fois supérieure, du fait qu'ici l'accommodation se fait davantage par des circuits de diffusion plus courts.

I-3-3 - SUPERPLASTICITE STRUCTURALE

Finalemment du point du vue macroscopique la différence entre les deux types de fluage-diffusion peut se réduire à deux caractéristiques distinctes.

Dans le premier cas, le nombre des grains dans une section droite de l'éprouvette reste constant et en moyenne les grains subissent la même déformation que l'éprouvette elle même.

Dans le second cas, les grains demeurent sensiblement équiaxes et la variation de leur nombre dans une section droite rend compte de la déformation totale de l'agrégat.

Par ailleurs les conditions générales d'apparition et les caractères de la superplasticité structurale sont liés à l'existence de grains très fins équiaxes qui se déforment peu, demeurant équiaxes même après des déformations de l'ordre de 1000 %. On est donc conduit à expliquer le comportement superplastique d'un polycristal métallique comme résultant principalement d'un glissement de réarrangement contrôlé par la diffusion de matière entre les joints.

I-4 - DIFFUSION IONIQUE DANS MgO

Le fluage-diffusion dans la structure MgO peut être traité comme celui des matériaux métalliques, en considérant deux espèces chargées électriquement : le cation et l'anion qui diffusent dans leur sous-réseau respectif. On s'accorde généralement pour considérer que les défauts de type Schottky sont prépondérants dans MgO.

I-4-1 - DIFFUSION LACUNAIRE DANS MgO

Dans le cas d'un mécanisme lacunaire le coefficient de diffusion du cation Mg^{2+} et celui de l'anion O^{2-} s'écrivent respectivement :

$$D_{Mg} = [L_{Mg}] D_{LMg} \quad \text{et} \quad D_0 = [L_0] D_{LO}$$

où D_{LMg} et D_{LO} sont les coefficients de diffusion respectifs des lacunes

cationiques et anioniques ($D_{LMg} = D_{LMg}^0 \exp \left(- \frac{H_m^{Mg}}{KT} \right)$).

La fraction atomique des lacunes cationiques chargées négativement $[L_{Mg}]$ et celle des lacunes anioniques chargées positivement $[L_0]$ ne sont pas indépendantes. Elles sont couplées d'une part thermiquement par la constante de Schottky classique des cristaux ioniques :

$$[L_{Mg}] [L_0] = K_S = e^{-\frac{H_F^S}{KT}}$$

et d'autre part électriquement par la condition de neutralité électrique du cristal.

Dans le cas qui nous intéresse où le cristal contient une fraction atomique x d'impureté trivalente $[Fe_{Mg}^{3+}]$, la neutralité électrique impose qu'il ait davantage de lacunes cationiques qu'anioniques :

$$[L_{Mg}] = [L_0] + \frac{x}{2}$$

Du fait de la présence d'impuretés aliovalentes dans les cristaux étudiés et en dépit des nombreuses expériences de diffusion dans MgO on ne peut assurer que ses caractères intrinsèques aient été parfaitement déterminés. Des différents points de vue qui se dégagent de ces études nous retiendrons de préférence celui de Harding et Price car il nous semble actuellement le mieux rendre compte des expériences de fluage dans MgO les plus significatives.

I-4-2 - DIFFUSION DU MAGNESIUM

R. Lindner et G.D. Parfitt [15] ont effectué la première étude de la diffusion du radiotracteur ^{28}Mg dans MgO et déterminé par comptage le profil de pénétration. Dans un domaine de température restreint (1400 - 1600°C) ils obtiennent un coefficient d'autodiffusion de Mg^{2+} pouvant être décrit par la relation :

$$D_{\text{Mg}} = 2.5 \cdot 10^{-1} \exp \frac{- 3,43 \text{ eV}}{KT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

B.C. Harding et al [16], puis à partir d'expériences plus significatives, B.C. Harding et D.M. Price [17] ont étendu les mesures du coefficient d'autodiffusion de Mg^{2+} jusqu'à 2350°C.

Ces auteurs observent deux domaines distincts dans le diagramme d'Arrhénius qu'ils attribuent respectivement :

- à la diffusion intrinsèque entre 1900 et 2350°C, où le coefficient d'autodiffusion D_{Mg} obéit alors à

$$D_{\text{Mg}} = 7,43 \cdot 10^{-2} \exp \frac{- 3,46 \text{ eV}}{KT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

- à la diffusion extrinsèque contrôlée par les impuretés entre 1500 et 1800°C environ, conduisant à :

$$D_{\text{Mg}} = 7,48 \cdot 10^{-6} \exp \frac{- 1,56 \text{ eV}}{KT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

L'étendue de ces domaines respectifs et la valeur du coefficient de diffusion dépendent à la fois de la teneur en impuretés du cristal (80ppm at Fe^{3+}) et de la dilution du traceur qui contient au départ 8 mg d' Al^{3+} par mole.

En dessous de 1500°C, il existe un régime de diffusion apparemment différent des précédents mais dont la validité est compromise par l'emploi de l'isotope ^{28}Mg de durée de vie ($\frac{1}{2}$ durée de vie = 21 h) plus courte que la durée nécessaire pour les expériences de diffusion à basse température.

En employant comme traceur l'isotope stable ^{26}Mg . B.J. Wuensch et al [18] ont évité les risques de dopage encourus avec l'isotope ^{28}Mg dont la transmutation conduit à ^{28}Si (stable). Ils considèrent que l'unique région qu'ils observent dans le diagramme d'Arrhénius entre 1400 et 2400°C, correspond à un régime de diffusion extrinsèque où le coefficient de diffusion de Mg^{2+} peut être représenté par :

$$D_{\text{Mg}} = 4,2 \cdot 10^{-4} \exp \frac{- 2,76 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

A partir de leurs propres résultats au dessus de 1500°C, Harding et Price proposent un désordre de Schottky du type :

$$[L_{\text{Mg}}] = [L_0] = K_S^{1/2} = e^{\frac{- H_F^S}{2kT}} : \text{intrinsèque}$$

$$[L_{\text{Mg}}] = \frac{1}{2} [\text{Fe}_{\text{Mg}}] : \text{extrinsèque}$$

L'enthalpie d'activation mesurée dans le domaine extrinsèque correspond alors à l'enthalpie de migration des lacunes cationiques : $H_m^{\text{Mg}} = 1,6 \text{ eV}$, tandis que l'enthalpie de formation déduite du régime intrinsèque vaut :

$$H_F^{\text{Mg}} = 1,9 \text{ eV}, \text{ soit } H_F^S = 2 H_F^{\text{Mg}} = 3,8 \text{ eV}.$$

Malheureusement, l'interprétation de Wuensch et al ne va pas dans le même sens. Ceux-ci considèrent que l'enthalpie d'activation unique qu'ils mesurent représente l'enthalpie de migration des lacunes cationiques extrinsèques : $H_m^{\text{Mg}} = 2,8 \text{ eV}$. Il faut cependant faire observer que les coefficients de diffusion de Mg^{2+} déterminés par ces auteurs pour deux types de cristaux de teneur en impuretés différentes (MgO Norton $\sim 1000 \text{ ppm}$, et, MgO Spicer $\sim 300 \text{ ppm}$) sont identiques alors qu'on doit s'attendre à une différence lorsque la fraction atomique de lacunes cationiques est fixée par les impuretés. Ce fait peut traduire soit une sensibilité limitée de la détermination, soit un effet prépondérant des impuretés du traceur.

I-4-3 - DIFFUSION DE L'OXYGENE

Alors qu'il n'existe pas de données concernant la diffusion intergranulaire du magnésium, quelques tentatives de mesure du coefficient d'autodiffusion intergranulaire de l'oxygène ont été réalisées.

I-4-3-1 - Diffusion dans le monocristal

Les premières mesures du coefficient d'autodiffusion de l'oxygène ^{18}O de Y. Oishi et W.D. Kingery [19] obtenues par une technique d'échange gaz/solide peuvent être représentées dans le domaine de température 1300-1750°C par l'équation :

$$D_{\text{O}} = 2.5 \cdot 10^{-6} \exp \frac{- 2,70 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Ces auteurs considèrent que le coefficient de diffusion qu'ils mesurent correspond à un domaine extrinsèque avec une enthalpie d'activation qui représente l'enthalpie de migration des lacunes d'oxygène : $H_{\text{m}}^{\text{O}} = 2,7 \text{ eV}$.

Les résultats de L.H. Rovner [20] obtenus entre 975 et 1150°C et ceux de K.P.R. Reddy [21] déterminés entre 1350 et 1550°C sont en assez bon accord et conduisent à un coefficient de diffusion de l'oxygène D_{O} représenté respectivement par :

$$D_{\text{O}} = 4,3 \cdot 10^{-5} \exp \frac{- 3,56 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s} \quad 975 < T < 1150^{\circ}\text{C}$$

$$\text{et } D_{\text{O}} = 2 \cdot 10^{-4} \exp \frac{- 3,84 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s} \quad 1350 < T < 1550^{\circ}\text{C}$$

Les impuretés aliovalentes contenues dans les échantillons de Reddy sont essentiellement Al^{3+} 60 ppm at et Si^{4+} 20 ppm at, mais la teneur en cation monovalent (Li^+ , Na^+ , ...) n'est pas spécifiée. L'enthalpie d'activation $H = 3,84 \text{ eV}$ est trop faible pour rendre compte de l'estimation minimum $H_{\text{F}}^{\text{S}} + H_{\text{m}}^{\text{O}} = 3,8 + 2,7 = 6,5 \text{ eV}$, que l'on s'attend à observer en présence du déficit des lacunes anioniques induit par les impuretés 3+ ou 4+ précédentes. Reddy estime que ses résultats repré-

sentent soit un régime intrinsèque, soit un régime extrinsèque contrôlé par une impureté cationique monovalente, alors majoritaire.

Une analyse chimique plus fine de ces échantillons devrait aider à notre avis à lever cette indétermination.

I-4-3-2 - Diffusion dans le polycristal

La diffusion préférentielle de l'oxygène le long des joints de grain dans MgO polycristallin a été mise en évidence de façon indirecte par H. Hashimoto et al [22] entre 1050 et 1440°C.

Les coefficients de diffusion D_0 qui sont mesurés sont plus élevés que dans le monocristal et varient selon la taille des particules polycristallines qui sont utilisées. Lorsque la taille des grains ($d_g = 15 \mu\text{m}$) est substituée à celle des particules dans le calcul de l'aire de la surface d'échange qui conduit au coefficient D_0 , l'ensemble des mesures peuvent être décrites par une seule équation :

$$D_0 = 4,5 \cdot 10^{-7} \exp \frac{- 2,6 \text{ eV}}{KT} \text{ cm}^2/\text{s}$$

sensiblement analogue à celle déterminée par Oishi et Kingery [19] dans le monocristal.

Ces résultats suggèrent que la diffusion accélérée de l'oxygène le long des joints conduit au tout début de l'échange à leur saturation en ^{18}O , tandis qu'ensuite la diffusion se poursuit vers l'intérieur des grains, à partir des joints saturés.

Faisant suite à ce travail, S. Shirasaki et M. Hama [23] ont mesuré dans le même domaine de température les caractéristiques de la diffusion de l'oxygène dans des polycristaux poreux ($d = 3,25 \text{ g/cm}^3$, $d_g = 1,7 \mu\text{m}$) élaborés à 1270°C. Il semble que l'on puisse distinguer dans la mesure de D_0 en fonction de la température une transition extrinsèque/intrinsèque vers 1260°C due selon ces auteurs à une dissolution insuffisante des impuretés cationiques monovalentes dans ce matériau élaboré à basse température.

Leurs mesures sont représentées par :

$$D_O = 1,1 \cdot 10^{-8} \exp \frac{-2,61 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s} \quad 1020 < T < 1260^\circ\text{C}$$

$$\text{et } D_O = 9,9 \cdot 10^{-3} \exp \frac{-4,46 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^2/\text{s} \quad 1260 < T < 1450^\circ\text{C}$$

Shirasaki et Hama déduisent de ces résultats l'enthalpie de migration des lacunes anioniques : $H_m^O = 2,61 \text{ eV}$ correspondant au domaine extrinsèque, et leur enthalpie de formation $H_F^O = 1,85 \text{ eV}$, soit $H_F^S = 2H_F^O = 3,70 \text{ eV}$, à partir de l'enthalpie d'activation obtenue entre 1260 et 1450°C .

I-4-3-3 - Diffusion aux joints de grains

D.R. Mc Kenzie et al [24] ont étudié la diffusion de l'oxygène au joint par échange entre une atmosphère d'oxygène enrichie avec ^{18}O et des bicristaux de MgO . Le profil de concentration en ^{18}O le long du joint est obtenu en combinant la réaction nucléaire $^{18}\text{O}[p,n]^{18}\text{F}$ produite par irradiation de protons énergétiques, avec une analyse autoradiographique de part et d'autre du joint.

Les valeurs de $\frac{\delta D_{jO}}{D_O^{1/2}}$ obtenues entre 1620 et 1740°C sont comprises entre 1 et $8 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}^{1/2}$ mais sont entachées d'une assez grande imprécision. Par exemple à 1652°C deux mesures sur le même échantillon donnent respectivement $3,3 \cdot 10^{-9}$ et $5,9 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}^{1/2}$, de même à 1695 et 1697°C les mesures respectives sont $0,77 \cdot 10^{-9}$ et $2 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}^{1/2}$. Dans ces conditions l'addition de 7000 ppm at Fe paraît accroître ce rapport d'un facteur 4 à 1670°C .

L'analyse de ce résultat compte tenu de l'incertitude expérimentale est assez délicate. Dans l'hypothèse d'un mécanisme lacunaire le rapport des diffusivités au joint et en volume peut s'écrire :

$$\frac{\delta D_{jO}}{D_O^{1/2}} \propto [L_O]^{1/2} \propto \frac{1}{[L_{Mg}]^{1/2}} \propto \frac{1}{[x/2]^{1/2}}$$

L'addition de 7000 ppm at Fe dans un cristal qui contient par ailleurs environ 1000 ppm at Al devrait donc plutôt diminuer ce rapport d'un facteur 3 environ (à moins de supposer pour une raison inconnue, que les impuretés fer ne se retrouvent qu'en volume ce qui rendrait ce rapport proportionnel à $[L_0]^{-1/2}$).

I-4-4 - CONCLUSION

Les principaux résultats concernant la diffusion dans MgO sont résumés dans le tableau I-1 et les coefficients de diffusion en volume des deux ions sont portés sur la figure I.3.

L'analyse des nombreuses études de diffusion ionique dans MgO montre qu'il n'est jamais aisé de savoir si les diffusivités observées concernent des défauts soit extrinsèques soit intrinsèques.

S'il y a un assez bon accord général pour admettre que les désordres prépondérants dans MgO sont du type défaut de Schottky, la détermination des enthalpies caractéristiques de ce défaut n'a pas abouti à une conclusion unique.

L'hypothèse de Harding et Price [17] qui proposent une enthalpie de formation $H_F^S = 3,8$ eV et une enthalpie de migration du magnésium $H_m^{Mg} = 1,6$ eV est soutenue par les résultats de Shirasaki et Hama [23] qui avancent symétriquement : $H_F^S = 3,7$ eV et $H_m^O = 2,6$ eV pour l'oxygène.

A partir d'expériences de recuit de boucles, J. Narayan et J. Washburn [25] déterminent un coefficient de diffusion dont la valeur suggère que l'oxygène contrôle la montée des boucles de dislocations. L'énergie d'activation $Q = 4,8$ eV déduite de ces expériences est attribuée à la diffusion intrinsèque de l'oxygène ; elle est cependant légèrement supérieure à toutes les énergies obtenues directement pour la diffusion de l'oxygène.

Wuensch et al [18] considèrent que l'enthalpie de migration des lacunes de magnésium est $H_m^{Mg} = 2,8$ eV et que l'ensemble des mesures de la diffusion du magnésium dans MgO sont extrinsèques. C.R.A. Catlow

TABLEAU I.1 : DIFFUSION DANS MgO



Espèces diffusantes	Domaine de température °C	D^0 cm ² /s	Q eV	Echantillon Mécanisme envisagé	Méthode	Ref	Année
²⁸ Mg	1400 - 1600	$2,5 \times 10^{-1}$	3,43	Monocristal	Radiotraceur Sectionnement	15	1957
²⁸ Mg	1450 - 1750	$1,2 \times 10^{-5}$	1,6	Mono/Extrinsèque	Radiotraceur Sectionnement	16	1971
²⁸ Mg	1265 - 1500	$5,4 \times 10^{-1}$	3,2	Mono/Influence de la précipitation	Radiotraceur Sectionnement	17	1972
	1500 - 1800	$7,48 \times 10^{-6}$	1,56	Mono/Extrinsèque			
	1900 - 2350	$7,43 \times 10^{-2}$	3,46	Mono/Intrinsèque			
²⁶ Mg	1400 - 2400	$4,2 \times 10^{-4}$	2,76	Mono/Extrinsèque	Echange isotopique Spectro/masse	18	1973
¹⁸ O	1300 - 1750	$2,5 \times 10^{-6}$	2,7	Mono/Extrinsèque	Echange gaz/solide	19	1960
¹⁸ O	750 - 1000	$4,8 \times 10^{-14}$	1,3	Mono/Extrinsèque		20	1966
	1000 - 1150	$4,3 \times 10^{-5}$	3,56	Mono/Intrinsèque			
¹⁸ O	1350 - 1550	2×10^{-4}	3,84	Mono/Intrinsèque ou Extrinsèque	Echange gaz/solide Analyse autoradiographique	21	1979
¹⁸ O	1050 - 1440	$4,5 \times 10^{-7}$	2,61	Polycristal d = 15 µm Extrinsèque-Influence des joints de grains	Echange gaz/solide	22	1972
¹⁸ O	1020 - 1450	$2,4 \times 10^{-7}$	2,42	Polycristal quasi-dense d = 23 µm/extrinsèque	Echange gaz/solide	23	1973
	1020 - 1260	$1,1 \times 10^{-8}$	2,61	Polycristal poreux d = 2 µm/extrinsèque	Echange gaz/solide		
	1260 - 1450	$9,9 \times 10^{-3}$	4,46	Polycristal poreux d = 2 µm/intrinsèque	Echange gaz/solide		
O	1100 - 1427	$1,37 \times 10^{-2}$	4,77	Polycristal gros grains/Intrinsèque	Recuit de boucles	25	173

et al [26] qui ont calculé théoriquement une valeur de l'enthalpie de Schottky $H_F^S = 7,4 - 7,9$ eV écartant toute possibilité d'observation d'un régime de diffusion intrinsèque dans MgO, se rattachent à ce point de vue.

Nous opterons finalement pour la formulation de Harding et Price [17] car l'enthalpie de Schottky avancée par Catlow et al [26] conduit à des énergies d'activation de fluage beaucoup trop élevées pour pouvoir être corrélées avec les énergies de fluage les plus significatives déterminées dans MgO.

I-5 - FLUAGE-DIFFUSION DANS MgO

L'extension au cas de polycristaux ioniques des modèles de fluage développés initialement pour les métaux purs est relativement directe et ne nécessite simplement que la détermination d'un coefficient de diffusion effectif moléculaire. Cependant dans le cas de MgO, dont le caractère extrinsèque a été souligné précédemment, cette détermination doit tenir compte de la présence d'impuretés aliovalentes ce qui rend délicate l'interprétation de l'énergie d'activation du fluage.

I-5-1 - POSITION DU PROBLEME

Considérons le cas d'un cristal ionique de composition générale $M_\alpha O_\beta$. Au cours du fluage permanent vont s'établir des flux de matière pour chaque espèce transportée, soumis à la restriction que le courant électrique net soit nul en tout point du cristal.

Or, les diffusivités des deux espèces étant différentes, cela nécessite l'existence d'un couplage entre les différents flux, par l'intermédiaire du champ électrique local de Nernst.

Suivant le traitement de J.M. Blakely et C. Li [27], le flux J_i de l'espèce i est donné par :

$$J_i = - C_i B_i (\nabla \mu_i - q_i E)$$

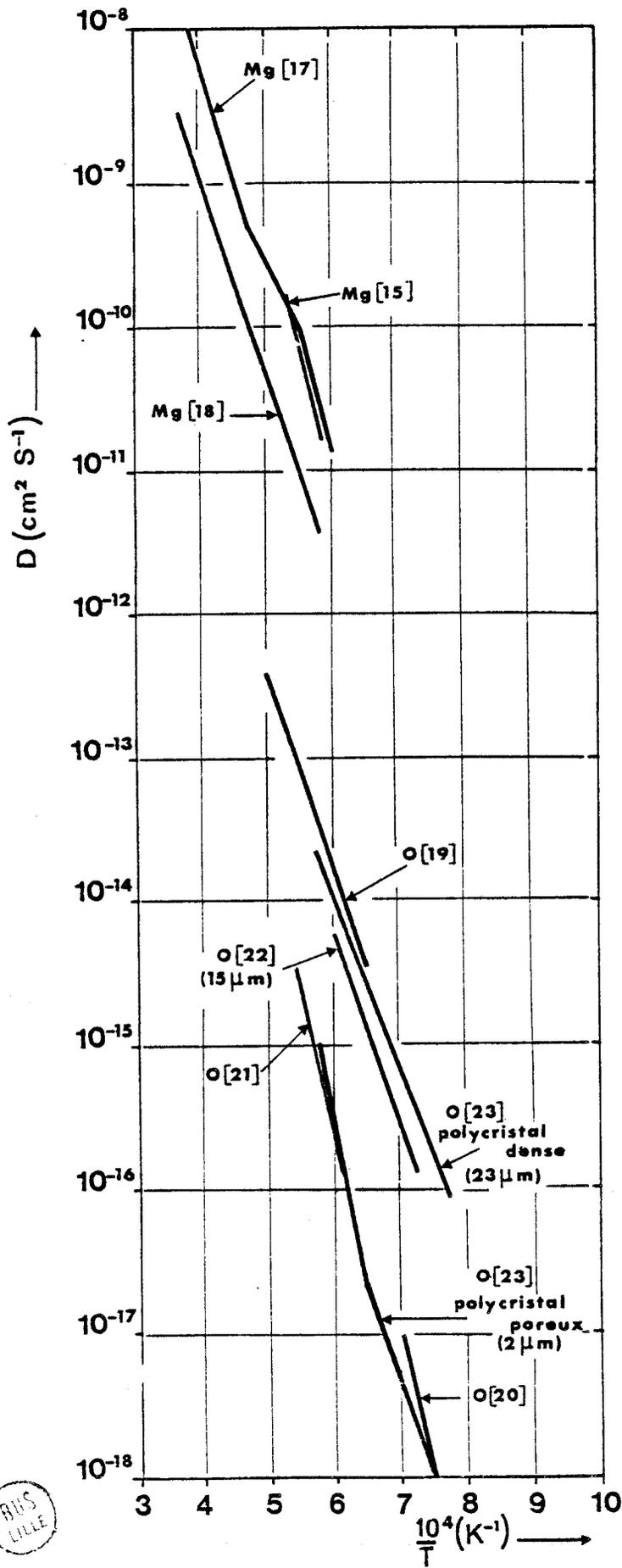


Fig 1.3 Diffusion en volume dans MgO



où $B_i = \frac{D_i}{kT}$ est la mobilité de l'espèce i , et, q_i la charge électrique de cette même espèce.

et $\nabla \mu_i$ est le gradient de potentiel chimique de l'espèce i , fonction de la contrainte appliquée, et, C_i le nombre d'ions i par unité de volume.

Le couplage des flux traduisant la condition de neutralité énoncée ci-dessus s'exprime par :

$$\frac{J_M}{\alpha} = \frac{J_O}{\beta} = J_T$$

où J_M et J_O sont respectivement les flux des cations et des anions et J_T le flux de molécules $M_\alpha O_\beta$.

Le problème du transport de matière dans un solide ionique a été traité dans l'optique du frittage des cristaux ioniques purs [28] et impurs [29], de la disparition des rayures superficielles [27], et du fluage [30,31]. Il en ressort que l'équation de transport est gouvernée par un coefficient de diffusion moléculaire effectif, et, s'écrit dans le cas de MgO où $\alpha = \beta = 2$:

$$J_{mol} = - \frac{B_{mol}}{\Omega_{mol}} \nabla \mu_{mol}$$

avec
$$\frac{1}{B_{mol}} = \frac{1}{B_{Mg}} + \frac{1}{B_O} = \frac{kT}{D_{mol}}$$

soit
$$D_{mol} = \frac{D_{Mg} \cdot D_O}{D_{Mg} + D_O} \quad (I - 3)$$

et
$$D_{Mg} = D_{Mg}^V + \frac{\Pi \delta}{d_g} D_{Mg}^j, \quad D_O = D_O^V + \frac{\Pi \delta}{d_g} D_O^j$$

lorsque l'on prend en compte la diffusion aux joints et la diffusion en volume.

Ces relations montrent que la vitesse de fluage é proportionnelle au flux de diffusion moléculaire sera contrôlée dans le cas de la diffusion intrinsèque par l'espèce diffusante la plus lente selon son chemin le plus rapide.

Le coefficient de diffusion effectif moléculaire établi ci-dessus pour la diffusion intrinsèque est une approximation raisonnablement applicable au cas de la diffusion extrinsèque [31]. Dans le cas d'un mécanisme de diffusion lacunaire dans MgO, le coefficient de diffusion et l'énergie d'activation seront alors fonction de la teneur en impureté du cristal.

I-5-2 - EFFET DES IMPURETES SUR L'ENERGIE D'ACTIVATION DU
FLUAGE CONTROLE PAR LA DIFFUSION DANS MgO

La présence d'impuretés cationiques aliovalentes modifiant la concentration à l'équilibre thermique des lacunes des deux types le coefficient phénoménologique de diffusion lacunaire est une fonction de la température T et de la fraction atomique de l'impureté dominante dans le cristal.

R.L. Cummerow [32] puis M. Hurm et B. Escaig [33] ont analysé en termes de diffusion lacunaire les différents régimes limites : intrinsèque ou extrinsèque qui peuvent contrôler le fluage de diffusion dans MgO. Nous avons repris l'approche plus formelle de Hurm et Escaig [33] pour étudier la variation théorique de l'énergie d'autodiffusion de la molécule transportée par diffusion. Nous donnons les lignes essentielles de notre calcul [34].

Dans le cas d'une impureté majoritaire cationique trivalente (ex Fe^{3+}) dont la fraction atomique en substitution est notée $x = [\text{Fe}_{\text{Mg}}]$, on peut déterminer les fractions atomiques de lacunes cationiques et anioniques à l'équilibre thermique en combinant la condition de neutralité électrique et la loi d'action de masse (§ I-4-1).

Il vient pour la fraction atomique des lacunes cationiques :

$$[L_{\text{Mg}}] = \frac{x}{4} \left[1 + \left(1 + \frac{16 K_S}{x^2} \right)^{1/2} \right]$$

Dans ces conditions le coefficient de diffusion moléculaire effectif (équation I-3) peut s'écrire sous la forme :

$$D_{\text{mol}} = \frac{S K_S^{1/2} D_{\text{LMg}}}{1 + S^2 \frac{D_{\text{LMg}}}{D_{\text{LO}}}} \quad (\text{I} - 4)$$

où $S = \frac{[L_{\text{Mg}}]}{K_S^{1/2}}$ est la rapport de la concentration totale à la concentration intrinsèque des lacunes cationiques ($S \geq 1$).

On peut calculer la dérivée partielle logarithmique du coefficient de diffusion effectif par rapport à $(KT)^{-1}$. Dans les cas limites d'une variation strictement exponentielle du coefficient de diffusion on obtient ainsi l'énergie d'autodiffusion de l'espèce qui impose sa cinétique. Dans le cas plus général des régions de transition où la variation n'est naturellement pas exponentielle on détermine une énergie d'activation apparente.

Il vient dans ces conditions :

$$\Delta H_D(x, T) = - \left[\frac{\partial \text{Log } D_{\text{mol}}}{\partial (1/KT)} \right]_x = I + Q - \left(\frac{\Delta H_m + 2Q}{1 + S^2 D} \right)$$

où $I = H_m^O + \frac{H_F^S}{2}$: enthalpie de (migration + formation) de la lacune d'oxygène.

$$Q = \frac{H_F^S}{2} (1+u)^{-1/2} \text{ avec } u = \frac{16 K_S}{x^2}$$

$$\Delta H_m = H_m^O - H_m^{\text{Mg}}$$

$$\text{et } D = \frac{D_{\text{LMg}}^O \exp \left(- \frac{H_m^{\text{Mg}}}{KT} \right)}{D_{\text{LO}}^O \exp \left(- \frac{H_m^O}{KT} \right)}$$

En étudiant la variation de ΔH_D en fonction de $(KT)^{-1}$ on obtient aisément

$$\left(\frac{\partial \Delta H_D}{\partial (1/KT)} \right)_x = A [y + 0,5 [b - (b^2+4)^{1/2}]] \quad (\text{I} - 5)$$

où A et $y(x, T) = S^2 D$ sont des quantités positives.

$$\text{et, } b = 4 \left[\frac{\Delta H_m}{H_F^S} + (1+u)^{-1/2} \right]^2 u^{-1} (1+u)^{3/2}$$

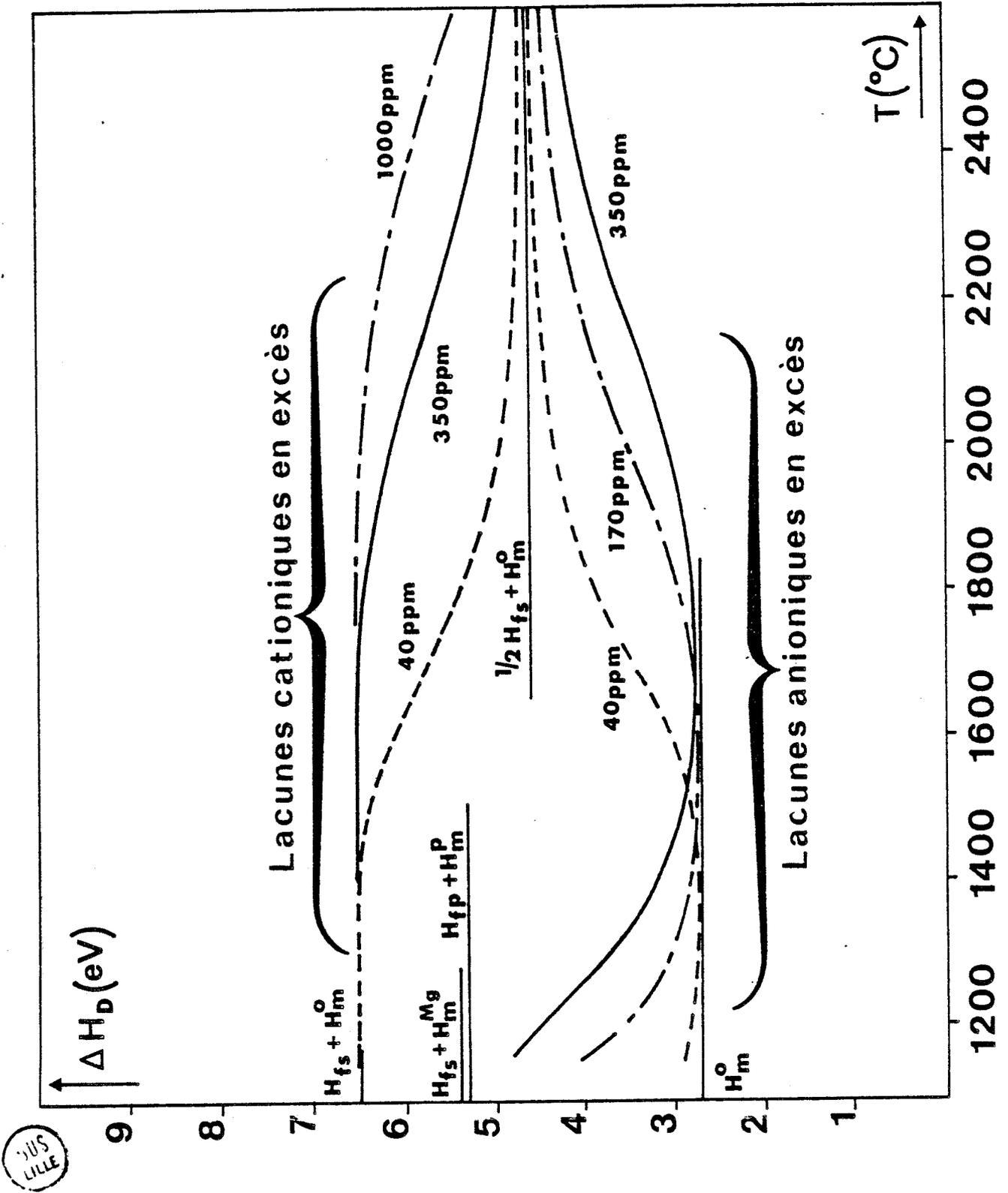


Fig 1.4. Variation de $\Delta H_D(x, T)$ avec la température pour une diffusion en volume de lacunes cationiques et anioniques.

L'équation (I-5) montre clairement que le terme S^2D conditionne l'existence d'un minimum dans la variation de l'énergie d'activation de fluage d'un cristal de MgO contenant une impureté majoritaire cationique trivalente.

Dans MgO l'ion Mg^{2+} étant l'espèce diffusante la plus rapide, le rapport D est plus grand que l'unité et, dans le cas d'un excès de lacunes cationiques, l'énergie d'activation ΔH_D décroît de façon monotone entre deux valeurs extrêmes sans passer par un minimum (fig. I.4).

Il existe donc dans ce cas deux domaines de diffusion distincts :

- 1) un domaine extrinsèque à basse température dont l'énergie d'activation $\Delta H_D = H_F^S + H_m^O$ indique qu'il faut créer des défauts de Schottky pour disposer des lacunes anioniques nécessaires au transport de matière.
- 2) Un domaine intrinsèque à haute température contrôlé par la cinétique de l'ion le plus lent dans la structure, en l'occurrence O^{2-} , et caractérisé par une énergie d'activation $\Delta H_D = \frac{1}{2} H_F^S + H_m^O$.

L'absence de minimum dans la variation de ΔH_D pour des lacunes cationiques excédentaires implique dans le cas opposé d'un excès de lacunes anioniques, du fait de l'inversion du rapport $D \rightarrow D^{-1} < 1$, la présence cette fois ci d'un minimum de $\Delta H_D'$ (cf annexe 1).

Le calcul numérique qui conduit à la figure (I-4) montre que la valeur de l'énergie de Schottky déterminée expérimentalement par Harding et Price [17] ($H_F^S = 3,8$ eV) est nettement plus compatible avec les résultats de fluage que celle beaucoup plus grande calculée par Catlow et al [26] ($H_F^S = 7,5$ eV).

Dans cet esprit, l'analyse des énergies d'activation de fluage dans MgO fournies par la littérature tend à montrer l'existence du minimum de $\Delta H_D'$ dans les polycristaux excédentaires en impuretés cationiques monovalentes (Li^+ , K^+ , Na^+). La valeur de ce minimum correspond sensiblement à l'énergie de migration de l'oxygène [19] ($H_m^O = 2,7$ eV).

Dans le cas d'un excès d'impuretés cationiques trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...) les énergies d'activation de fluage, voisinant autour

de 5,2 eV, ne semblent cependant pas suffisamment élevées pour pouvoir être attribuées au régime de diffusion extrinsèque basse température des lacunes d'oxygène raréfiées. Il faut alors envisager comme le suggèrent Hurm et Escaig [33] un autre mécanisme : celui de la diffusion des paires neutres de lacunes dont l'énergie de formation H_F^P plus faible que H_F^S favorise l'apparition dans ce domaine extrinsèque.

I-5-3 - CONCLUSION

L'analyse de la diffusion volumique extrinsèque, restreinte au cas d'un excès de lacunes cationiques, montre que l'énergie d'activation correspondant à un mécanisme de diffusion donné (diffusion lacunaire) n'est pas unique mais varie suivant la température et les caractéristiques extrinsèques du matériau.

Bien que le rôle des impuretés sur la diffusion aux joints de grains dans MgO soit peu documenté, R.S. Gordon [31] a cependant étudié théoriquement l'influence d'impuretés cationiques trivalentes sur les contributions relatives de la diffusion intra et intergranulaire de chaque espèce au coefficient de diffusion moléculaire. L'existence de deux chemins de diffusion parallèles peut conduire à plusieurs régimes de fluage suivant la pureté et la taille de grain du polycristal.

Le problème de l'identification du mécanisme microscopique de diffusion contrôlant la cinétique du fluage ne peut donc être résolu par la seule mesure de l'énergie d'activation, mais nécessite également de connaître et de discuter les diffusivités respectives du cation et de l'anion correspondant à différents cas limites de taille de grain et de teneur en impuretés.

CHAPITRE II

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

L'étude des mécanismes et de la microstructure de déformation d'oxyde de magnésium polycristallin à grains fins a nécessité le développement de matériels et techniques spécifiques concernant la fabrication des échantillons, l'observation de la microstructure, et la déformation des éprouvettes.

Les échantillons nécessaires pour aborder le domaine pratiquement inexploré des tailles de grains submicroniques ont été réalisés par une méthode particulière décrite dans la première partie de ce chapitre.

Le besoin de pouvoir disposer d'un nombre important d'observations relatives à l'évolution microstructurale nous a amené à développer une technique de préparation de lames minces dont les différentes phases font l'objet de la deuxième partie du chapitre.

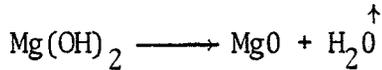
L'appareillage de déformation à haute température, mis au point au cours de cette étude, est présenté en fin de chapitre.

II-1 - MATERIAU

Les études sur les polycristaux à grains fins sont confrontées à deux difficultés principales : l'élaboration du matériau réalisée dans notre cas par frittage réaction et les effets de la croissance de grain dont nous avons essayé de tirer parti faute de pouvoir les éviter totalement. L'obtention d'informations non ambiguës, à partir des essais de fluage, nécessite donc une attention particulière dans la caractérisation du matériau avant et après la déformation.

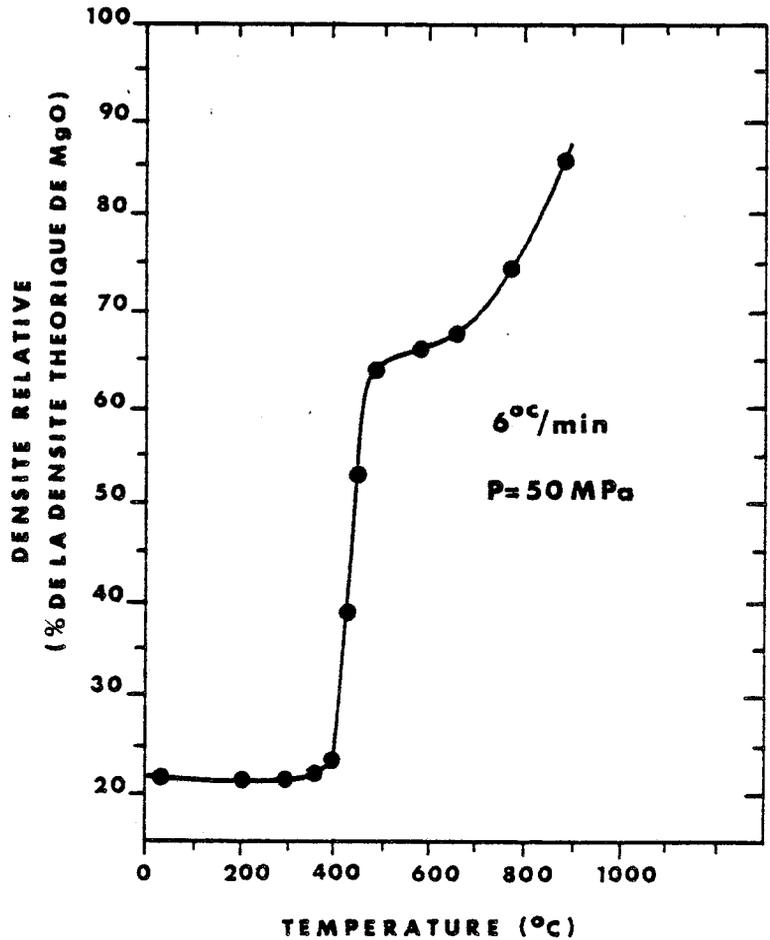
II-1-1 - ELABORATION DU MATERIAU

Les échantillons d'oxyde de magnésium polycristallin ont été élaborés par un procédé original de frittage réaction sous charge [35,36] dont le principal avantage est de permettre un frittage à température relativement basse (800 - 900°C), donc limitant fortement la croissance de grain. La courbe de compaction de la figure (2-1) montre l'accroissement de plasticité qui résulte de la décomposition thermique sous charge :



conduisant ainsi dès 400°C à une densification très prononcée au cours de cette étape.

Fig 2.1 Courbe de compaction lors du frittage sous charge : $\text{Mg(OH)}_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ (d'après Morgan² [37])



La plupart de ces échantillons proviennent du laboratoire du Professeur A.C.D. CHAKLADER ; cependant afin d'élaborer nos propres échantillons nous avons réalisé un équipement de frittage travaillant sous air et adaptable sur les machines de déformation du laboratoire. Les conditions opératoires optimales qui ont été déterminées au cours d'essais préliminaires sont rappelées dans l'annexe (2).

L'élaboration d'un tel matériau ne se produit évidemment pas sans introduire en même temps qu'une très faible taille de grain d'autres caractéristiques structurales susceptibles de jouer un rôle important dans la plasticité : une porosité de plusieurs pourcent d'abord, et un certain contenu en impuretés ensuite. Le tableau II-1 donne la teneur moyenne en impuretés correspondant à différents lots d'éprouvettes de déformation.

Tableau II-1 - Concentration atomique des impuretés dans divers échantillons de MgO (exprimée en pourcent*)

$$\% \text{ Imp} = \left[\frac{\text{at Imp}}{\text{atMg} + \text{atO} + \text{atImp}} \right] \times 100$$

Constituant Echantillon	Al	Fe	Ca	Si	Cu	Mn
1	0,01	0,20	0,27	0,11	0,004	0,01
2	0,01	0,20	0,27	0,11	0,004	0,01
10	0,01	0,25	0,30	0,11	0,004	0,01
16	0,01	0,25	0,35	0,11	0,004	0,01
18	0,01	0,25	0,35	0,11	0,004	0,01
L	0,001	-	0,027	0,013	-	-

*Analyse réalisée par le service d'études analytiques du C.E.A. par spectrographie d'émission.

II-1-2 - CARACTERISATION DU MATERIAU

La détermination de la densité de la pastille frittée est effectuée simplement par la mesure de ses dimensions et par sa pesée à l'aide d'une balance de grande sensibilité.

La taille de grain moyenne du disque est déterminée par la mesure de l'élargissement du pic de diffraction d'un rayonnement X, à partir de l'équation de P. Scherrer [38]:

$$d_g = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (\text{II-1})$$

où d_g est la taille de grain en Å.

K est une constante dont la valeur habituellement retenue est voisine de 1.

λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé, soit dans notre cas la radiation K_α du cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) avec un filtre de nickel.

β est l'élargissement angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction, exprimé en radian.

et θ_B est l'angle de Bragg de la réflexion (h, k, l) considérée.

Le Tableau II-2 fournit le résultat des mesures effectuées sur des pastilles élaborées sous différentes conditions de charge et de température. La taille de grain a été calculée à partir de l'équation (II-1) en effectuant les diverses corrections nécessaires pour tenir compte des imperfections instrumentales [39,40].

Tableau II-2 - Caractéristiques des échantillons de MgO

Pastille	Caractéristiques			
	Température élaboration °C	Contrainte MPa	densité* g/cm ³	Taille de grain Å
9	550	-	2,52	-
14	600	90	2,94	580
13	800	120	3,00	650
17	815	90	3,02	700
10	850	90	3,16	750
18	900	110	3,28	1000
2	900	110	3,22	950
1	900	110	3,33	950

*La densité théorique de MgO est de : 3,58 g/cm³.

Ces mesures préliminaires permettent de retenir les pastilles qui fourniront, soit directement, soit à la suite de traitements thermiques appropriés des éprouvettes de déformation de différentes tailles de grains.

II-2 - OBSERVATION DE LA MICROSTRUCTURE

L'étude de la microstructure de déformation s'avère absolument indispensable pour décrire de façon raisonnable les mécanismes qui gouvernent les propriétés plastiques à l'échelle du grain. Les observations de la microstructure sont effectuées essentiellement par microscopie électronique en transmission (M.E.T.) et éventuellement à l'aide d'un microscope optique utilisé en réflexion.

II-2-1 - PREPARATION DES LAMES MINCES POUR L'OBSERVATION EN M.E.T.

On a caractérisé la microstructure des échantillons à la fois avant et après la déformation plastique soit sur des échantillons obtenus directement par frittage sous charge, soit sur des échantillons ayant subi un traitement de recuit.

La préparation des lames minces pour l'observation en M.E.T. se divise en deux étapes : un pré-amincissement mécanique similaire à celui des lames minces pétrographiques, et un amincissement final par attaque chimique ou par bombardement ionique.

II-2-1-1 - Phase de pré-amincissement

Des lames à faces parallèles de 200 à 300 microns d'épaisseur sont découpées dans nos échantillons, à l'aide d'une scie à disque diamanté (BUEHLER, isomet). Dans le cas des éprouvettes déformées, les lames sont découpées parallèlement et perpendiculairement à la direction de compression.

Un pré-amincissement par polissage mécanique à l'aide d'un abrasif à grain très fin conduit à des lames à faces parallèles de 30 microns d'épaisseur. Afin d'obtenir une bonne planéité, et, de contrôler parfaitement l'épaisseur de ces lames dont la plus grande dimension n'excède pas 3 mm, elles sont collées au fond d'une petite cuvette, de profondeur connue, pratiquée dans des plaquettes de verre.

La cuvette de la plaquette porte-échantillon est obtenue par attaque à l'acide fluorhydrique concentré, les bords de la plaquette de verre étant protégés par une laque spéciale (W. CANNING and Co. Ltd, lacomit) afin de localiser l'attaque chimique dans une fenêtre d'un cm² au centre de la plaquette. Après un étalonnage facile de la vitesse de dissolution du verre, on obtient des cuvettes de profondeur voulue par des durées d'attaque appropriées.

Nous avons utilisé le baume du CANADA pour coller les lames

minces car il permet de réaliser des films très minces et résistants, et un décollage aisé par simple chauffage (115-120°C). La figure 2-2 représente cette première étape de l'amincissement des lames de M.E.T.

Pour l'amincissement final deux méthodes ont été utilisées, l'amincissement chimique et l'amincissement ionique qui s'est révélé le plus satisfaisant.

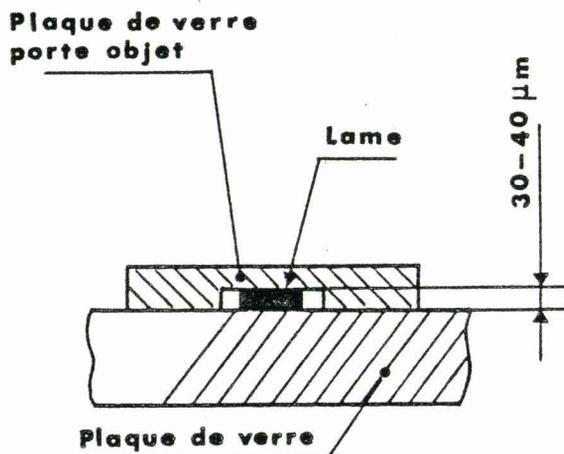


Fig 2.2. Phase de pré-amincissement mécanique sur plaque de verre.

II-2-1-2 - Amincissement final

a) Amincissement chimique

Cette méthode est très facile à mettre en oeuvre, mais elle ne s'applique que très imparfaitement au cas des matériaux céramiques. D'une part elle ne permet pas de conserver le repérage d'une direction donnée. Par exemple, dans une lame mince parallèle à l'axe de compression l'orientation de ce dernier par rapport à une direction cristallographique connue, ne peut être déterminée par diffraction lors de l'étude en M.E.T. puisqu'il s'agit d'observer un polycristal. D'autre part, les vitesses de dissolution du bain variant avec l'orientation cristallographique et les joints de grains subissant une attaque préférentielle, il est très difficile d'obtenir des lames permettant des observations intergranulaires.

Nous avons utilisé l'acide orthophosphorique dilué et chaud suivant les indications de J.B. BILDE-SORENSEN [41].

H_3PO_4	79 % en volume	
H_2SO_4	1 % en volume	
H_2O	20 % en volume	à 130 - 150°C

Dès qu'un trou apparaît, la lame mince est retirée du bain, rincée successivement à l'eau chaude puis à l'alcool, et enfin, déposée sur une grille après séchage.

Nous n'avons obtenu par cette méthode que peu de bonnes lames minces transparentes en microscopie électronique conventionnelle (100 kV), le peu de reproductibilité provenant de la difficulté à déterminer l'instant où la lame est percée.

b) Amincissement ionique

Ce procédé fournit dans des conditions bien contrôlées et reproductibles des lames minces ayant de grandes régions transparentes et représentatives de l'échantillon massif. En outre, elle permet de conserver une direction donnée telle que l'axe de compression.

L'échantillon de 30 μm d'épaisseur est maintenu entre deux supports minces de cuivre par l'intermédiaire du porte-échantillon -1-, l'ensemble masquant la périphérie de la lame afin de localiser le bombardement ionique en son centre. La conception du porte-échantillon limite les risques de détérioration de la lame mince au cours des manipulations délicates de mise en place.

Le porte-échantillon est ensuite déposé dans une couronne positionnée dans l'axe du faisceau ionique et entraînée en rotation pour éviter tout microgravage orienté de la lame mince. Le mouvement de rotation est transmis à la couronne au moyen d'un porte-objet présenté à la figure 2-3. Les caractéristiques essentielles de ce porte-objet adaptable sur la chambre d'ionisation de l'amincisseur sont décrites à l'annexe (3).

Les conditions d'amincissement qui se sont révélées les mieux adaptées aux polycristaux de MgO sont les suivantes :

- tension d'accélération des ions 7 kV
- courant ionique 50 μ A
- angle d'incidence du faisceau 75°, puis 80° en fin d'amincissement.

La durée d'un amincissement dans ces conditions est approximativement de 30 heures dans le cas d'un bombardement simultané sur les deux faces de la lame.

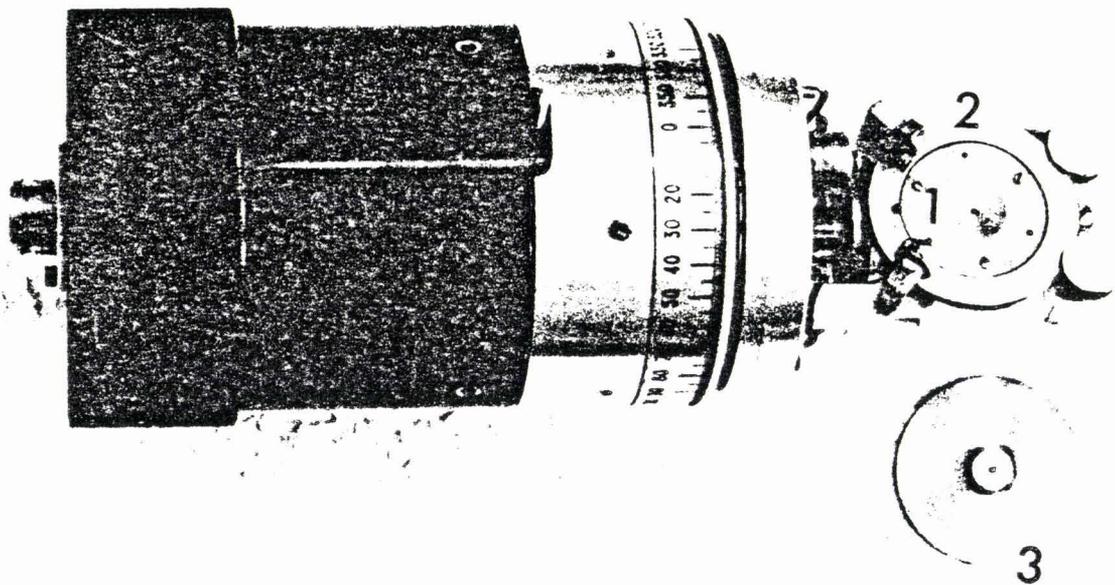


Fig 2.3. Porte-objet d'amincisseur ionique pour IMMI 5

- 1- Porte échantillon modifié.
- 2- Couronne.
- 3- Cathode modifiée.

Lorsque l'épaisseur de la partie amincie de la lame est inférieure à quelques milliers d'Angstroms, elle est déposée sur une grille dont la direction des barreaux est unique. Dans le cas des éprouvettes déformées, on repère alors la direction de la contrainte appliquée en orientant celle-ci parallèlement aux barreaux.

Enfin, comme pour la plupart des matériaux isolants il a fallu vaporiser un film de carbone sur les échantillons amincis afin de les rendre superficiellement conducteurs. On évite ainsi les problèmes de charge électrique qui provoquent d'importantes déflexions du faisceau électronique.

II-2-2 - MICROSTRUCTURE D'OXYDE DE MAGNESIUM A GRAINS TRES FINS

Ce travail a été réalisé sur un microscope (Philips EM 300) travaillant sous une tension d'accélération de 100 kV, bien adapté du point de vue de la résolution et du grandissement à l'étude de la microstructure des céramiques à grains très fins.

Les défauts de structure : dislocations, joints de grains, pores sont identifiables par leur contraste de diffraction.

II-2-2-1 - Microstructure initiale

La figure 2-4 montre la microstructure des échantillons obtenus par frittage réaction sous charge. Les grains sont de forme équiaxe et leur taille est uniforme. Les joints de grains visibles par leur contraste de frange d'égale épaisseur sont bien anguleux et l'on n'y détecte pas la présence d'une seconde phase. En faisant varier de façon extensive les conditions de diffraction dans le microscope les grains apparaissent généralement dénués de dislocations.

La taille de grain dans les figures 2-4a et 2-4b, déterminée par la méthode d'interception linéaire en dénombrant au moins 100 grains visibles par leur contraste de diffraction est de 0.1 μm et 0.08 μm respectivement.



Fig 2.4 (a)

Microstructure d'échantillon obtenu par frittage-réaction sous charge.

$T = 900^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 110 \text{ MPa}$

$d = 92\% d_{th}$

1 μm



Fig 2.4 (b)

Zone quasi-dense

$T = 800^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 120 \text{ MPa}$

$d = 92\% d_{th}$

1 μm

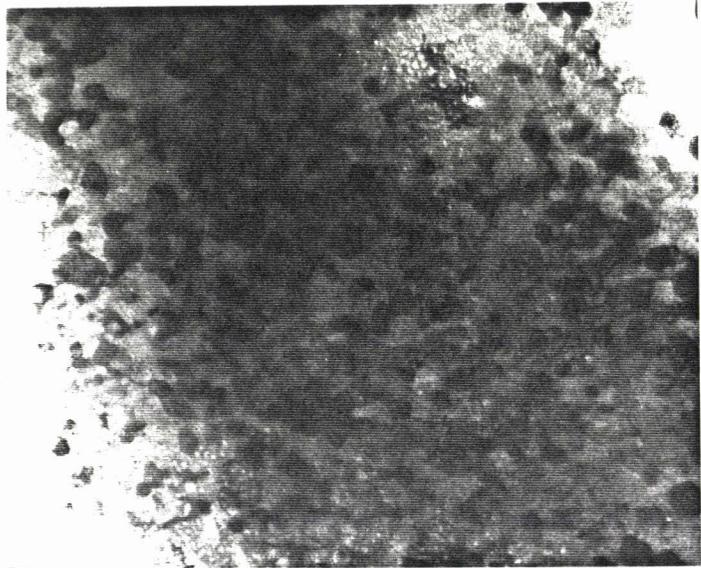


Fig 2.4 (c)

Absence de dislocations à l'intérieur des grains

$T = 900^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 110 \text{ MPa}$

$d = 92\% d_{th}$

1500 \AA



BUS
LILLE

La concordance des observations effectuées lors de l'étude de nombreuses lames permet de conclure qu'à l'échelle de l'échantillon la porosité est répartie de façon uniforme. A l'échelle microscopique elle est essentiellement intergranulaire et se présente soit aux jonctions multiples des joints de grains avec une taille de pore nettement inférieure à celle des grains, soit comme des grains manquants légèrement plus petits que la moyenne (fig. 2.5). La porosité observée rend bien compte de l'écart à la densité théorique des échantillons.

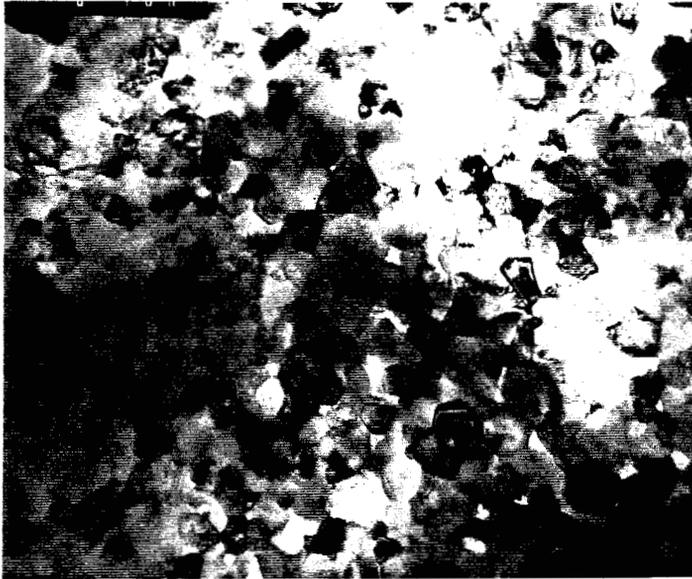


Fig 2.5 (a) Répartition de la porosité dans une zone légèrement poreuse

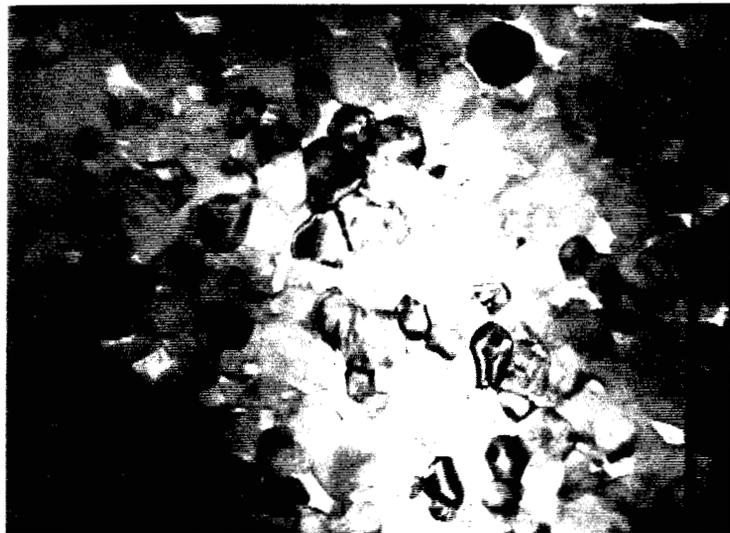
$T = 900^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 110\text{MPa}$
 $d = 92\% d_{th}$

1 μm

Fig 2.5 (b)
Zone incomplètement densifiée

$T = 900^{\circ}\text{C}$, $\sigma = 110\text{MPa}$
 $d = 92\% d_{th}$

5000 \AA



II-2-2-2 - Microstructure de Recuit

Afin de disposer d'échantillons ayant des tailles de grain différentes en vue de déterminer l'influence de la taille de grain sur la déformation, on a effectué une série de traitements de recuit dont les caractéristiques figurent au tableau II - 3.

Tableau II-3 - Recuits d'échantillons de MgO

Température (°C)	Durée des recuits (mn) (* Sous contrainte)									Taille de grain (µm)
	60	90	100	120	180	240	360	550	840	
900				0,1 à 0,25						
1 000					0,2 à 1					
1 050	0,2*			0,5*		1,1*		1,4*		
1 100	0,5 à 1		0,9*				1 à 2		2 à 3	
1 150	1,3*	1,5*								

L'examen des microstructures qui résultent de ces recuits permet de sélectionner la durée et la température des traitements thermiques fournissant un matériau homogène et de taille de grain variable.

La micrographie (fig. 2-6) montre qu'un recuit sous air de 2 heures à 900°C produit une microstructure comparable à celle du matériau initial : taille de grain moyenne 0.2 µm, taille et répartition des pores, absence de dislocations à l'intérieur des grains.



Fig 2.6 (a)
Microstructure d'un
échantillon recuit 2 heures
à 900°C
($\bar{d}_g = 2000 \text{ \AA}$)
zone poreuse
 $d = 94\% d_{th}$

1 µm

Fig 2.6 (b)

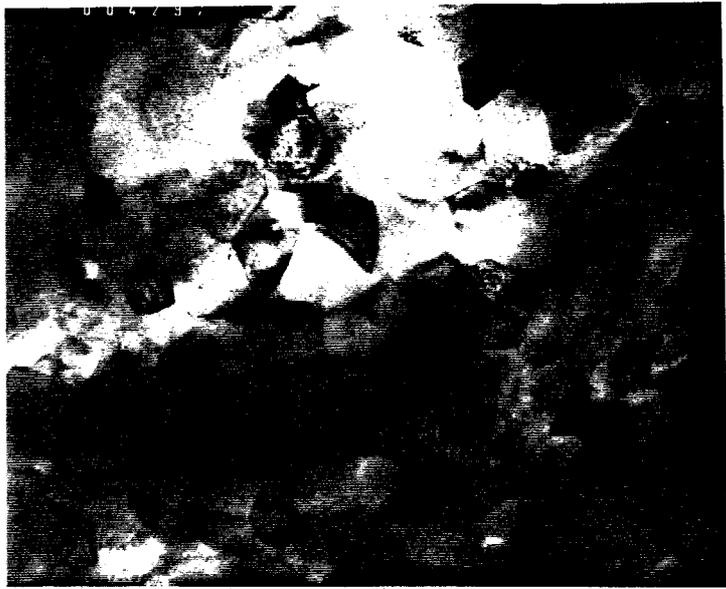
Micrographie d'un
échantillon recuit
2 h à 900°C

$$\overline{d}_g = 2000 \text{ \AA}$$

Zone dense

$$d = 94\% d_{th}$$

1 μm



La microstructure qui résulte de recuits intermédiaires est présentée figure (2.7). Ces traitements ont accentué l'hétérogénéité du matériau. Un grossissement des grains a eu lieu dans les zones initialement les plus denses, tandis que la croissance de grain a été inhibée dans les zones de forte porosité initiale où les joints de grains sont probablement moins mobiles du fait de leur ancrage par de nombreux pores.

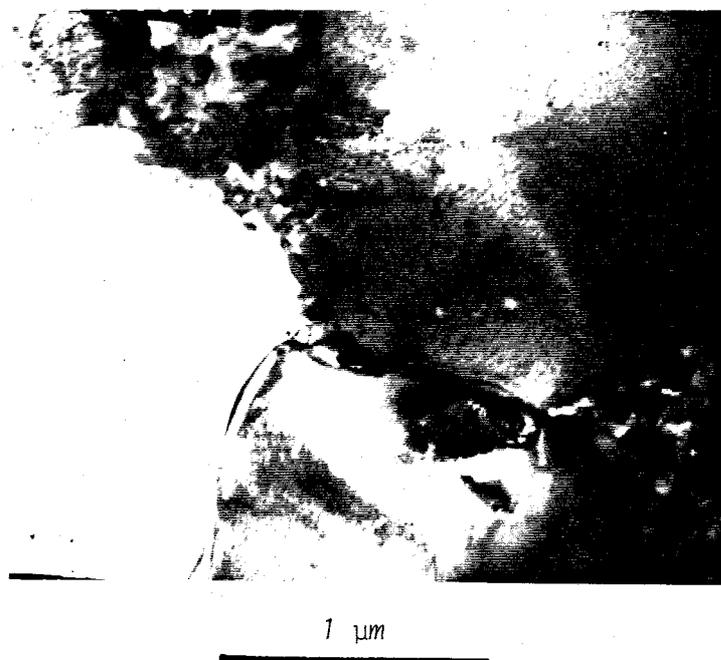


Fig 2.7 (a) Micrographie d'un échantillon recuit 3 h à 1000°C.

Croissance de grain hétérogène

$$d = 95\% d_{th}$$



Fig 2.7 (b) Micrographie d'un échantillon recuit 1 h à 1100°C. Croissance de grain inhibée dans la zone poreuse ; $d = 96\% d_{th}$.

Par un recuit de durée prolongée -6heures à 1 100°C- l'élimination progressive des pores des zones à faible taille de grain, permet alors une croissance de grain homogène au profit des grains de taille micronique. Les pores qui subsistent sont le plus souvent localisés aux noeuds triples des joints de grains et ont une taille de quelques milliers d'Angstroms. En règle générale les grains de ces échantillons recuits sont encore dénués de dislocations (fig. 2-8).

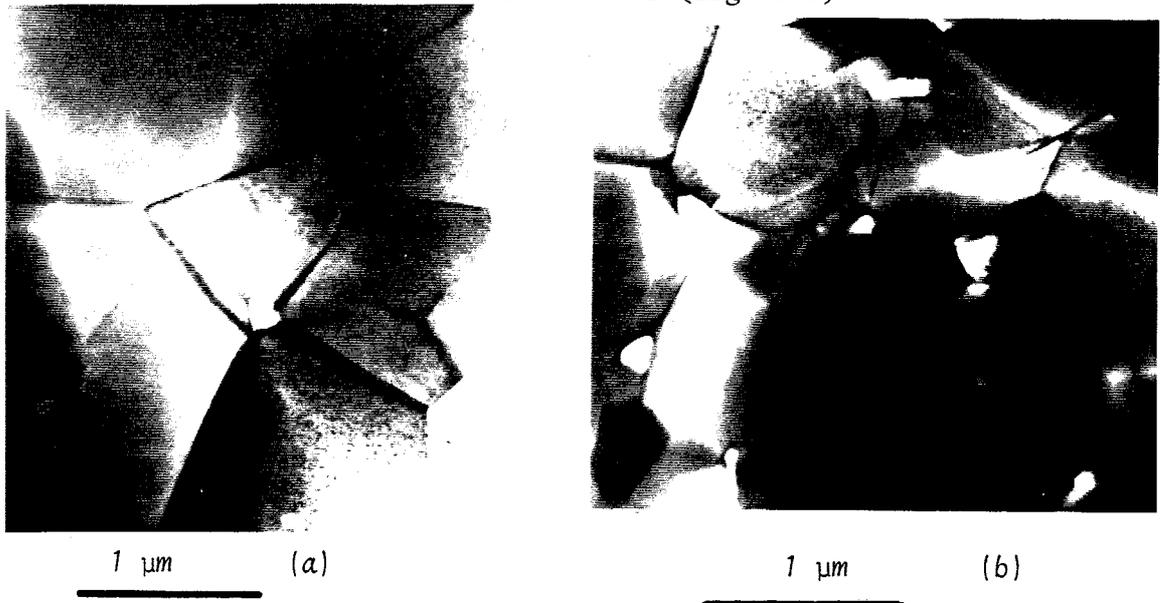


Fig. 2.8 (a) - (b) Micrographies d'échantillons recuits 6 heures à 1100°C $d = 98\% d_{th}$

Un traitement de plus longue durée -14 heures à 1 100°C- ne modifie plus sensiblement les caractéristiques des échantillons ; on atteint une limite de densification voisine de 98 % et la taille des grains demeure micronique.

On retiendra des observations précédentes qu'il est difficile d'obtenir au moyen d'un recuit un matériau homogène et de taille de grain quelconque : soit le matériau conserve une taille de grain très faible, soit la taille de grain atteint le micron. En définitive, après des recuits sous air à 900 et 1 100°C pour provoquer la croissance des grains nous disposons en vue des essais de déformation d'échantillons de taille de grain 0.1 μm , 0.2 μm et 1 μm dénommés respectivement par la suite échantillons type A, B, C.

II-3 - APPAREILLAGE DE DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE

Les échantillons fabriqués par frittage ayant une dimension utile maximale de 20 mm, il est très difficile de réaliser des éprouvettes pour essai de traction.

La conduite des essais mécaniques s'effectue donc en compression, à haute température et en atmosphère oxydante, c'est à dire selon un type de sollicitation proche de ceux auxquels sont soumises les céramiques lors de leur utilisation technique.

Ces conditions d'expériences exigent un équipement approprié [42,46] : pistons de compression en alumine polycristalline frittée et fours utilisant principalement comme élément chauffant la carbure de silicium et plus récemment le graphite [43] ou le chromite de lanthane [47].

Pour les essais de fluage nous avons choisi le four à élément chauffant en carbure de silicium peu onéreux et commode jusqu'à 1400°C environ. Par contre, pour les essais de déformation à vitesse constante sur Instron, nous avons retenu pour des raisons d'encombrement et de facilité d'installation le four à élément chauffant en graphite.

II-3-1 - EPROUVETTES DE DEFORMATION

Les éprouvettes de compression sont prélevées dans les pastilles obtenues par frittage réaction sous charge. Elles sont taillées en forme de prisme droit à bases carrées de dimensions $2 \times 2 \times 5 \text{ mm}^3$ au moyen d'une scie à disque diamanté.

Après la découpe, les faces des éprouvettes sont rectifiées au papier carborandum (grain 1 200), les bases étant rendues parfaitement parallèles, puis polies sur un drap imprégné de pâte diamantée ($15 \mu\text{m}$ et $6 \mu\text{m}$). Cette préparation est suivie d'un nettoyage aux ultra-sons dans un bain d'acétone.

La densité de chaque éprouvette est déterminée avant et après la déformation par pesée comparée dans l'air et dans un liquide de densité connue, à l'aide d'une balance au $1 \mu\text{g}$.

II-3-2 - MACHINE DE FLUAGE

Elle est dérivée de celle mise au point initialement par R. DUCLOS [48] et dont nous avons conservé le four et une partie du dispositif d'application de la charge. La figure (2.9) décrit schématiquement l'ensemble du montage.

II-3-2-1 - Dispositif d'application de la charge

L'éprouvette est comprimée entre les deux pistons -2, 3- en alumine polycristalline (DESMARQUET AF 997). Pour éliminer toute déformation parasite, essentiellement une indentation, on intercale deux pastilles -8- en alumine monocristalline entre l'éprouvette et les pistons ; l'axe \vec{c} des monocristaux étant parallèle à l'axe de compression de manière à éviter tout glissement basal. Afin de prévenir toute réaction de diffusion on insère une feuille de platine de $10 \mu\text{m}$ d'épaisseur entre chaque pastille et l'éprouvette.

Le piston inférieur fixe -2- est mis en place sur la machine par le bas ; sa longueur est telle qu'il affleure du four en position

basse -13- permettant ainsi un positionnement aisé de l'éprouvette. Le piston supérieur -3- mobile est emmanché dans la douille -4- du système de guidage en translation -5- dont la conception permet le réglage du parallélisme des faces de compression des deux pistons. Il est constitué d'un arbre en laiton muni à ses extrémités de deux chemins de roulement en acier cémenté sur lesquels viennent s'appuyer des roulements à billes ajustables -6-. Cet équipement mobile est solidaire d'une petite balance à fléau qui permet d'en compenser le poids à vide.

La charge est appliquée au piston mobile -3- par l'intermédiaire d'un bras de levier -7- le contact se faisant au moyen d'un roulement à billes. Le rapport de multiplication ($\times 10$) et la rigidité de l'ensemble permettent l'application de charges axiales élevées pouvant atteindre 1 500 Newtons. La sensibilité de ce dispositif est de l'ordre du Newton.

II-3-2-2 - Système de mesure de la déformation

La variation de longueur de l'éprouvette est déterminée à l'aide d'un système d'extensométrie constitué d'une tige de rappel -9- en cordon de 3 mm de diamètre et d'un capteur de déplacement -10- de type inductif (L.V.D.T. de marque TESA).

La tige de rappel -9- prend appui d'une part dans un logement pratiqué sur la face supérieure du piston fixe -2- et d'autre part dans une douille -11- solidaire du palpeur du capteur de déplacement -10- fixé lui-même sur l'arbre -5- de guidage du piston mobile -3-. Le capteur mesure ainsi le déplacement relatif des deux pistons, la tige de rappel venant compenser les éventuelles variations de longueur des pistons d'origine thermique.

Le signal issu du capteur, proportionnel au déplacement, est consigné sur un enregistreur potentiométrique. Les résultats obtenus à partir de la courbe d'enregistrement sont en bon accord avec la différence des mesures de longueur effectuées avant et après essai.

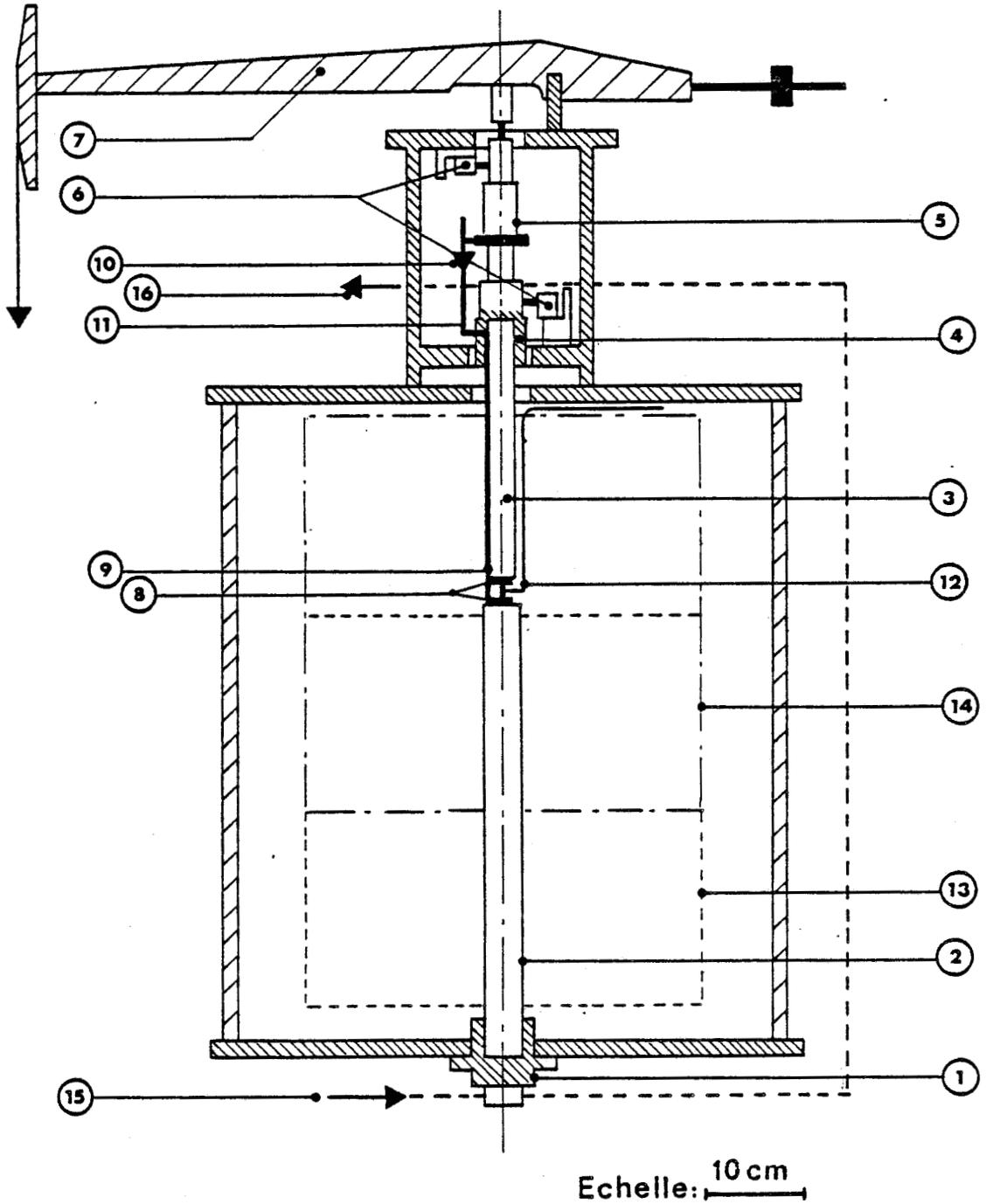


Fig 2.9 Schéma du dispositif de fluage.

- | | |
|---|---|
| -1- Support de piston inférieur | -9- Tige de rappel |
| -2- Piston inférieur | -10- Capteur de déplacement |
| -3- Piston supérieur | -11- Douille du système d'extensométrie |
| -4- Douille de serrage | -12- Thermocouples |
| -5- Système de guidage | -13- Four en position basse |
| -6- Roulements à billes | -14- Four en position de travail |
| -7- Bras de levier (x10) | -15- Arrivée d'eau de refroidissement |
| -8- Pastilles d'alumine monocristalline | -16- Sortie d'eau |

BUS
LILLE

II-3-2-3 - Régulation et mesure de la température

L'éprouvette est chauffée dans un four tubulaire dont l'élément chauffant est en carbure de silicium. Le maintien de la température est assuré par un ensemble de régulation à bande proportionnelle (Research Inc) piloté par un thermocouple Pt/Pt 10 % Rd.

La température, contrôlée à l'aide d'un second thermocouple identique -12- placé à proximité immédiate de l'éprouvette, est enregistrée continuellement. Dans ces conditions la température de l'éprouvette est maintenue constante à $\pm 2^{\circ}\text{C}$ pendant toute la durée de l'essai.

II-3-3 - DISPOSITIF DE DEFORMATION A VITESSE CONSTANTE

La hauteur limitée de l'Instron (type TTDM, non surélevée) disponible au laboratoire a nécessité un montage dont l'appareil de base est un four très court [43] à résistance chauffante en graphite, également utilisé en fluage par Duclos [48].

Les principaux éléments qui constituent le dispositif de compression à vitesse constante sont analogues à ceux examinés précédemment et ont déjà été décrits de façon détaillée [46].

Le piston supérieur -9- est fixé sous la traverse mobile, tandis que le piston inférieur -8- prend appui sur la cellule de mesure de la force -4- solidaire de la poutre inférieure fixe -1- du bâti de l'Instron (fig. 2-10). Le réglage du parallélisme des plateaux de compression s'effectue en appliquant une charge de 3 000 Newtons à un gabarit dont les deux faces sont rigoureusement parallèles. Le piston inférieur est alors rendu solidaire de son embase -6- au moyen des entretoises -7- que l'on vient bloquer.

Après la mise en place de l'éprouvette, facilitée par la hauteur réduite du four, ce dernier est amené de sa position de repos à sa position de travail au moyen de la traverse mobile de la machine. Au cours des essais le four est rendu solidaire de la traverse mobile par l'intermédiaire de la bride supérieure -11- et de la plaque d'étanchéité -12-.

Pendant la montée en température la machine de déformation est programmée en cyclage afin de maintenir une charge de 10 à 20 N assurant un contact permanent entre les différents éléments du montage.

En l'absence d'extensomètre permettant de mesurer directement la déformation de l'éprouvette, il est nécessaire d'attendre la stabilité thermique de l'ensemble du montage lorsque la température de l'essai est atteinte.

La déformation enregistrée à partir du déplacement de la traverse mobile est comparée à celle mesurée au micromètre, l'écart obtenu n'excède jamais plus de un ou deux centièmes.

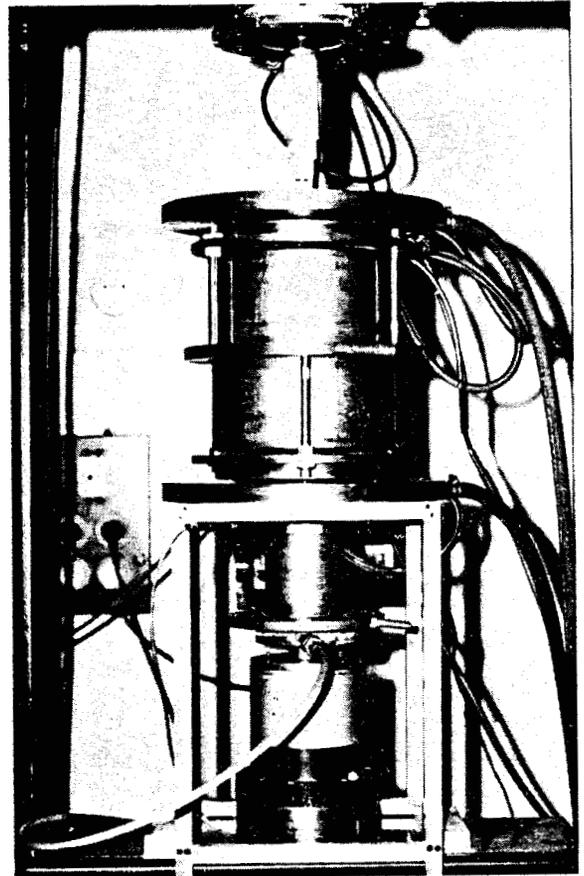
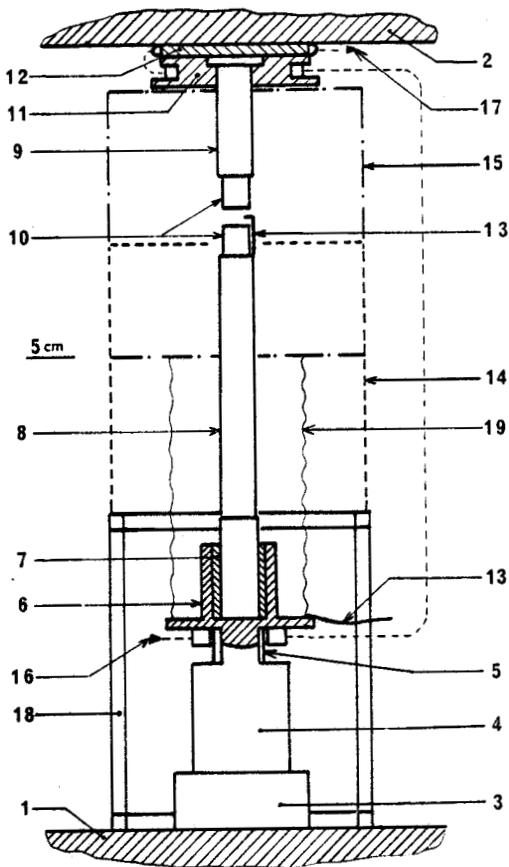


Fig 2.10 (a) Schéma du dispositif expérimental pour les essais à vitesse constante.

Fig 2.10 (b) Vue d'ensemble.

- 1- Traverse fixe
- 2- Traverse mobile
- 3- Support de cellule (laiton)
- 4- Cellule de mesures
- 5- Bague de fixation
- 6- Support de piston inférieur
- 7- Entretoises (laiton)
- 8- Piston inférieur (AF.997)
- 9- Piston supérieur (AF.997)
- 10- Bloc en alumine monocristalline

- 11- Bride (laiton)
- 12- Pièce d'étanchéité (laiton)
- 13- Thermocouple
- 14- Four en position basse
- 15- Four en position de travail
- 16- Arrivée d'eau de refroidissement
- 17- Sortie d'eau
- 18- Support du four en position basse
- 19- Soufflet (acier inox)

CHAPITRE III

**ÉTUDE MÉCANIQUE ET STRUCTURALE
DU FLUAGE DE M_gO À GRAINS TRÈS FINS**

L'influence des trois paramètres physiques : contrainte, température et taille de grain sur la vitesse de fluage a été déterminée en étudiant de façon détaillée trois tailles de grain 0.1 μm , 0.2 μm et 1 μm dans le domaine de température 700 à 1050°C et sous des contraintes variant de 50 à 160 MPa.

Après avoir décrit l'allure générale des courbes de fluage, on présente successivement les résultats pour chaque type d'échantillons.

On en déduit la dépendance en taille de grain de la vitesse du fluage, puis on exprime l'équation qui gouverne la déformation.

La fin du chapitre est consacrée à l'étude de l'évolution microstructurale accompagnant la déformation.

III-1 - COURBES DE FLUAGE

L'ensemble de fluage travaillant à charge constante, les essais ont été effectués à contrainte constante en ajustant manuellement la charge appliquée pour tenir compte de la déformation.

La déformation vraie ϵ est calculée à partir de la courbe d'enregistrement de la variation de longueur Δl de l'éprouvette (négative en compression) en fonction du temps par la relation :

$$\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \text{Log} \frac{l}{l_0} = \text{Log} (1 - \epsilon_0) \quad \text{où} \quad \epsilon_0 = \frac{|\Delta l|}{l_0}$$

La contrainte vraie σ est obtenue en supposant la déformation macroscopique uniforme par l'expression :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} (1 - \epsilon_0)$$

où S_0 est la surface initiale de la section droite de l'éprouvette.

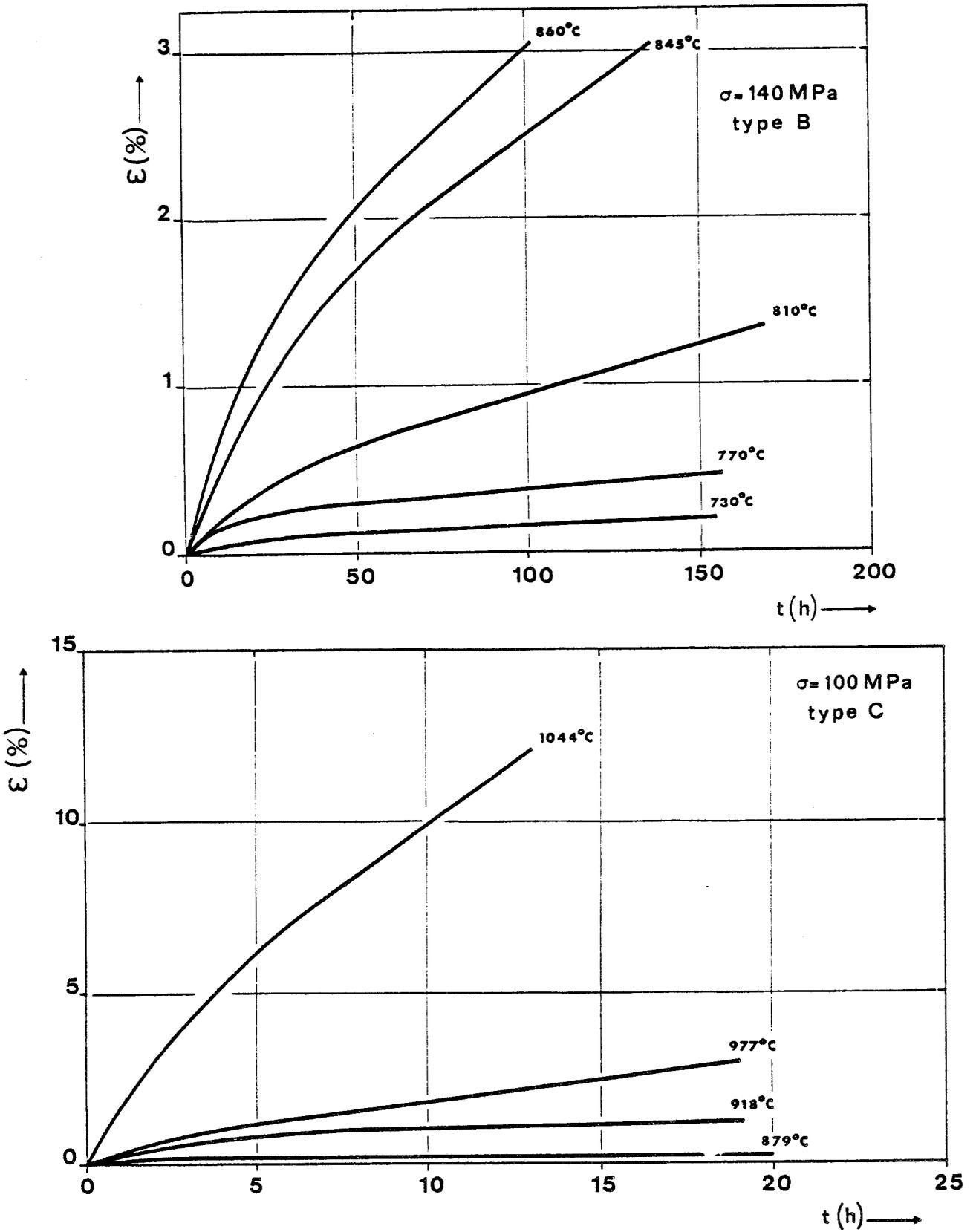


Fig 3.1. Courbes de fluage

La figure (3.1) montre quelques courbes de fluage typiques dont la forme générale peut être décrite par deux stades distincts ; la vitesse de fluage décroît tout d'abord en fonction de la déformation au cours d'un state transitoire, puis devient pratiquement constante, l'on admet alors qu'un régime quasi-stationnaire est atteint.

La durée du fluage transitoire variant selon le type d'échantillons de quelques heures à quelques dizaines d'heures, la vitesse de fluage secondaire sera observée pendant des temps deux à trois fois plus longs afin de distinguer le mieux possible les deux régimes.

C'est l'influence de la température, de la contrainte et de la taille de grain sur la vitesse du fluage que l'on va exposer dans ce qui suit, pour les trois tailles de grains retenues.

III-2 - ECHANTILLONS TYPE A ($d_g = 0,1 \mu m$) et TYPE B ($d_g = 0,2 \mu m$)

On cherche à déterminer l'énergie d'activation et l'exposant de contrainte caractéristiques des mécanismes qui gouvernent la vitesse de fluage.

Les échantillons de type A ont été élaborés à 900°C et n'ont subi aucun recuit, tandis que les échantillons de type B ont été recuits 2 heures à 900°C. Bien que la température des essais se situe en dessous de 900°C, on ne peut éviter le phénomène de croissance de grain dans ces échantillons de très petite taille de grain.

III-2-1 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE : ENERGIE D'ACTIVATION

La déformation plastique résultant de l'application d'une contrainte σ est un processus thermiquement activé. L'effet de la température se traduit alors sur la vitesse de fluage par une loi d'Arrhénius.

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp - \frac{\Delta G}{KT}$$

où ΔG est l'enthalpie libre d'activation de fluage.

De l'expérience on peut déterminer l'enthalpie d'activation ΔH :

$$\Delta H = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma}$$

Parmi les diverses méthodes de mesure de l'enthalpie d'activation [49], deux d'entr'elles sont principalement utilisées. Cependant, dans notre cas elles ne sont pas équivalentes car elles ne mesurent pas le même paramètre.

La première méthode, dite conventionnelle, consiste à mesurer de façon isotherme et sous contrainte constante la vitesse de fluage d'un échantillon en régime quasi-stationnaire, puis à comparer les vitesses obtenues pour des échantillons déformés à différentes températures et sous une même contrainte. En portant ainsi $\text{Log } \dot{\epsilon}$ en fonction de l'inverse de la température $\left(\frac{1}{T}\right)$, la pente de la droite qui décrit l'ensemble des points expérimentaux est proportionnelle à l'énergie d'activation apparente ΔH_{app} :

$$\text{soit } \Delta H_{\text{app}} = -k \left[\frac{\partial \text{Log } \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma}$$

Ce type de diagramme montrant l'effet de la température sur la vitesse de fluage des échantillons A et B, entre 700 et 860°C, est présenté sur la figure (3.2). Pour chacune des deux séries d'échantillons les pentes des droites obtenues sont différentes et les énergies d'activation correspondantes sont respectivement :

$$\Delta H_{\text{app}} = 1,6 \pm 0,2 \text{ eV}$$

pour les échantillons A, indépendamment de la contrainte et

$$\Delta H_{\text{app}} = 2,3 \pm 0,3 \text{ eV}$$

pour les échantillons B.

Les deux valeurs différentes d'énergie d'activation apparente que l'on observe entre les échantillons A et B, par ailleurs très similaires, montrent que dans notre cas cette méthode détermine de façon

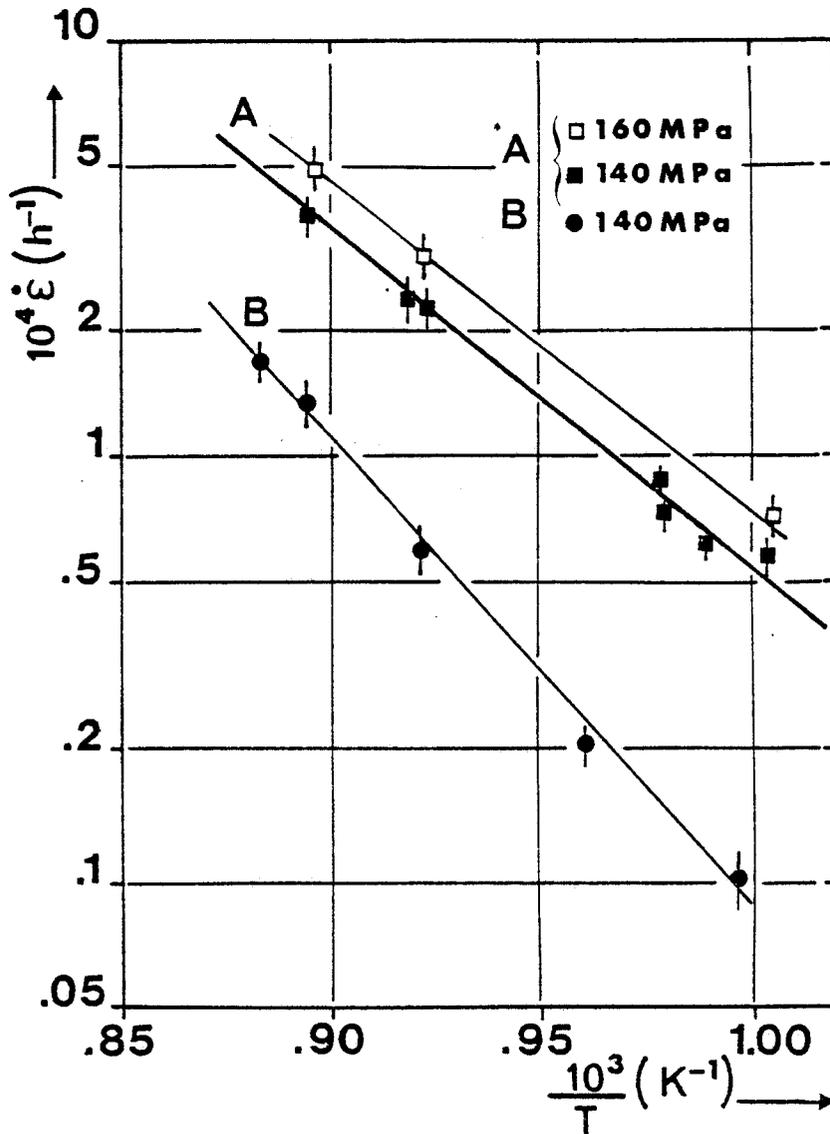


Fig 3.2. Courbes $\log \dot{\epsilon}$ en fonction de T^{-1} pour les échantillons de type A et B

phénoménologique l'énergie d'activation qui gouverne la cinétique de fluage.

L'équation de fluage correspondante renferme en réalité un paramètre microstructural : la taille de grain, dont on ne peut garantir la stabilité au cours des essais isothermes.

On remarquera sur la figure (3.2) que les vitesses de fluage les plus faibles correspondent à la taille de grain initiale la plus grande. Dans le même esprit la décroissance de la vitesse de fluage

au cours du stade transitoire d'autant plus prononcé que la température est élevée peut être attribuée en partie à la croissance de grain.

La croissance de grain étant également un phénomène activé thermiquement, la température produit deux effets antagonistes sur la vitesse de fluage. Cela conduit comme on l'observe expérimentalement à une réduction d'énergie d'activation apparente d'autant plus importante que la taille de grain initiale d_{go} est plus faible.

Nous avons donc redéterminé l'énergie d'activation pour les deux séries d'échantillons par la deuxième méthode, dite différentielle, qui découple en grande partie les effets associés à la variation de structure et fournit ainsi une mesure physiquement plus significative.

Dans cette méthode on effectue un changement rapide de la température, d'une trentaine de degrés en général, au cours du fluage d'un même échantillon. On obtient l'énergie d'activation en évaluant la variation correspondant au logarithme de la vitesse de fluage.

$$\Delta H_{iso} = - k \left[\frac{\Delta \text{Log } \dot{\epsilon}}{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma, S}$$

Un exemple typique de sauts de température pratiqués entre 730 et 820°C est présenté figure (3.3). La moyenne des valeurs de l'énergie d'activation déterminée par cette méthode est respectivement :

$$\Delta H_{iso} = 3,7 \pm 0,8 \text{ eV}$$

pour les échantillons de type A et

$$\Delta H_{iso} = 3,8 \pm 0,8 \text{ eV}$$

pour les échantillons de type B.

Bien que les résultats obtenus soient assez dispersés, ce qui est généralement le cas avec cette méthode, on est cependant assuré d'une détermination de l'énergie d'activation dans des conditions expérimentales qui réalisent mieux que la précédente une mesure à microstructure constante.

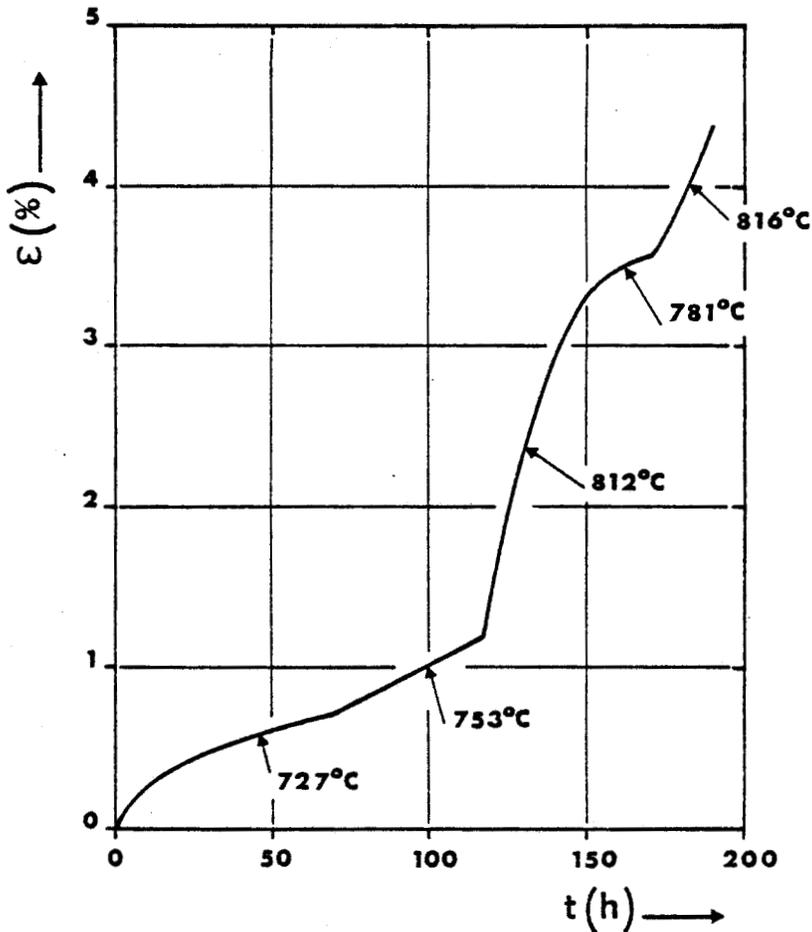


Fig 3.3. Sauts de température. Echantillon type A,
 $\sigma = 140$ MPa

De ce point de vue, ces résultats viennent étayer l'interprétation précédente des différences observées avec les énergies apparentes déterminées : d'une part l'énergie d'activation propre au mécanisme de fluage lui même est du même ordre de grandeur pour les deux séries d'échantillons, et, d'autre part sa valeur supérieure à ΔH_{app} est plus conforme aux énergies de transport de matière par diffusion habituellement trouvées dans MgO.

III 2-2 - INFLUENCE DE LA CONTRAINTE : EXPOSANT DE CONTRAINTE

Dans la mesure où l'énergie d'activation ne semble pas dépendre de la contrainte, ce qui est en général vérifié à haute température pour un grand nombre de matériaux polycristallins, la sensibilité à la contrainte de la vitesse de fluage peut être analysée en termes de loi

puissance :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n$$

La sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte

$$n = \left[\frac{\partial \text{Log } \dot{\epsilon}}{\partial \text{Log } \sigma} \right]_T$$

est alors déduite de l'expérience, soit par la pente de la droite obtenue en portant pour une température donnée $\text{Log } \dot{\epsilon}$ en fonction de $\text{Log } \sigma$ pour divers échantillons soumis à des contraintes différentes figure (3.4), soit en effectuant des sauts de contrainte sur le même échantillon.

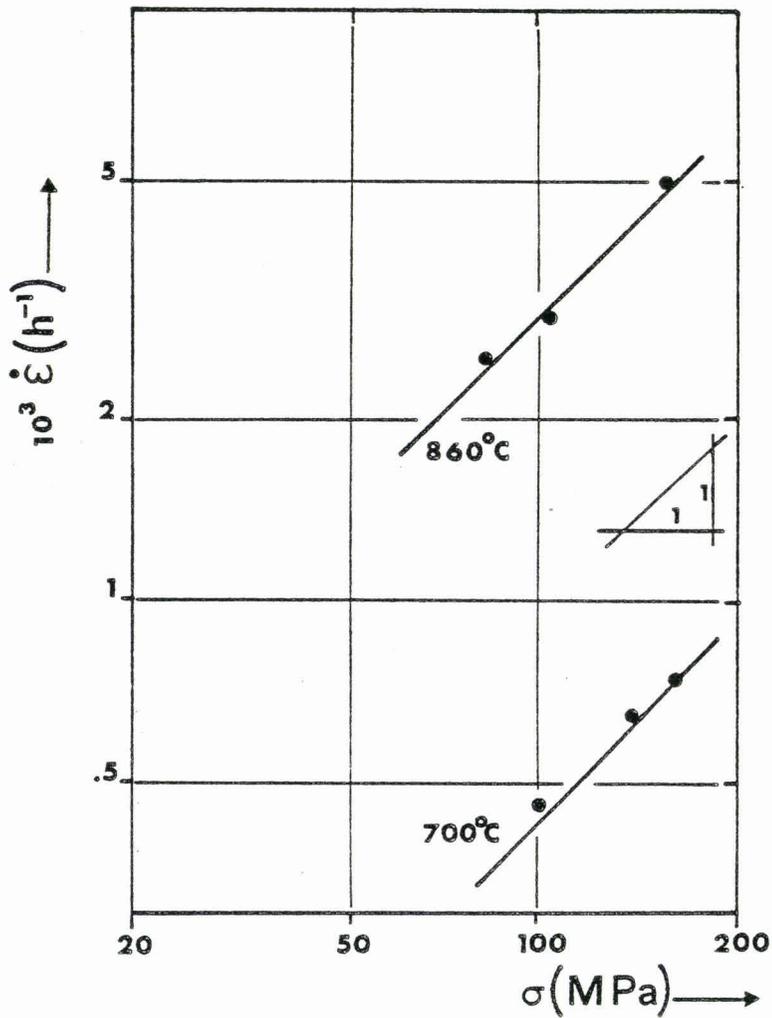


Fig 3.4. Diagramme $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$. Echantillons type A.

En prenant soin dans la première méthode de comparer des vitesses à des instants identiques, les valeurs de la sensibilité à la contrainte déterminées par les deux méthodes sont assez proches l'une de l'autre et nous trouvons pour l'exposant de contrainte n la valeur moyenne $n = 1$ pour les deux séries d'échantillons.

A ce stade de l'analyse, on peut écrire l'équation de fluage des échantillons A et B dans les domaines de température (700 - 860°C) et de contrainte (80 - 160 MPa) étudiés :

$$\dot{\epsilon} = \kappa \sigma^n \exp - \frac{\Delta H_{iso}}{KT}$$

avec $n = 1$ et $\Delta H_{iso} = 3,7$ eV.

Afin de déterminer la vitesse de déformation de façon unique il nous faut exprimer le terme de structure dont dépend encore le facteur préexponentiel κ .

En comparant les vitesses de fluage correspondant à différentes tailles de grains, nous allons entreprendre d'explicitier la sensibilité de la vitesse à ce paramètre structural.

III-3 - ECHANTILLONS TYPE C ($d_g = 1 \mu m$)

La taille de grain d_g est une variable particulière, sur laquelle l'expérimentateur n'a pas véritablement de prise : il peut choisir une taille de grain initiale mais ne peut en modifier la valeur en cours d'expérience, indépendamment des autres variables.

Dans ces conditions on ne peut espérer approcher la loi décrivant la variation de $\dot{\epsilon} = f(d_g)$ que de façon conventionnelle. Le maintien préalable des échantillons à 1100°C durant 6 heures permet de conserver une taille de grain assez stable pendant le fluage ; l'énergie d'activation apparente des échantillons correspondants (de taille de grains micronique) est en effet du même ordre de grandeur que celle déterminée précédemment de façon isostructurale.

III-3-1 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Après un régime transitoire beaucoup plus court que dans les essais précédents et qui n'exède généralement pas cinq heures, les vitesses de fluage sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-5} sec^{-1} dans le domaine de température étudié ($880 - 1050^\circ\text{C}$) (figure 3.1b).

L'énergie d'activation déterminée à partir de la pente de la droite qui joint les points expérimentaux portés sur le diagramme $(\text{Log } \dot{\epsilon}) - (\frac{1}{T})$ (figure 3.5) est :

$$\Delta H_{\text{app}} = 3,9 \pm 0,4 \text{ eV} \approx \Delta H_{\text{iso}}$$

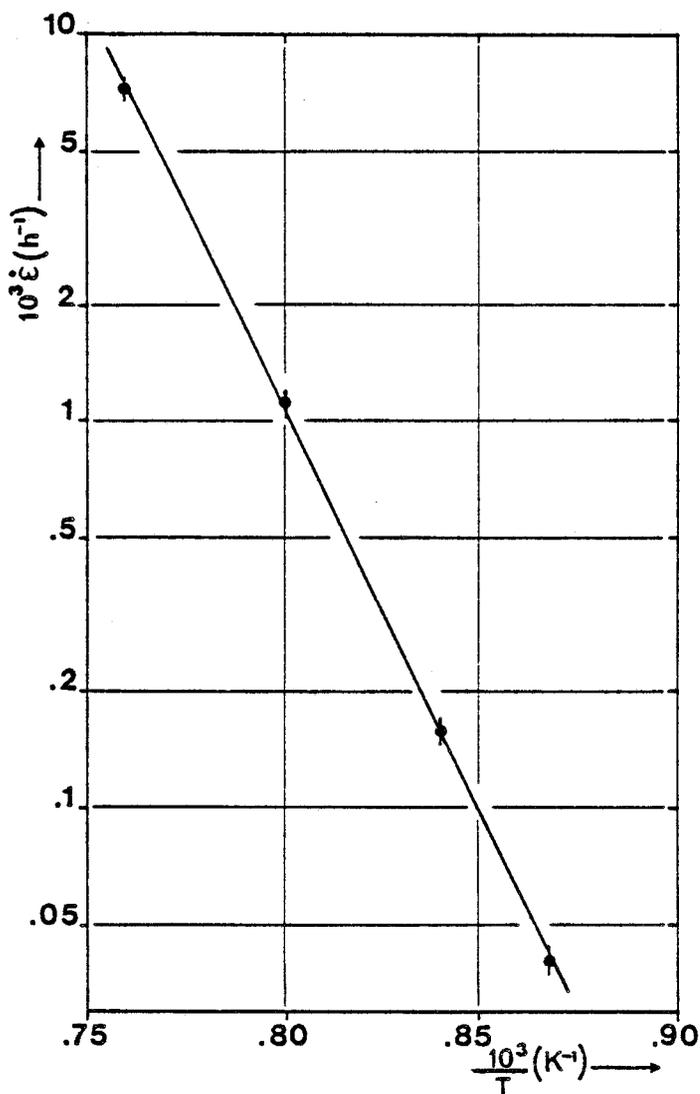


Fig 3.5. Courbe $\log \dot{\epsilon}$ fonction de T^{-1} . Echantillons type C, $\sigma = 100\text{MPa}$

Cette énergie d'activation est comparable à celles mesurées de façon isostructurale pour les échantillons A et B, ce qui indique que sa détermination n'est pas sensiblement affectée par la croissance de grain.

III-3-2 - INFLUENCE DE LA CONTRAINTE

Celle-ci a été mesurée au cours d'essais isothermes à 977°C, et dans le domaine de contrainte 50 - 140 MPa.

Les vitesses de fluage $\dot{\epsilon}$ reportées en fonction de la contrainte appliquée σ sur un diagramme Log - Log (fig. 3.6) s'alignent bien sur une même droite de pente moyenne $n = 1.1$.

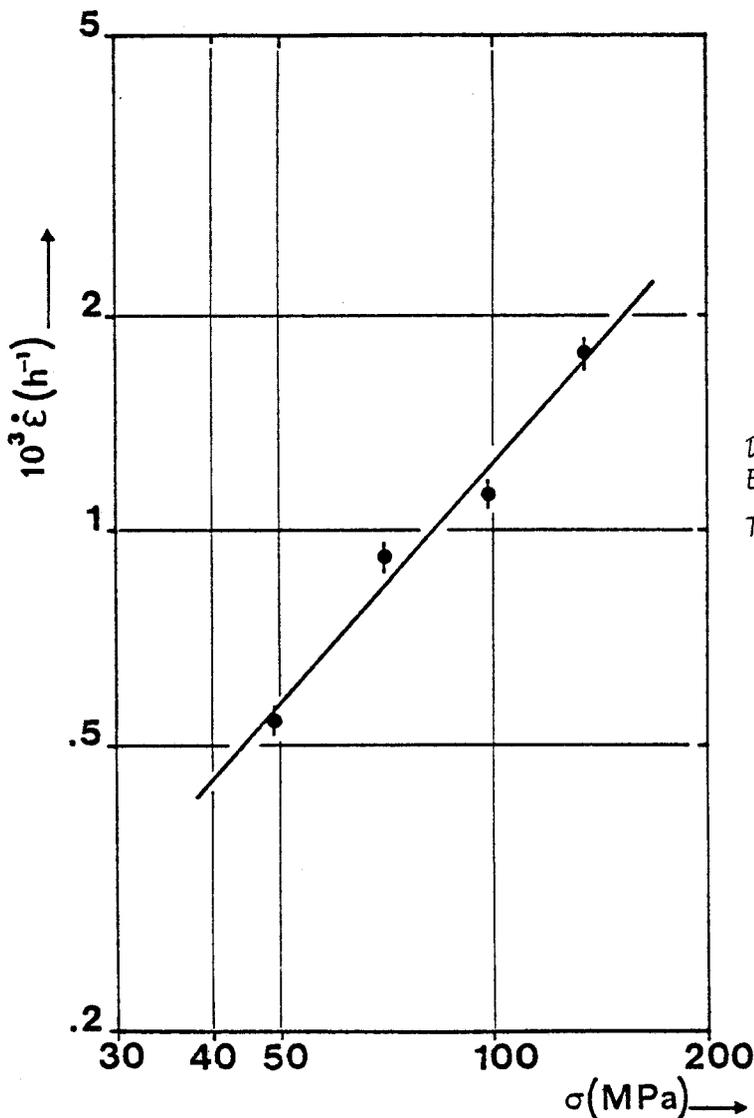


Fig 3.6.
Diagramme $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$
Echantillons type C,
 $T = 977^\circ C$

Cette valeur peut être considérée dans la limite des erreurs expérimentales comme égale à celle déterminée pour les échantillons A et B.

III-3-3 - INFLUENCE DE LA TAILLE DE GRAIN

Les résultats des travaux antérieurs sur le fluage des polycristaux non métalliques à grains fins, ainsi que la sensibilité à la contrainte de la vitesse de déformation de l'ordre de l'unité, suggèrent une étroite dépendance de la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$ avec la taille de grain d_g que l'on peut analyser par une relation de la forme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A'}{d_g^m}$$

où m est l'exposant de taille de grain.

Dans la mesure où ni l'énergie d'activation du fluage ΔH_{iso} ni la sensibilité à la contrainte ne dépendent de la taille de grain, l'exposant de taille de grain peut être déduit de l'équation :

$$m = - \left[\frac{\partial \text{Log } \dot{\epsilon}}{\partial \text{Log } d_g} \right]_{T, \sigma}$$

La particularité de la variable taille de grain ne nous a pas permis une détermination directe de l'exposant m .

D'une part, il n'est pas possible de faire varier d_g soudainement et de façon contrôlée au cours d'un même essai ce qui impose de comparer les vitesses de fluage d'échantillons différents. D'autre part, la forte décroissance de la vitesse avec la taille de grain se manifeste à basse température et dans le cas des échantillons de taille micronique, par des vitesses inférieures aux limites mesurables au laboratoire ($\dot{\epsilon} \approx 10^{-9} \text{ sec}^{-1}$).

La valeur de l'exposant de taille de grain m a donc été déterminée à 730°C, à partir de la droite obtenue dans le diagramme $\text{Log } \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\sigma} \right) / \text{Log } d$

figure (3.7) , la vitesse correspondant aux échantillons C ayant été déduite par extrapolation des essais reportés sur la figure 3.5.

On obtient un exposant $m = 2,85$, ce qui permet de traduire les variations de la vitesse de fluage en fonction des paramètres température (700 - 1050°C), contrainte (50 - 160 MPa) et taille de grain (0,1 - 1 μm) par l'équation suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A\sigma \exp\left(-\frac{3,9 \text{ eV}}{kT}\right)}{d_g^{2,85}}$$

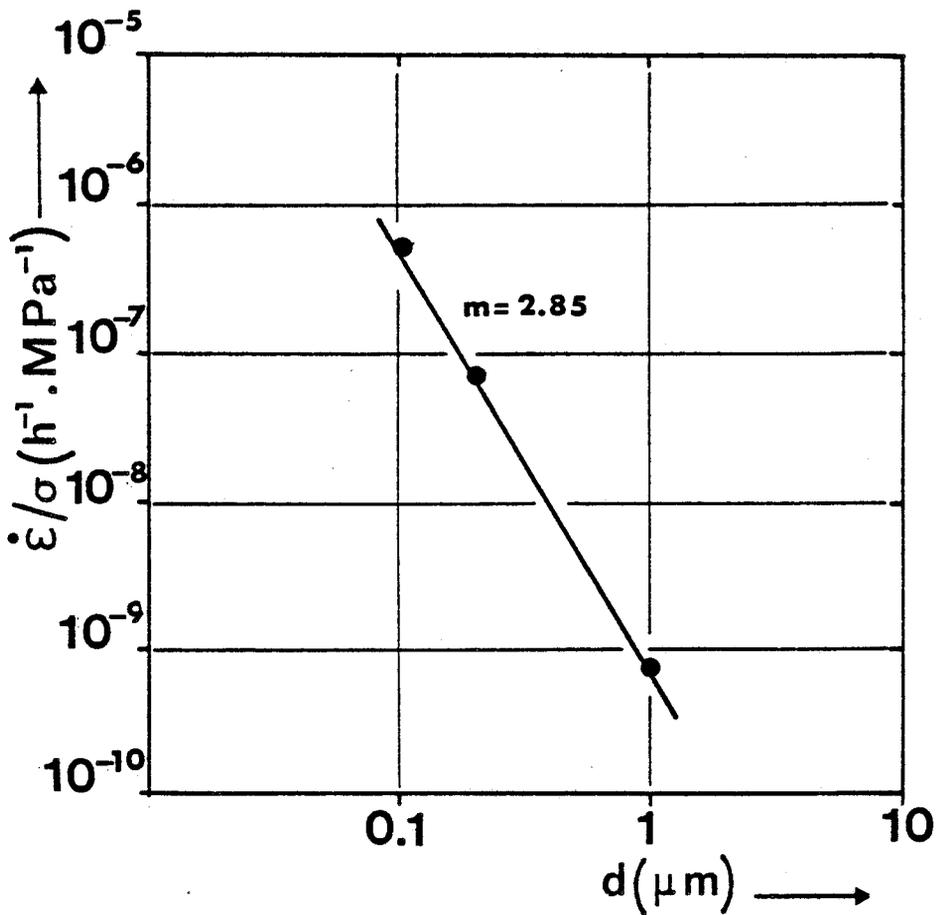


Fig 3.7. Détermination de la sensibilité à la taille de grain.

III-4 - ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE DU FLUAGE

Parallèlement à l'établissement de l'équation du fluage, l'observation de la microstructure s'avère nécessaire pour l'élaboration de modèles susceptibles de décrire le comportement mécanique des polycristaux.

Les caractéristiques structurales observées après déformation permettent de préciser le rôle respectif des différents défauts habituellement responsables de l'écoulement plastique de MgO polycristallin (Dislocations, joints de grains, pores).

III-4-1 - ASPECT GENERAL DE LA MICROSTRUCTURE DE DEFORMATION

En règle général la microstructure rencontrée après déformation est analogue à celle décrite au paragraphe (II-2-2) pour les échantillons de départ : forme des grains, absence de dislocations à l'intérieur des grains.

Dans le cas des échantillons A et B, de taille de grain sub-micronique, elle ne s'en différencie pratiquement pas hormis une légère croissance de grain aux températures les plus élevées, dont résulte principalement la décroissance de la vitesse de fluage enregistrée au cours des essais (fig. 3.8).

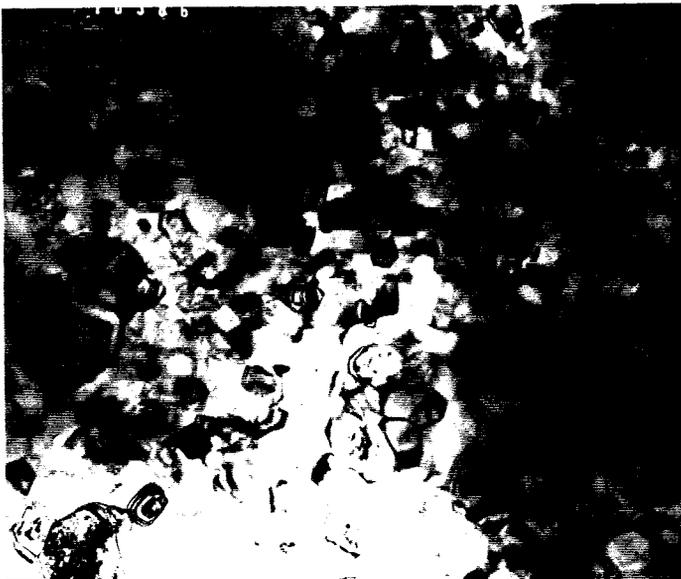


Fig 3.8.

Micrographie d'échantillon
type A

$\epsilon = 3\%$ $T = 860^{\circ}\text{C}$

1 μm

Les échantillons C, n'ont pas vu leur taille de grain micro-nique varier de façon sensible conformément aux résultats de notre étude préalable de croissance de grains.

La relative stabilité de la taille de grains s'explique par l'effet d'ancrage qu'exercent sur les joints les pores qui ne peuvent être éliminés au cours d'essais dont la température maximum est inférieure à celle du recuit.

Les observations effectuées sur de nombreux échantillons déformés n'ont pas mis en évidence les signes distinctifs de l'activité des dislocations. Ces observations se caractérisent par (figure 3.9) :

- la quasi-absence de dislocations individuelles à l'intérieur des grains même après des taux de déformation de l'ordre de 15 %.
- l'absence de sous-structure de polygonisation ou d'empilement de dislocations au voisinage des joints de grains.

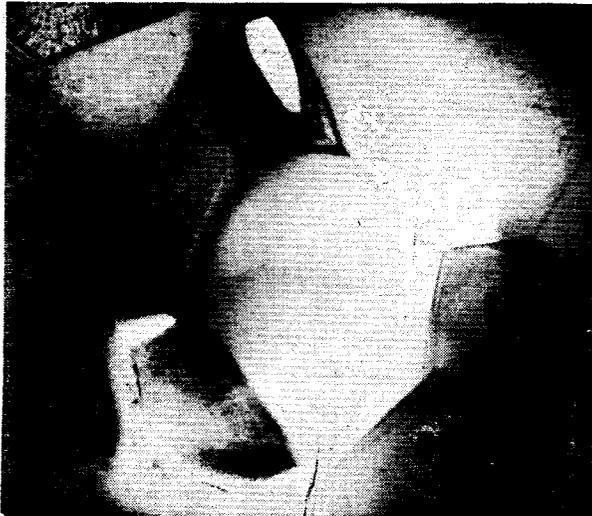


Fig 3.9 (a)

$T = 918^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 3\%$

1 μm

Fig 3.9 (b)

$T = 977^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 3\%$

1 μm





Fig 3.9 (c)
 $T = 1000^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 11\%$

1 μm



Fig 3.9 (d)
 $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 6\%$

1 μm



Fig 3.9 (e)
 $T = 1050^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 20\%$

1 μm

BUS
LILLE

Fig 3.9. Micrographies caractéristiques d'échantillons de type C déformés à diverses températures. Les grains ne contiennent pratiquement pas de dislocations.

III-4-2 - GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS

Le mouvement relatif de deux grains adjacents par translation le long de leur joint commun se manifeste dans la déformation à haute température dans la plupart des polycristaux dont la taille de grain d_g est inférieure à $100 \mu\text{m}$. La contribution relative du glissement aux joints à la déformation totale de l'échantillon est d'autant plus grande que sa taille de grain est faible.

La figure (3.10) présente quelques micrographies typiques d'échantillons déformés. Selon les conditions de diffraction dans le microscope, les joints de grains apparaissent comme de simples lignes ou comme des franges d'égale épaisseur et l'on n'y détecte pas la présence d'une seconde phase. Ces joints bien anguleux limitent des grains qui sont demeurés équiaxes dans leur ensemble.

Les noeuds triples, libres de pores, présentent des configurations d'équilibre ; ils ne permettent pas de mettre directement en évidence un glissement aux joints de grains comme cela semble avoir été observé dans Al_2O_3 [11]. On ne peut toutefois en conclure qu'il n'est pas actif ; simplement, s'il se produit dans les conditions expérimentales présentes, il est parfaitement accommodé.



Fig 3.10 (a)

$\epsilon = 10\%$

1 μm

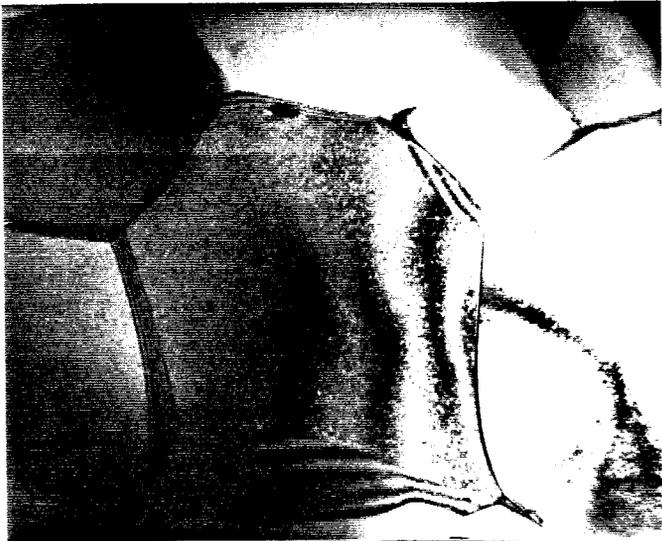


Fig 3.10 (b)

$\epsilon = 13\%$

1 μm

Fig 3.10 (c)

$\epsilon = 3\%$

1 μm



Fig 3.10. Grains équiaxes limités par des joints de grains formant des noeuds triples parfaitement en équilibre.

La plupart des mises en évidence expérimentales du glissement aux joints de grains dans les polycristaux non métalliques sont indirectes [50,52] et concernent un glissement aux joints non accommodé. On sait en effet [53,54] que ce glissement est limité par les incompatibilités développées aux noeuds triples. Ce dernier est alors contrôlé par le mécanisme d'accommodation de ces incompatibilités : processus de diffusion, mouvement de dislocations. Lorsque la cinétique de diffusion est trop lente et (ou) que les grains ne peuvent se déformer plastiquement des cavités triangulaires doivent nécessairement s'ouvrir aux

noeuds triples des joints afin de maintenir la continuité de la déformation. La présence de ces cavités après déformation est ainsi une preuve indirecte de la manifestation d'un glissement aux joints de grains.

Pour notre part, nous n'avons observé que très rarement de telles cavités triangulaires dans les échantillons déformés en fluage, la figure (3.11) en montrant l'un des très rares exemples.



1 μm

Fig 3.11. Exemple de petites cavités produites aux noeuds triples des joints. $T = 918^{\circ}\text{C}$, $\epsilon = 1,5\%$.

Le glissement aux joints de grains non accommodé a pu être mis en évidence de façon plus précise dans un échantillon soumis à des conditions de déformation spécifiques qui accentuent ses effets : grande vitesse imposée ($\dot{\epsilon} \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) et taille de grain initiale de plusieurs microns.

La figure (3.12) illustre ainsi la germination d'une cavité triangulaire au point de jonction de trois grains, résultant d'un cisaillement aux joints sur deux surfaces non planes orthogonales. Le développement de fissures cunéiformes conduit alors à une accommodation de la déformation par séparation intergranulaire (fig 3.13).

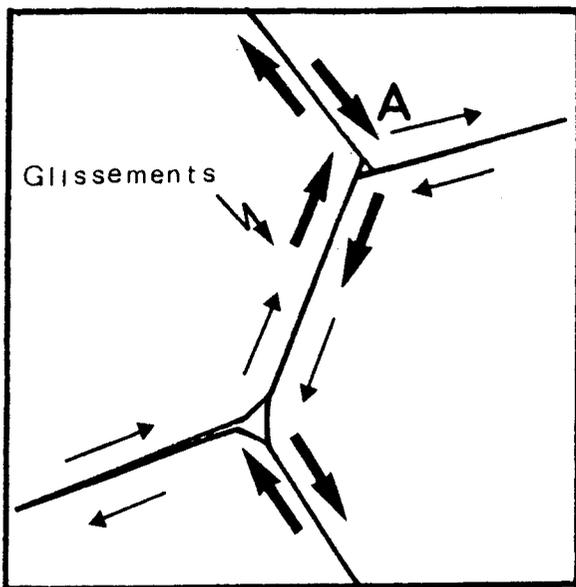
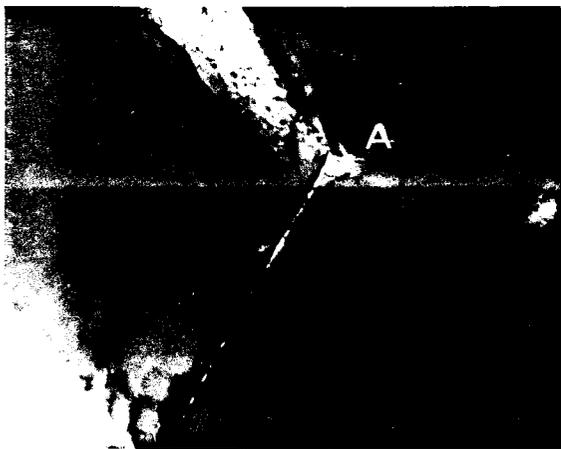


Fig 3.12. Mise en évidence du glissement aux joints par formation d'une cavité triangulaire au noeud triple A.

$\epsilon = 25\%$

$T = 1050^\circ\text{C}$

Fig 3.13.

Décohésion intergranulaire dans un échantillon déformé de 25%, à vitesse imposée

$\dot{\epsilon} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$,

$T = 1050^\circ\text{C}$.



III-4-3 - REDISTRIBUTION DE LA POROSITE

Globalement la porosité n'est pas sensiblement affectée par la déformation, comme l'indiquent les mesures de densité effectuées avant et après les essais. Cependant, il existe des évidences microstructurales qui suggèrent un réarrangement de la porosité dès les tous premiers stades du fluage.

L'examen des lames minces prises dans le plan contenant la contrainte appliquée présente en effet une caractéristique supplémentaire à celles observées jusqu'à présent : de fines séparations se sont produites le long de certains joints de grains (figure 3.14). De telles séparations ont tendance à s'aligner le long des joints qui sont essentiellement parallèles à l'axe de compression et sont associées à des pores situés aux jonctions triples des joints. Ce type de cavités s'écoulant le long des joints de grains et produisant de fines séparations des deux grains adjacents n'est jamais rencontré dans les échantillons non déformés. Ceci exclut qu'elles puissent provenir d'un amincissement préférentiel des joints de grains au cours de la préparation des lames minces.

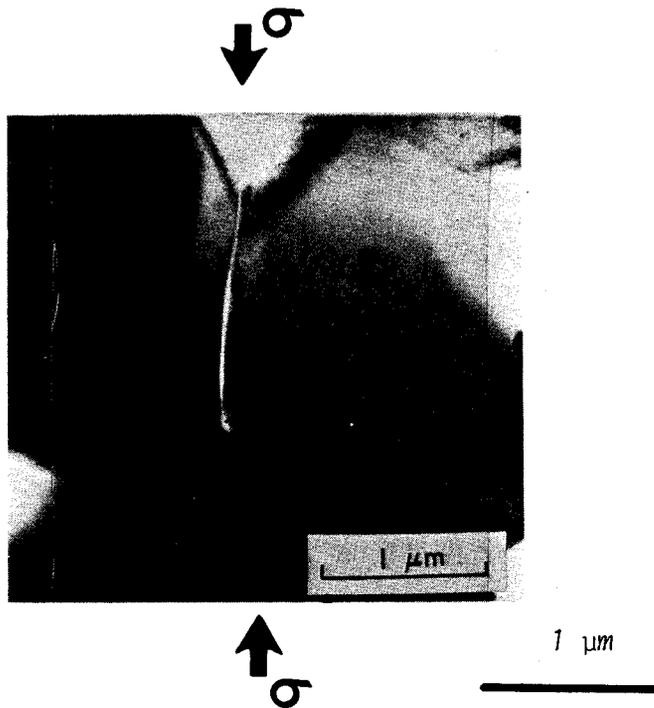


Fig 3.14 Micrographie d'un échantillon de type C, déformé de 3% à 977°C. Fine séparation le long d'un joint parallèle à l'axe de compression.

Ces séparations sont indiscutables bien que la proportion de pores encore associés à ces joints soit assez faible ; typiquement quelques pourcent des joints sont dans ce cas.

On peut noter dès à présent que les joints adjacents maintiennent leur cohésion ce qui atteste de la stabilité de ces étroites cavités intergranulaires dont la croissance se produit sous l'effet de contraintes sans doute bien inférieures à la contrainte de rupture du matériau.

La majorité des pores situés aux noeuds triples se comporte cependant de façon différente et conserve un aspect globulaire. Cette stabilité de la porosité (fig. 3.15) contraste spectaculairement avec le fait que dans le cas des polycristaux de taille de grains plus élevée (une dizaine de microns ou plus), les pores initient rapidement par concentration de contraintes des fissures intergranulaires qui se propagent et conduisent ainsi à la fracture [55].



Fig 3.15 Micrographie d'un échantillon de type C déformé de 11% à 1000°C. Les pores d'aspect globulaires sont stabilisés aux noeuds triples.

CHAPITRE IV

**DISCUSSION ET INTERPRÉTATION
DES RÉSULTATS DU FLUAGE**

L'étude précédente vise à comprendre la déformation en fluage à chaud de la magnésie polycristalline à grains très fins, pour mieux cerner les conditions expérimentales susceptibles de conduire à un comportement superplastique de ce matériau.

Ce chapitre développe à deux niveaux l'interprétation du comportement mécanique observé afin de répondre aux questions fondamentales que pose cet objectif. D'abord au niveau atomistique : quelle est l'espèce diffusante qui contrôle la cinétique du fluage, et quelle est la nature des circuits de diffusion : inter ou intragranulaire ? Ensuite à l'échelle du grain lui-même : comment s'opère l'accommodation de la déformation entre grains différents, et quel est le rôle exact de l'interaction pore-joint de grain dans la plasticité globale obtenue ? Au niveau atomistique, il s'agit de discuter essentiellement l'équation de comportement établie et les valeurs numériques des différents paramètres obtenus. La déformation n'étant jamais réellement uniforme à l'échelle du grain, il s'agit de comprendre ensuite à travers les observations microstructurales la compatibilité entre grains voisins dans l'agrégat polycristallin.

IV-1 - MECANISMES ATOMISTIQUES DU FLUAGE DE MgO A GRAINS FINS

Le mécanisme atomistique contrôlant la cinétique du fluage est habituellement identifié à partir des valeurs déterminées expérimentalement de l'énergie d'activation et de la sensibilité à la contrainte et à la taille de grain. Dans le cas particulier de MgO la simple mesure de l'énergie d'activation du fluage ne suffit pas à une interprétation univoque en raison d'une part de la non-unicité des conclusions relatives à la diffusion volumique, et du manque de données sur la diffusion intergranulaire d'autre part.

La discrimination entre les modèles théoriques de fluage existants est plutôt recherchée en rapprochant les paramètres expérimentaux n et m caractéristiques de la sensibilité de la vitesse à la contrainte et à la taille de grain, et les observations microstructurales.

On peut ensuite chercher à établir quel est le motif atomique

(lacune isolée d'oxygène ou de magnésium ; paire neutre de lacunes) qui gouverne la diffusion.

Finalement, à partir de l'équation constitutive du fluage on analyse l'effet de la croissance de grain en cours d'essai sur la cinétique du fluage observé.

IV-1-1 - FLUAGE - DIFFUSION

La valeur proche de l'unité de l'exposant de contrainte n , l'effet important de la taille de grain, et le manque d'évidences microstructurales de l'activité des dislocations écartent tout mécanisme de fluage mettant en jeu le mouvement des dislocations.

Ces faits, appuyés aussi sur les observations microstructurales de l'évolution de la porosité, suggèrent plutôt une déformation de MgO à grains fins par fluage - diffusion. En particulier, la figure (4-1) montrant une proportionnalité directe entre $\dot{\epsilon}$ et la contrainte σ , accrédite l'hypothèse d'un fluage visqueux du type Nabarro-Herring ou Coble.

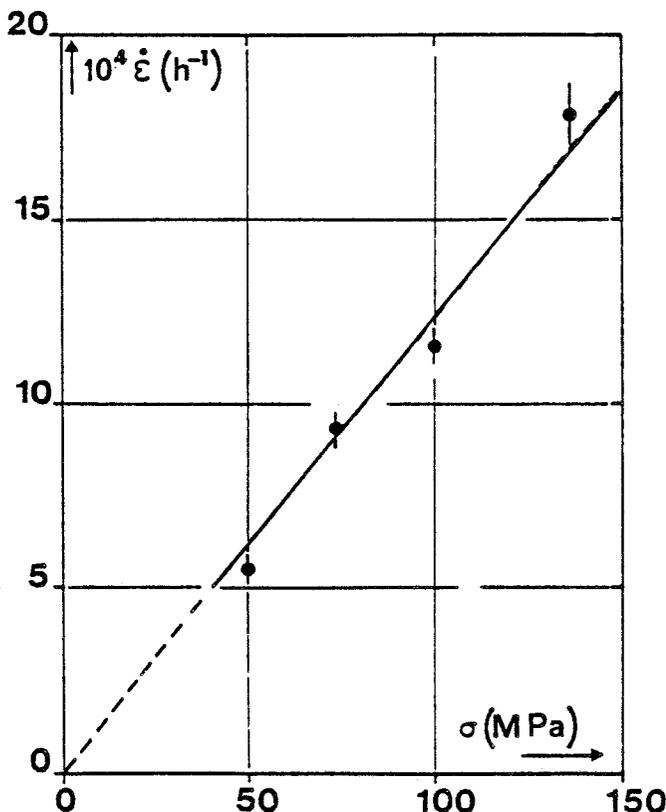


Fig 4.1 Vitesse de fluage en fonction de la contrainte à 977°C, échantillons de type C. ($d_g = 1 \mu\text{m}$)

Le fluage par diffusion de matière entre les joints, dont la contrainte favorise le fonctionnement en sources et puits de lacunes, est très sensible à la taille de grain. Selon que le fluage est contrôlé par la diffusion volumique ou par la diffusion préférentielle le long des joints, la vitesse de déformation est inversement proportionnelle soit au carré, soit au cube de la taille de grain.

La valeur de l'exposant de taille de grain ($m = 2,85$) obtenue ici étant bien plus proche de 3 que de 2 indique que la diffusion intergranulaire fournit une contribution essentielle à la déformation totale. Le faible écart par défaut de cet exposant non entier à la valeur théorique 3 prévue par le modèle de Coble [4] pourrait provenir d'une très légère variation de taille de grain non décelable dans les échantillons de taille micronique, et (ou) éventuellement d'une infime contribution de la diffusion intragranulaire.

Dans l'hypothèse du fluage - diffusion, l'énergie d'activation isostructurale doit correspondre à une énergie d'autodiffusion caractéristique du motif qui contrôle la diffusion. Compte tenu de l'analyse effectuée au premier chapitre (section I-5-2) il n'est guère possible d'identifier valablement ce motif par la simple comparaison de l'énergie déterminée expérimentalement avec celles de la diffusion connues dans MgO. Il est plus instructif de confronter les diffusivités déduites des données des expériences de fluage à celles obtenues par les mesures d'autodiffusion.

IV-1-2 - DIFFUSIVITES APPARENTES DEDUITES DU FLUAGE

La vitesse de fluage par diffusion sous contrainte de lacunes isolées dans un oxyde tel que MgO peut s'écrire de façon générale :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega}{kT d^2} D_{mol} \quad (IV-1)$$

$$\text{avec } D_{\text{mol}} = \frac{D_{\text{Mg}}^V + \frac{\pi \delta D_{\text{Mg}}^j}{dg}}{1 + \frac{D_{\text{Mg}}^V + \frac{\pi \delta D_{\text{Mg}}^j}{dg}}{D_0^V + \frac{\pi \delta D_0^j}{dg}}} \quad (\text{IV-2})$$

où Ω est le volume moléculaire : $\Omega = 1,86 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ dans MgO.

Les mesures de la diffusion en volume dans MgO donnent $D_{\text{LMg}}^V \gg D_{\text{LO}}^V$ tandis que par analogie avec Al_2O_3 on admet généralement que de façon intrinsèque $\delta D_{\text{LO}}^j \gg \delta D_{\text{LMg}}^j$ en postulant la possibilité pour l'oxygène de diffuser plus rapidement que le magnésium le long des joints de grains.

Dans ces conditions, la diffusion ambipolaire conduit en principe à quatre régimes intrinsèques de fluage - diffusion observables dans MgO selon la taille de grain et la température. L'espèce qui contrôle le fluage - diffusion est alors le plus lent du cation ou de l'anion suivant son chemin le plus rapide.

Nous savons que l'introduction d'impuretés aliovalentes modifie profondément les mécanismes de diffusion en volume et bien que l'on dispose de peu de données de base sur l'effet des impuretés sur la diffusion aux joints on peut s'attendre à des régimes de diffusion extrinsèques assez différents de ceux du cas intrinsèque.

Afin de déterminer l'espèce diffusante qui contrôle le fluage de nos échantillons nous comparons nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs sur des polycristaux dont l'impureté principale est un cation trivalent (Fe^{3+}) comme dans notre cas, et dont la taille de grain est comprise entre 4 et 30 μm .

Dans le domaine de taille de grain 10-30 μm la sensibilité de la vitesse de fluage à la taille de grain se caractérise par un exposant

m très proche de 2 ce qui indique un mécanisme de fluage - diffusion dont la vitesse est essentiellement contrôlée par la diffusion en volume. Ainsi G.R. Tervilliger et al [56] trouvent $m = 2$ pour $15 \leq d_g \leq 30 \mu\text{m}$ et R.T. Trempier et al [57] obtiennent $m = 1,95$ pour $10 \leq d_g \leq 30 \mu\text{m}$.

Dans le domaine de taille de grain $0,1 - 10 \mu\text{m}$ l'exposant de taille de grain m est par contre expérimentalement plus voisin de 3 que de 2. Tervilliger et al [56] déterminent $m = 3$ pour $4 \leq d_g \leq 10 \mu\text{m}$ et nous mêmes $m = 2,85$ pour $0,1 \leq d_g \leq 1 \mu\text{m}$, en faveur de la diffusion aux joints de grain.

Les valeurs respectives des coefficients de diffusion intra et intergranulaires responsables de la déformation ont été déduites de ces expériences en supposant de façon classique [58] que seule la diffusion en volume ou aux joints prévalait alternativement dans l'équation (IV-2).

Les diffusivités apparentes en volume et aux joints de grains ainsi obtenues sont reportées en fonction de l'inverse de la température sur les figures (4-2) et (4-3) respectivement où celles en volume sont comparées aux coefficients d'autodiffusion du magnésium et de l'oxygène disponibles dans la littérature.

Nos propres résultats s'alignent non seulement entre eux sur une même droite, mais également avec ceux de Tervilliger et al [56] et de Gordon et Tervilliger [61], lorsque l'on considère le cas où la diffusion aux joints est prépondérante. Cet alignement est nettement plus difficile lorsque l'on suppose la diffusion en volume prédominante, et dans ce cas près de deux ordres de grandeur séparent les diffusivités déduites de nos mesures de celles de la littérature relatives à $d_g > 10 \mu\text{m}$.

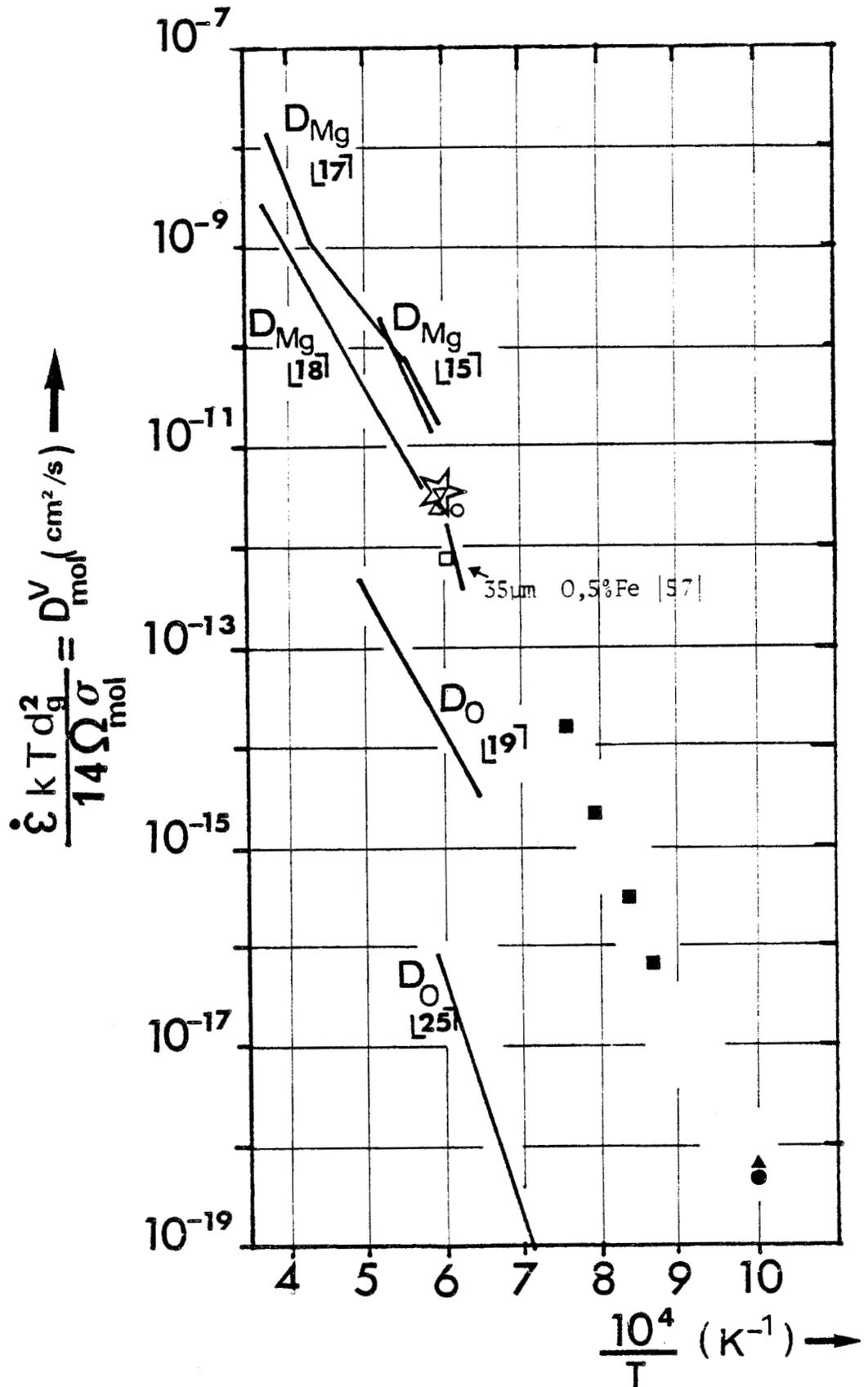


Fig 4.2 Diffusivités apparentes dans le cas de la diffusion en volume prépondérante : \blacktriangle 0,1 μ m ; \bullet 0,2 μ m ; \blacksquare 1 μ m (d'après nos résultats : 0,5%Fe) ; \blacktriangledown 15-30 μ m (d'après ref. [56] : 0,05%Fe) ; \triangle 19 μ m (ref. [56] : 0,05%Fe) ; \star 20 μ m (ref. [59,60] : 0,55%Fe) ; \square 30 μ m (ref. [57] : 0,53%Fe) ; \circ >15 μ m (ref. [57] : 0,53%Fe).

$$\%Fe = \left[\frac{at Fe}{(at Mg + at Fe)} \right] \times 100$$

Le manque de mesures directes de l'autodiffusion aux joints de grains ne permet pas d'évaluer directement la signification de nos résultats ; on peut chercher pour le moins à établir une échelle des diffusivités en discutant les différents régimes de fluage observés en fonction de la taille de grain.

Les hypothèses les plus couramment admises pour expliquer l'influence des impuretés dans le fluage - diffusion de MgO sont un transport de matière par diffusion de lacunes isolées et une diffusion préférentielle de l'oxygène le long des joints de grains [31] telle que :

$$\frac{\pi \delta D_{LO}^j}{d_g} \gg D_{LO}^v \quad (\text{IV-3})$$

dans le domaine de taille de grain considéré.

Les diffusivités volumiques déduites du fluage pour les tailles de grain 10-30 μm montrent que la diffusion en volume des lacunes d'oxygène isolées fournit une contribution négligeable au processus de transport de matière dans ce domaine de taille de grain. Le transport de l'oxygène par lacunes isolées se produit donc probablement de préférence le long des joints suivant l'inégalité (IV-3) pour les tailles de grain $d_g \leq 30 \mu\text{m}$.

En conséquence, lorsque la diffusion en volume est clairement prépondérante, il est souvent suggéré que la diffusion du magnésium contrôle le fluage dans le domaine de taille de grain 10-30 μm [31].

L'existence d'un régime contrôlé par la diffusion en volume du magnésium doit se traduire par une forme simplifiée du coefficient de diffusion moléculaire qui s'identifie au coefficient de diffusion en volume extrinsèque du magnésium.

En considérant que la fraction atomique de lacunes isolées est uniforme dans tout le cristal on peut écrire le coefficient de diffusion moléculaire sous une forme analogue à celle donnée au chapitre I (section I-5-2) pour tenir compte de l'introduction d'impuretés cationiques aliovalentes.

$$D_{mol} = \frac{S K_S^{1/2} \left[D_{LMg}^V + \frac{\pi \delta D_{LMg}^j}{dg} \right]}{1 + S^2 \left[\frac{D_{LMg}^V + \frac{\pi \delta D_{LMg}^j}{dg}}{D_{L0}^V + \frac{\pi \delta D_{L0}^j}{dg}} \right]} \quad (IV-4)$$

Dans le domaine de taille de grain 10-30 μm où l'on suppose que la diffusion aux joints du magnésium, et en volume de l'oxygène est négligeable, le coefficient de diffusion effectif peut encore s'écrire :

$$D_{mol} \approx \frac{S K_S^{1/2} D_{LMg}^V}{1 + \left[\frac{S^2 D_{LMg}^V}{\frac{\pi \delta D_{L0}^j}{dg}} \right]} \quad (IV-5)$$

L'identification du coefficient de diffusion effectif à celui du magnésium nécessite que la diffusivité aux joints de l'oxygène respecte l'inégalité suivante :

$$\frac{\pi \delta D_{L0}^j}{dg} \gg S^2 D_{LMg}^V \gg D_{L0}^V \quad (IV-6)$$

La difficulté de cette inégalité est évidente dans le cas du dopage considéré ici : certes $\frac{\pi \delta D_{L0}^j}{dg}$ est grand, mais $S^2 D_{LMg}^V$ l'est également.

En effet, $S^2 D_{LMg}^V$ peut encore s'écrire :

$$S^2 D_{LMg}^V = S^2 \left(\frac{D_{LMg}^V}{D_{L0}^V} \right) D_{L0}^V = (S^2 D) D_{L0}^V \quad (IV-7)$$

et comprend le terme $S^2 D$ qui lui est très grand.

A l'aide de la partie des résultats de Harding et Price [17] et de Shirasaki et Hama [23] attribuée au régime de diffusion intrinsèque, on peut évaluer la valeur de $S^2 D$. Dans le domaine de température compris entre 1157 et 1466°C où la diffusion en volume contrôle le

fluage (pour $10 \leq dg \leq 30 \mu\text{m}$) on trouve que $S^2 D$ varie de 10^{11} à 10^8 environ pour une concentration en impuretés $x = 350 \text{ ppm at Fe}^{3+}$.

Il s'avère donc fort peu probable que le second terme du dénominateur de D_{mol} soit suffisamment petit devant 1 pour pouvoir observer un domaine de diffusion en volume contrôlé par la diffusion extrinsèque du magnésium en présence d'un excès de lacunes cationiques contrairement à ce qui est avancé couramment dans la littérature. [31].

Ainsi, lorsque la diffusion volumique prédomine, il est beaucoup plus vraisemblable d'être en présence d'un mécanisme de diffusion de paires neutres, pour les concentrations d'impuretés considérées ici, comme dans le cas où la diffusion aux joints de grains n'est pas prise en compte (cf. Annexe 1).

On peut poursuivre le même type d'analyse dans le domaine de taille de grain $0.1 - 10 \mu\text{m}$ où la diffusion aux joints de grains devient relativement plus importante que celle en volume.

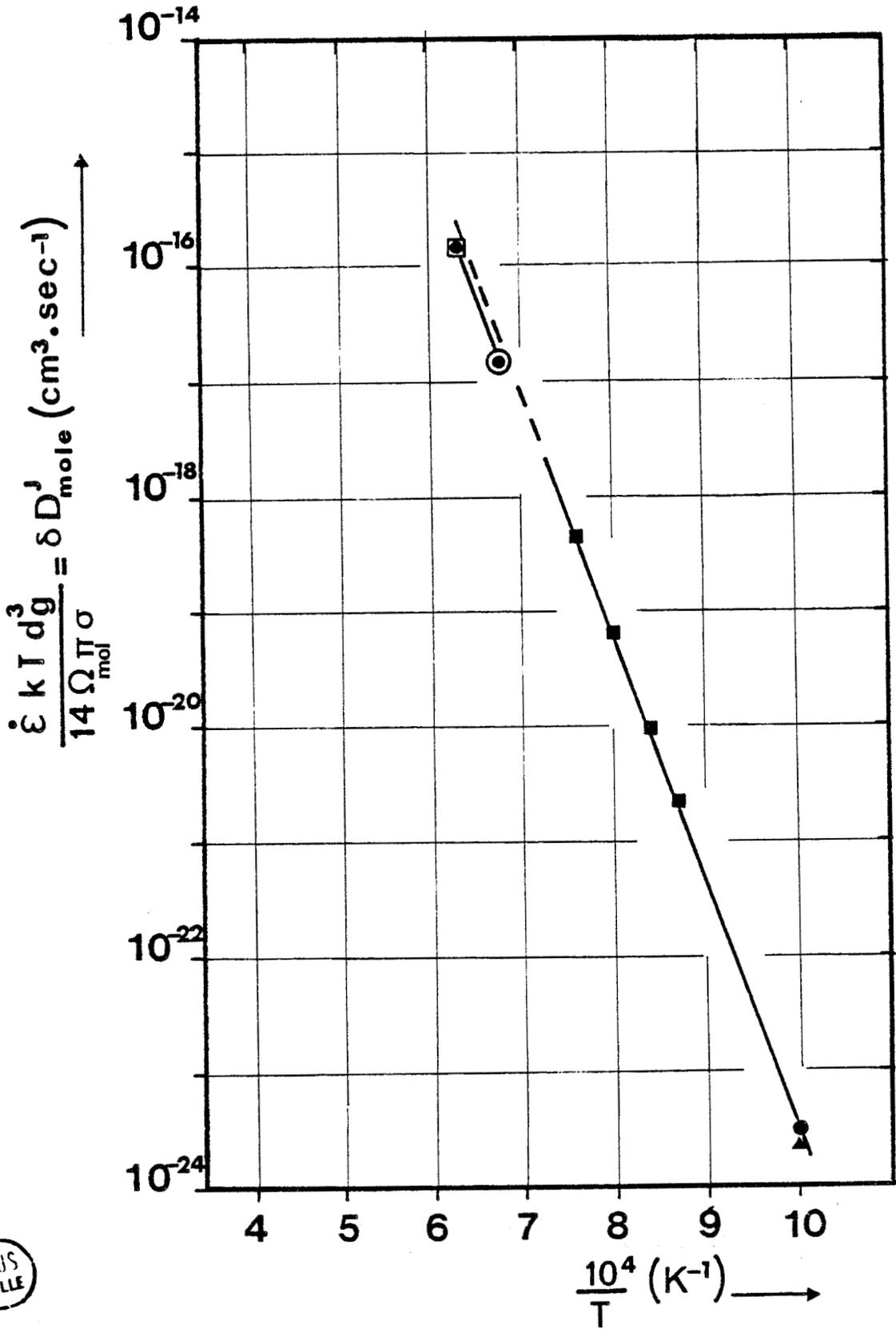
En considérant cette fois que :

$$D_{\text{LMg}}^{\text{V}} \ll \frac{\pi \delta D_{\text{LMg}}^{\text{J}}}{dg}$$

pour $dg \leq 10 \mu\text{m}$, le coefficient de diffusion moléculaire s'écrit :

$$D_{\text{mol}} \# \frac{S K_S^{1/2} \frac{\pi \delta D_{\text{LMg}}^{\text{J}}}{dg}}{1 + \left[\frac{S^2 \frac{\pi \delta D_{\text{LMg}}^{\text{J}}}{dg}}{\frac{\pi \delta D_{\text{LO}}^{\text{J}}}{dg}} \right]} \quad (\text{IV-8})$$

Compte tenu de la valeur de $S^2 \geq 3.10^4$ pour $x = 350 \text{ ppm at Fe}^{3+}$ en dessous de 1300°C où domine la diffusion aux joints, et bien que l'on suppose généralement que $\delta D_{\text{LO}}^{\text{J}} \gg \delta D_{\text{LMg}}^{\text{J}}$, il est de nouveau peu probable que le second terme du dénominateur de D_{mol} soit très inférieur à 1, et



BUS
LILLE

Fig 4.3 Diffusivités apparentes dans le cas de la diffusion aux joints prépondérante : ▲ 0,1μm ; ● 0,2μm ; ■ 1μm (d'après nos résultats : 0,5%Fe) ⊙ 7-9μm (ref. |31, 61| : 0,05%Fe) ; ◻ 5-14μm (ref. |56| : 0,05%Fe).

$$\%Fe = \left[\frac{at Fe}{(atMg + atFe)} \right] \times 100$$

que ce soit la diffusion du magnésium aux joints qui prédomine.

Ainsi, dans le cas des lacunes cationiques en excès ($x \geq 100\text{ppm}$ at Fe^{3+}) et dans le domaine de taille de grain $0.1-10 \mu\text{m}$ considéré, seule demeure la possibilité de la diffusion extrinsèque de l'oxygène aux joints comme mécanisme de lacunes isolées pouvant contrôler la cinétique du fluage.

IV-1-3 - INTERPRETATION DE L'ENERGIE D'ACTIVATION DU FLUAGE

Le coefficient de diffusion aux joints de grains qui gouverne la vitesse de fluage peut être déduit de nos résultats expérimentaux. A partir des points reportés à la figure (4.3) on obtient :

$$\delta D_{\text{mol}}^j = 3,4 \cdot 10^{-3} \exp \frac{-4,2 \text{ eV}}{kT} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}^{-1}$$

Il n'existe actuellement aucune mesure directe des coefficients de diffusion aux joints dans MgO qui permette la confrontation avec l'équation précédente. Toutefois, l'énergie d'activation obtenue $\Delta H_{\text{ISO}} = 4,2 \text{ eV}$ se compare raisonnablement à l'énergie de diffusion extrinsèque de l'oxygène aux joints telle qu'on peut l'évaluer en présence d'un excès de lacunes cationiques. Dans ce cas l'énergie d'autodiffusion s'écrit :

$$\Delta H_{\text{D}} = H_{\text{F}}^{\text{S}} + H_{\text{mj}}^{\text{O}}$$

et comprend l'énergie de formation d'une paire de Schottky H_{F}^{S} nécessaire pour créer les lacunes anioniques raréfiées par les impuretés cationiques trivalentes.

On admet généralement que l'énergie d'autodiffusion intrinsèque aux joints représente soixante pourcent de l'énergie d'autodiffusion en volume [62]

$$\frac{H_{\text{F}}^{\text{S}}}{2} + H_{\text{mj}}^{\text{O}} = 0,6 \left[\frac{H_{\text{F}}^{\text{S}}}{2} + H_{\text{mV}}^{\text{O}} \right]$$

ce qui conduit pour ΔH_{D} à une valeur de l'ordre de $4,7 \text{ eV}$ légèrement supérieure à notre valeur expérimentale.

Il serait cependant hâtif de conclure pour autant que l'oxygène aux joints contrôle la cinétique du fluage, car il faut également observer sur la figure (4.3) le bon accord entre les diffusivités aux joints correspondant à des teneurs en impuretés cationiques trivalentes différentes d'un facteur dix. Il faut admettre, comme on le note par ailleurs [63], que la diffusion aux joints dans MgO est relativement insensible à la présence d'impuretés aliovalentes.

On est alors conduit, comme dans le cas de la diffusion en volume où nous avons écarté toute possibilité d'une cinétique contrôlée par la diffusion des lacunes isolées, à une seconde alternative : celle d'une diffusion aux joints de paires neutres dont la concentration est indépendante de la teneur en impuretés aliovalentes du cristal. Si l'on retient cette hypothèse, certainement plus probable en présence d'impuretés que dans les oxydes purs [64], l'énergie d'activation que nous avons déterminé $\Delta H_{150} = 4,2$ eV représenterait l'énergie de diffusion aux joints de paires neutres, encore inférieure à la valeur $\Delta H = 5,3$ eV attribuée à l'énergie de diffusion en volume de ces paires [33, 34].

Il nous semble finalement plus logique de nous prononcer en faveur de cette seconde hypothèse, en ajoutant que la transition d'un mécanisme de diffusion de paires neutres en volume à un mécanisme de diffusion de lacunes individuelles aux joints, dans le cas d'un excès de lacunes cationiques dans le réseau, serait difficile à comprendre physiquement.

IV-1-4 - INFLUENCE DE LA CROISSANCE DE GRAIN EN COURS D'ESSAI SUR LA CINÉTIQUE APPARENTE DU FLUAGE

La connaissance détaillée de l'équation phénoménologique du fluage permet de développer l'interprétation proposée au chapitre précédent (Section III-3-1) pour expliquer les énergies d'activation apparentes de fluage beaucoup plus faibles, obtenues de façon conventionnelle (1,6 et 2,4 eV).

Cette différence est attribuée essentiellement à un effet de variation du paramètre structural, ici la taille de grain, avec la tem-

pérature. La croissance simultanée des grains au cours de la déformation se traduit par une diminution de la vitesse du fluage ; et la comparaison des énergies d'activation apparentes conventionnelles ΔH_{app} aux énergies d'activation isostructurales ΔH_{iso} (par saut de température) permet d'accéder en principe aux cinétiques régissant les processus de grossissement des grains.

L'équation qui régit la cinétique de croissance isotherme des grains peut s'écrire de façon générale :

$$d_g^p - d_{go}^p = t B \exp \frac{-\Delta Q}{kT} \quad (IV-9)$$

où d_g et d_{go} sont respectivement la taille de grain à l'instant t et à l'instant zéro.

ΔQ est l'énergie d'activation de croissance.

La valeur de l'exposant p est communément égale à 2 ou 3 selon le mécanisme de croissance [65 - 67], une cinétique de croissance cubique se rencontrant le plus souvent dans les matériaux poreux [56,67].

Dans ces conditions, il apparaît que la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}(t, T)$ donnée par l'équation constitutive décrivant l'écoulement :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A \sigma^n}{d_g^m} \exp \frac{-\Delta H_{iso}}{kT} \quad (IV-10)$$

possède une dépendance en température complexe :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A \sigma^n \exp \frac{-\Delta H_{iso}}{kT}}{\left[d_{go}^p + t B \exp \frac{-\Delta Q}{kT} \right] \frac{m}{p}} \quad (IV-11)$$

L'énergie d'activation apparente, déterminée de façon conventionnelle en comparant les vitesses de fluage à des instants identiques, s'obtient de la façon suivante :

$$\Delta H_{app} = -k \left[\frac{\partial \log \dot{\epsilon}}{\partial (1/T)} \right]_{A, \sigma, t}$$

$$\text{avec } \log \dot{\epsilon} = \log A + \log \sigma^n - \frac{\Delta H_{\text{iso}}}{kT} - \log d_g^m \quad (\text{IV-12})$$

Il s'ensuit qu'en présence de croissance de grain l'énergie d'activation apparente, différente de l'énergie d'activation isostructurale, dépend de la température par l'intermédiaire de la taille de grain d_g :

$$\Delta H_{\text{app}} = \Delta H_{\text{iso}} - \frac{m}{p} \Delta Q \left[1 - \left(\frac{d_{\text{go}}}{d_g} \right)^p \right] \quad (\text{IV-13})$$

En principe les vitesses de fluage obtenues à différentes températures ne peuvent s'aligner sur une même droite dans un diagramme d'Arrhénius. Cependant, compte tenu de la dispersion expérimentale attachée à la détermination de $\dot{\epsilon}(T)$, et d'un domaine de température étudié relativement étroit, une droite de même pente que la tangente moyenne à la courbe réelle peut en pratique décrire encore les points expérimentaux.

A partir de l'équation (IV-13) on peut déduire la taille de grain moyenne produite par la croissance de grain au cours des essais :

$$\left(\frac{d_{\text{go}}}{d_g} \right)^p = 1 - p/m \left[\frac{\Delta H_{\text{iso}} - \Delta H_{\text{app}}}{\Delta Q} \right] \quad (\text{IV-14})$$

Par exemple, on peut évaluer la taille de grain moyenne atteinte au cours des essais de fluage de la série d'échantillons de taille de grain initiale $d_{\text{go}} = 1\ 000 \text{ \AA}$. En prenant dans ce cas comme valeurs expérimentales $\Delta H_{\text{iso}} = 4,2 \text{ eV}$; $\Delta H_{\text{app}} = 1,6 \text{ eV}$; $\Delta Q = 3,5 \text{ eV}$ [68] ; $m = 3$ et en faisant $p = 2$ ou 3 suivant la cinétique de croissance observée, on trouve $d_g \approx 1\ 400$ ou $1\ 600 \text{ \AA}$ respectivement à 900°C .

La cohérence de ce résultat avec les vitesses expérimentales reportées à la figure (3.5) permet de conclure que la variation de la taille de grain en cours d'essai si faible soit-elle, a une influence déterminante sur la mesure conventionnelle de l'énergie d'activation apparente du fluage.

IV-2 - MECANISME DE L'ACCOMMODATION DES INCOMPATIBILITES DE DEFORMATION

ENTRE GRAINS VOISINS

L'analyse des observations en microscopie électronique fournit une description raisonnablement documentée des modes opératoires et de l'évolution morphologique des microstructures à l'échelle des grains mises en oeuvre par la déformation.

L'existence d'un glissement aux joints de grains permet d'abord de mieux préciser les caractéristiques du mécanisme de déformation probablement le plus actif dans notre matériau.

Il convient de remarquer que les modèles théoriques de fluage auxquels nous avons comparé précédemment nos résultats expérimentaux ont été développés en se basant sur l'hypothèse d'un milieu théoriquement dense et qui maintient des joints de grains parfaitement cohérents durant la déformation.

La présence d'une certaine porosité résiduelle et sa redistribution au cours du fluage posent alors la question d'une éventuelle modification des lois de comportement mécanique prévues pour un milieu sans porosité.

IV-2-1 - GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS

La germination de quelques cavités triangulaires aux noeuds triples des joints de grains atteste d'un glissement aux joints de grains dont l'accommodation est cependant le plus souvent bien réalisée puisque la grande majorité des noeuds triples maintiennent leur parfaite cohésion initiale.

L'absence de toute sous-structure de dislocations et la très faible densité de dislocations isolées observées à l'intérieur des grains des échantillons, qu'ils soient déformés ou non, montrent que les mécanismes faisant intervenir la propagation des dislocations ne sont pas responsables de cette accommodation. Ceci corrobore la dépen-

dance linéaire en contrainte de la vitesse de fluage et nous conduit à invoquer la diffusion pour accommoder les incompatibilités développées aux noeuds triples pendant la déformation.

Bien que les évidences du glissement aux joints de grains dans les polycristaux non métalliques à grains fins se déformant essentiellement par fluage visqueux soient assez fréquentes [11,50,51,69-72] seules quelques évaluations quantitatives des contributions relatives du glissement aux joints et de la déformation individuelle des grains ont été effectuées [69-71].

En dépit du petit nombre de résultats expérimentaux, il semble se confirmer, ainsi qu'on l'observe dans les polycristaux métalliques, que la part importante du glissement aux joints tend à augmenter lorsque la taille de grain décroît. Parallèlement, la plupart des études morphologiques, concordant avec nos observations microstructurales, indiquent que les grains initialement équiaxes le demeurent, même après des déformations en compression de l'ordre de 35 % [70].

L'absence de dislocations, les évidences de glissement aux joints et le maintien de la forme équiaxée des grains sont un ensemble de caractéristiques microstructurales permettant de conclure que le mécanisme le plus apte à décrire la plasticité de notre matériau est un écoulement visqueux de grains peu déformables et glissant les uns contre les autres, contrôlé probablement par la diffusion des défauts ponctuels le long des interfaces de grains.

Les perspectives d'une plasticité accrue que ce type de mécanisme laisse entrevoir vont être influencées par la présence de la phase poreuse résiduelle dont il faut s'attacher à analyser l'évolution.

IV-2-2 - REARRANGEMENT DE LA PHASE POREUSE

IV-2-2-1 - Description de la porosité

L'évolution de la porosité intergranulaire au cours du fluage des polycristaux dépend à la fois de la germination et de la croissance

ou de la décroissance des pores. Les pores intergranulaires peuvent se situer le long des joints de grains ainsi qu'à leurs jonctions multiples. La plupart des matériaux céramiques et même ceux produits par frittage sous charge contiennent des pores pré-existants localisés principalement dans ce dernier site.

La formation des cavités est présumée se produire essentiellement à ces noeuds triples sous l'action de la contrainte locale développée par le glissement aux joints de grains. Cependant, une récente analyse de la germination des cavités dans les céramiques [73] montre qu'une faible taille de grain doit permettre d'accommoder des vitesses de déformation importantes sans produire de telles cavités. C'est le cas dans notre matériau où cette accommodation est réalisée par la diffusion. Dans ces conditions le rôle des cavités pré-existantes est prépondérant tandis que l'effet de la germination, considérablement réduit ici, peut être supposé négligeable.

Les mesures de densité effectuées avant et après la déformation n'ont pas mis en évidence de variation sensible de la fraction volumique de la porosité ce qui semble indiquer que l'évolution de la microstructure que nous observons se traduit plutôt par un réarrangement de la phase poreuse que par un développement important de la porosité conduisant à rupture.

Les conditions de préparation des céramiques polycristallines nécessitent de considérer, parallèlement à la distribution, le contenu de la porosité fermée. En effet, Rice [74] a montré que l'utilisation de basse température et de haute pression dans les procédés de frittage sous charge, ce qui correspond à nos conditions d'élaboration, favorise la rétention d'une phase gazeuse dans les pores du produit final. Dans cette hypothèse, l'observation d'une décroissance de la vitesse de densification au cours du traitement thermique de frittage est généralement considérée comme révélatrice d'un gaz dont la pression est suffisante pour avoir un effet de stabilisation sur la porosité [75], ne pouvant être surmonté que par une pression hydrostatique [76-78].

Le réarrangement de la phase poreuse constituée initialement



de pores répartis aux noeuds triples des joints de grains, apparaît suivant deux aspects dans nos observations microstructurales. D'une part, on observe parfois de fines séparations de joints de grains parallèlement à l'axe de compression. D'autre part, la majorité des pores se comportent différemment et conservent un aspect globulaire aux noeuds triples.

L'examen minutieux des lames minces en microscopie électronique révèle que les étroites séparations analogues à des fissures demeurent limitées à une seule facette de grain. L'absence de véritable microfissuration même après des déformations de l'ordre de 15 % suggère que les mécanismes de propagation de ces cavités, sous l'action de contraintes plus faibles que celles nécessaires à la fracturation, sont liés à la diffusion.

L'interaction de la phase poreuse et des joints de grains au cours de l'écoulement de diffusion devient un problème analogue au cas du frittage lui-même ; il peut être traité à partir d'une approche récente du fluage - diffusion [79]. Le modèle que nous avons développé considère l'évolution diffusive des pores avec accommodation par fluage - diffusion de la matière provenant de la surface de la cavité et pénétrant le long des joints de grains en cours de cavitation. Un tel mécanisme n'autorise que de petits déplacements des grains et favorise la propagation hors d'équilibre de cavités très étroites en forme de fissure. Ce mécanisme de propagation très rapide au cours duquel la cavité n'a pas le temps de développer une forme arrondie très prononcée permet néanmoins de relacher la contrainte normale sur le joint en cours de cavitation jusqu'à une valeur proche de zéro. Une telle approche a été adoptée parce qu'elle permet de modéliser l'évolution de pores isolés en conformité avec le fluage des grains environnants.

IV-2-2-2 - Evolution diffusive de la porosité et fluage - diffusion

Spingarn et Nix [79] ont récemment montré que la distribution des contraintes normales qui s'établit sur les joints de grains dans un solide polycristallin se déformant par fluage - diffusion de défauts

ponctuels émis ou absorbés par ces joints, est tout à fait différente de celle qui résulte de la réponse élastique du solide sous contrainte. La répartition des contraintes normales aux joints dépend alors de la distribution des concentrations de lacunes satisfaisant à la fois aux conditions de compatibilité de la déformation entre les grains voisins, et d'écoulement sous la contrainte externe appliquée. La connaissance des contraintes normales s'exerçant au voisinage des pores s'avérant nécessaire pour en décrire l'évolution, nous avons effectué leur détermination dans un polycristal légèrement poreux en adoptant les considérations de symétrie de ces auteurs ; celles-ci conduisent en particulier à admettre que les flux de diffusion aux joints de grains s'anulent au milieu de ceux-ci.

La démarche générale du calcul se base sur une méthode développée par Chuang [80,81] pour la croissance diffusive des cavités. En effet, il convient de remarquer que les théories du fluage - diffusion et de l'évolution diffusive des cavités renferment les mêmes concepts quant à la production et aux flux des défauts ponctuels. Pour l'essentiel, les défauts ponctuels migrent le long de l'interface pore-grain et le long des joints de grains adjacents. Si la diffusion aux joints est suffisamment rapide on peut admettre que les atomes sont déposés ou prélevés uniformément le long des joints, ce qui revient à considérer que la relaxation élastique des grains pendant le transfert de matière le long des joints est négligeable.

Considérons un agrégat polycristallin dont les grains ont une structure hexagonale régulière, comprenant des pores de rayon de courbure $r(s)$ qui intersectent les joints OX et OY à des distances respectives R_1 et R_2 du point triple O (figures 4.4 et 4.5). Sous l'action de la contrainte de compression appliquée $\sigma (< 0)$, la déformation se produit par glissement aux joints de grains et par transfert de matière entre ceux-ci. Le glissement aux joints nécessaire au fluage de type Coble doit être aisé, tandis que la diffusion entre les joints contrôle la cinétique des processus mis en jeu. Dans ce cas, le mécanisme du glissement qui accomode le déplacement normal des joints conduit au relâchement des contraintes de cisaillement aux joints.

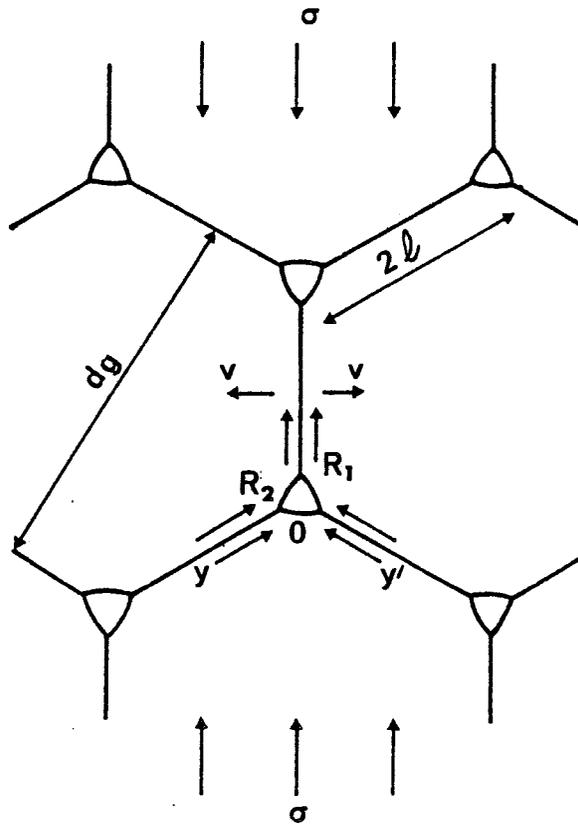
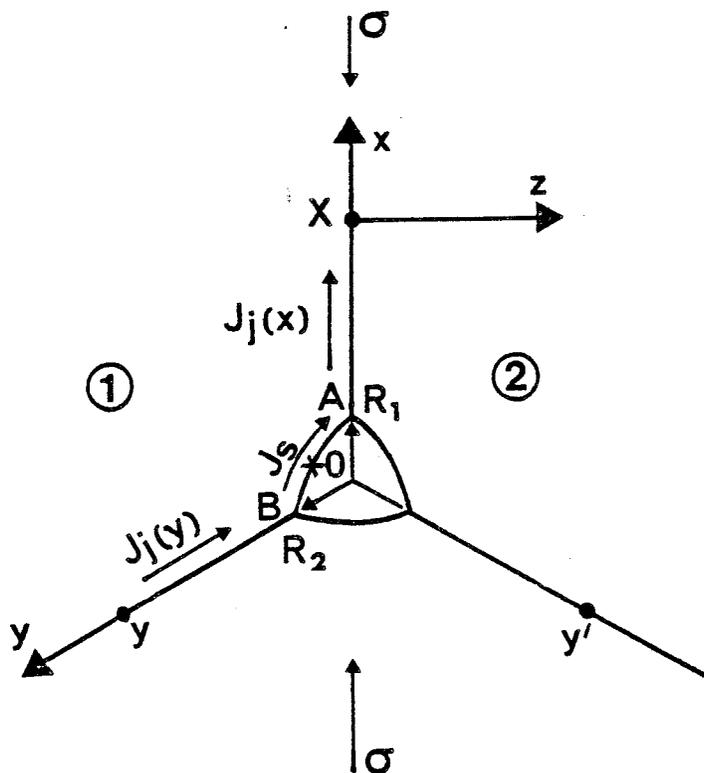


Fig 4.4 Structure hexagonale de grains montrant le mouvement des atomes sous l'effet de la contrainte appliquée σ .



BUS
LILLE

Fig 4.5 Structure de grain schématique adoptée pour résoudre le problème du flux de diffusion.

Le déplacement normal des grains se produit par le flux d'atomes à partir des joints inclinés (OY) et (OY'), relayé par le flux superficiel le long de la surface des pores (S), vers les joints verticaux (OX). L'introduction de pores situés aux noeuds triples ne modifie pas nécessairement ici le sens du flux qui s'établit au cours du régime permanent. En effet, contrairement au cas du frittage sous contrainte, la distribution des contraintes normales aux joints de grains n'est pas symétrique par rapport au centre de la surface du pore ce qui conduit à un flux entrant et à un flux sortant au niveau de la cavité.

Le long des joints de grains comme à la surface des pores la diffusion est régie par le gradient de potentiel chimique qui constitue la force thermodynamique obligeant les atomes à migrer des régions de potentiel chimique élevé vers celles de plus faible potentiel.

Les équations de transport qui gouvernent le transfert des atomes le long des joints s'expriment dans nos axes par :

$$J_j(x) = \frac{-\delta D_j}{\Omega kT} \frac{d\mu(x)}{dx} > 0 \quad (\text{IV-15})$$

$$J_j(y) = \frac{-\delta D_j}{\Omega kT} \frac{d\mu(y)}{dy} < 0 \quad (\text{IV-16})$$

tandis que le flux superficiel des atomes le long des pores a la forme :

$$J_S(s) = \frac{-\delta_s D_S}{\Omega kT} \frac{d\mu(s)}{ds} \quad (\text{IV-17})$$

où δ et δ_s sont les épaisseurs respectives de la zone de diffusion aux joints, et de la couche superficielle de diffusion à la surface des pores.

Le potentiel chimique des atomes au niveau des joints de grains et celui à la surface des pores s'écrivent respectivement :

$$\mu(x) = \mu_0 - \sigma_n(x)\Omega ; \mu(y) = \mu_0 - \sigma_n(y)\Omega \quad (\text{IV-18})$$

$$\text{et } \mu_s(s) = \mu_0 - \left(\frac{2\gamma_s}{r(s)} - p \right) \Omega \quad (\text{IV-19})$$

où : σ_n est la contrainte normale aux joints de grains.

- : γ_s est l'énergie par unité de surface du matériau.

- : $r(s)$ est le rayon de courbure principal de la surface du pore de symétrie cylindrique ($r(s) > 0$ pour une surface concave).

- : p est la pression interne du gaz piégé à l'intérieur de la porosité.

Il est simple de calculer les gradients des flux de diffusion aux joints de grains requis pour produire une vitesse de déformation donnée ; et à partir de ces gradients, de déterminer la distribution des contraintes normales aux joints nécessaires. Les solutions sont couplées par les conditions de continuité aux extrémités des pores en contact avec les joints de grains. Le détail des calculs est reporté à l'annexe 4.

Les flux et les potentiels chimiques des atomes qui correspondent à une vitesse de fluage donnée sont, aux extrémités A et B des joints, respectivement :

$$J_j(R_1) = K(\ell-R_1) > 0 ; J_j(R_2) = -K'(\ell-R_2) < 0 \quad (\text{IV-20})$$

et, avec $\sigma < 0$:

$$\mu(R_1) = \mu_0 + \frac{K \Omega kT}{3 \delta D_j} (\ell-R_1)^2 + \frac{\sigma \ell \Omega}{2(\ell-R_1)} \quad (\text{IV-21})$$

$$\mu(R_2) = \mu_0 - \frac{K' \Omega kT}{3 \delta D_j} (\ell-R_2)^2 - \frac{\sigma \ell \Omega}{(\ell-R_2)} \quad (\text{IV-22})$$

où les vitesses d'accrétion K et de déplétion K' des atomes ($K = \frac{v}{\Omega}$ avec v , la vitesse de séparation relative du centre des grains adjacents (1) et (2)) sont positives et uniformes le long des joints OX et OY (et OY').

A l'état stationnaire la continuité des flux aux jonctions pore-joints de grains s'exprime par les relations suivantes :

$$\text{en A : } 2 J_S(s_1) = K(\ell-R_1) > 0 \quad (\text{IV-23})$$

$$\text{en B : } J_S(s_2) = -K'(\ell-R_2) < 0 \quad (\text{IV-24})$$

La stabilisation de la porosité est réalisée lorsque la divergence du flux superficiel est nul, c'est à dire que :

$$J_S(s_1) = - J_S(s_2) \quad (IV-25)$$

ce qui entraîne la relation :

$$K(\ell-R_1) = 2 K'(\ell-R_2) \quad (IV-26)$$

qui décrit la condition de régime quasi-permanent et qui, dans l'approximation $R_1 = R_2$ d'une structure de pore symétrique, devient $K = 2 K'$.

Lorsque les conditions de régime quasi-permanent sont atteintes le potentiel chimique des atomes aux joints et celui à la surface du pore doivent se raccorder de façon continue aux jonctions A et B.

Considérons tout d'abord le cas des pores contenant un gaz ; dans ce cas initialement d'après l'équation (IV-19) $\mu_S(s) = \mu_0$ en supposant que la pression interne du gaz ($p_i = \frac{2 \gamma_s}{r_i(s)}$) soit en équilibre, c'est à dire responsable de la limite de densification atteinte au cours des traitements thermiques antérieurs. Les potentiels chimiques des atomes aux joints en A et B nécessaires au fluage stationnaire sont différents de μ_0 , donc de $\mu_S(s)$. La discontinuité de potentiel chimique existant initialement lors de la mise en charge ($K = K' = 0$; $\sigma < 0$), à chaque jonction pore-joint de grain, doit être rapidement éliminée au cours du fluage transitoire par transfert de matière de façon à accroître $\mu(R_1)$, et à décroître $\mu(R_2)$ vers leurs valeurs de raccordement permanentes.

Les équations (IV-21) et (IV-22) montrent que ceci est possible en diminuant R_1 et R_2 , tandis que K et K' augmentent. Ainsi la configuration des pores n'est pas stable au début de l'écoulement de diffusion : il se produit une réduction initiale du volume des pores (léger frittage ; $K < 2K'$) qui entraîne une augmentation de la pression interne p et donc de $\mu_S(s)$.

Lorsque le régime quasi-stationnaire est atteint ($K(\ell-R_1) = 2K'(\ell-R_2)$), les valeurs de raccordement du potentiel chimique

$$\begin{aligned} \text{en A : } \mu_S(s_1) &= \mu(R_1) > \mu_0 \\ \text{et en B : } \mu_S(s_2) &= \mu(R_2) > \mu_0 \end{aligned}$$

sont définies par la forme d'équilibre (R_1, R_2) du pore. Cette dernière est déterminée par l'équation (IV-26) et par l'équation (IV-27) (cf. annexe 4) :

$$\frac{K kT}{\delta D_j} (\ell-R_1)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\ell-R_2}{\ell-R_1} \right) + \frac{3}{2} \frac{\delta D_j}{\delta_S D_S} \left(\frac{s_1+s_2}{\ell-R_1} \right) \right\} = - \frac{3}{2} \frac{\sigma \ell}{(\ell-R_1)} \left\{ 1 + 2 \left(\frac{\ell-R_1}{\ell-R_2} \right) \right\} \quad (\text{IV-27})$$

Il nous faut maintenant envisager le cas plus rare des pores dont la pression interne de gaz est nettement inférieure à celle d'équilibre. En effet, de par la diffusion des gaz au cours du processus complexe d'élaboration de notre céramique, il se peut que certains pores demeurent pratiquement vides durant leur fermeture [82]. C'est le cas par exemple de ceux ayant les plus grandes tailles et dont la densification est incomplète. Cependant, la saturation du frittage observée au cours de nos recuits suggère que la proportion de ces pores est faible dans nos échantillons.

Pour ces pores on a initialement d'après l'équation (IV-19) $\mu_S(s) \leq \mu_0$. Les équations (IV-21) et (IV-22) montrent que s'il est possible de raccorder les potentiels chimiques en B, en faisant décroître $\mu(R_2)$ (initialement supérieur à μ_0) vers cette valeur commune $\mu_S(s)$ par dépletion des atomes le long de OY ($K' > 0$), par contre une difficulté se présente au point A sur le joint vertical. Là, l'accrétion correspondante des atomes ($K > 0$) entraîne au contraire l'augmentation de $\mu(R_1)$ au dessus de μ_0 , donc de $\mu_S(s)$. La seule possibilité d'un raccordement consiste à ouvrir complètement le joint OX de sorte que $R_1 = \ell$, et $\frac{Y_S}{r_i} = 0$; d'où, compte tenu de $p \approx 0$, et de ce que la contrainte normale sur le joint OX se trouve alors totalement relâchée, l'égalité :

$$\mu_j(R_1) \approx \mu_0 \approx \mu_S(s) \quad (\text{IV-28})$$

Ceci nécessite la croissance rapide d'une étroite cavité en forme de fissure [83] à partir du pore situé au noeud triple.

La vitesse de séparation relative du centre des grains adjacents (1) et (2) produite par la déposition des atomes le long des joints verticaux conduit à la vitesse de fluage par la relation :

$$\dot{\epsilon} = - \frac{v}{d_g} = - \frac{K\Omega}{d_g} \quad (\text{IV-29})$$

Puisque nous n'avons considéré ici que le cas de la diffusion aux joints les équations obtenues seront du type Coble, et nous les écrirons sous la forme :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \cdot \pi \delta D_j \sigma \Omega}{kT d_g^3} f_p \quad (\text{IV-30})$$

où f_p est une certaine fonction de porosité, pour les comparer au cas des polycristaux denses.

Dans le cas des joints intersectés par des pores contenant une phase gazeuse à la pression d'équilibre et en admettant pour raison de simplicité que les pores maintiennent une forme approximativement symétrique (c'est à dire $R_1 = R_2 = R$ et $s_1 = s_2 = S$), les équations (IV-27) et (IV-29) fournissent l'expression de la fonction de porosité :

$$f_p = \frac{1}{\left(1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g}\right)^3 \left[1 + \frac{4\sqrt{3} \delta D_j}{\delta_s D_s} \times \frac{S}{(d_g - 2\sqrt{3} R)}\right]} \quad (\text{IV-31})$$

La forme sphérique d'équilibre de la surface des pores situés aux noeuds triples laisse supposer que la diffusion superficielle est suffisamment rapide pour que la cinétique du régime quasi-permanent soit contrôlée par la diffusion intergranulaire. Dans le cas particulier où les pores sont effectivement des court-circuits de diffusion l'équation (IV-31) peut encore se simplifier pour s'écrire :

$$f_p \# \frac{1}{\left[1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g}\right]^3} \quad (\text{IV-32})$$

Finalement, la vitesse de fluage qui correspond au cas des joints intersectés par des pores pratiquement vides (devenus cavités en forme de fissure) se déduit directement de l'équation (IV-22) en y faisant :

$$\mu(R_2) = \mu_S(s_2) = \mu_0$$

soit pour la fonction de porosité :

$$f_p = \frac{2}{\left[1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g}\right]^3} \quad (\text{IV-33})$$

IV-2-2-3 - Discussion de l'équation de fluage

Le calcul que nous venons de développer n'est formellement applicable qu'à une microstructure idéale bi-dimensionnelle constituée d'un empilement de grains prismatiques hexagonaux, et contenant des pores intergranulaires de symétrie cylindrique orientés parallèlement à l'axe des grains. Néanmoins quelques conclusions suffisamment générales pour être applicables au cas réel de nos polycristaux peuvent en être dégagées.

Le réarrangement de la porosité que nous proposons décrit convenablement les caractéristiques microstructurales observées dans notre étude. Il prévoit que la phase gazeuse contenue initialement dans les pores stabilise la porosité durant le fluage de diffusion en compression. Les pores ne se déforment que légèrement et conservent un aspect globulaire comme le montre la figure (3-15). Au contraire, les quelques pores demeurés sans pression de gaz suffisante s'écoulent entre les grains en ouvrant des fissures de diffusion le long des joints de grains parallèles à l'axe de compression.

Notre analyse rejoint les investigations antérieures qui indiquent que la fraction volumique des pores détermine principalement l'effet de l'interaction pore-joint de grain sur le fluage [84-89]. Dans le cas présent s'agissant de pores intergranulaires dans un polycristal

se déformant par fluage - diffusion, l'effet de la taille et de la fraction volumique des pores apparait sous la forme du facteur athermique d'amplification de contrainte f_p .

En comparant les équations (IV-32) et (IV-33) on note que pour une contrainte donnée la vitesse de fluage correspondant au cas des joints ouverts est double de celle se rapportant au cas des joints associés à des pores ayant conservé leur aspect globulaire. En adoptant un point de vue rhéologique on peut toujours définir formellement une viscosité $\eta = \frac{\sigma}{\dot{\epsilon}}$, et considérer que ces deux équations décrivent en fait deux mécanismes de viscosité η_1 et $\eta_2 = \eta_1/2$ qui agissent en parallèle dans nos polycristaux de façon que l'ensemble se déforme à la même vitesse. Cette condition de compatibilité ainsi que la condition d'équilibre des forces permettent de calculer les contraintes correspondantes σ_1 et σ_2 en fonction de la contrainte appliquée σ :

$$\sigma_2 = \frac{\sigma_1}{2}$$

soit :

$$(1-\alpha)\sigma_1 + \alpha \sigma_2 = \sigma$$

La fraction volumique α de matériau contenant des pores vides étant très faible dans notre cas ($\alpha \ll 1$), on en tire

$$2\sigma_2 \approx \sigma_1 \approx \sigma$$

Dans ces conditions la loi de déformation constitutive qui s'applique à nos résultats expérimentaux est effectivement celle donnée par les équations (IV-30, 32).

Enfinement du fait de la rapidité de la diffusion superficielle et du peu de fissures de diffusion observées, la loi constitutive du fluage ne s'écarte que légèrement de la loi de fluage de type Coble obtenue pour un matériau parfaitement dense.

IV-3 - CONCLUSION DU CHAPITRE

En étendant les études du fluage de la magnésie polycristalline aux tailles de grains si fines (0.1 à 1 μm) qu'on ne s'attend pas à ce que les dislocations y jouent un grand rôle, nous avons montré l'importance des mécanismes de déformation spécifiques aux joints de grains dans la plasticité à haute température d'une telle céramique.

La discussion, centrée sur l'interprétation physique des paramètres gouvernant la déformation, et sur l'analyse des observations microstructurales, démontre la validité des modèles classiques du fluage-diffusion [4,10,79] pour rendre compte des caractéristiques de l'équation de comportement déterminée pour ce matériau. En outre, ces modèles peuvent être étendus au cas pratique d'une céramique frittée contenant une phase poreuse résiduelle.

La déformation, très sensible à la taille de grain, procède essentiellement par deux mécanismes qui s'accommodent mutuellement : la diffusion aux joints de grains et le glissement intergranulaire.

Au niveau atomistique, l'analyse globale des résultats de fluage de la littérature et de nos propres résultats montre la difficulté de leur interprétation en termes de lacunes isolées dans le cas de polycristaux contenant en excès des impuretés cationiques trivalentes. Ici la cinétique de fluage semble plutôt gouvernée par la diffusion des paires neutres de lacunes soit en volume, soit aux joints dans notre situation particulière.

A l'échelle du grain, les caractéristiques observées sont tout à fait comparables à celles présentées communément par les matériaux métalliques dans leur domaine superplastique.

En effet, d'une part la superplasticité est généralement observée dans le domaine de température intermédiaire $0,3 - 0,6 T_f$ où le flux de diffusion est contrôlé par l'autodiffusion aux joints plutôt

qu'en volume, et d'autre part deux aspects de la microstructure caractéristiques de ce mode de déformation sont rencontrés dans nos échantillons à savoir : les grains restent équiaxes et il n'existe quasiment pas de dislocations isolées ou groupées à l'intérieur des grains.

Cependant, les perspectives d'une plasticité accrue sont conditionnées dans notre céramique par l'évolution des cavités aux noeuds triples des joints qui pourraient devenir l'amorce de fractures. Cette évolution fragilisante semble limitée dans le cas présent puisque les pores conservent dans leur grande majorité un aspect globulaire après des déformations allant jusqu'à - 15 %. Il semble plutôt que la porosité résiduelle puisse concourir à l'obtention de déformation quasi-superplastique en limitant d'une part les effets de la croissance de grain, et en contribuant éventuellement d'autre part à l'accommodation du glissement aux joints dans les échantillons de taille de grain submicronique, comme cela a été suggéré par ailleurs [60,84,90]

Pour chercher à déterminer les conditions expérimentales optima permettant d'atteindre un stade de déformation superplastique, nous avons entrepris une étude de la déformation de nos échantillons à vitesse imposée.

Outre, la possibilité d'explorer plus aisément le domaine des vitesses de déformation d'intérêt pratique, ce type d'essais apporte des informations complémentaires à celles obtenues en fluage, notamment en ce qui concerne l'effet de la croissance de grain en cours de déformation.

CHAPITRE V

DÉFORMATION À VITESSE IMPOSÉE

Les essais présentés dans ce chapitre ont été effectués principalement dans le domaine de température 900 - 1150°C. Les vitesses de déformation s'étendent de $6,7 \cdot 10^{-6}$ à $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. La plus lente des vitesses produites par notre Instron, proche de celles obtenues en fluage, a été choisie pour permettre une comparaison entre les deux types d'essais, tandis que la borne supérieure de la décade étudiée permet d'aborder le domaine des vitesses d'intérêt pratique.

La détermination des paramètres pilotant la contrainte d'écoulement plastique isotherme a été réalisée en analysant les effets des sauts de vitesse, et de la variation de taille de grain au cours des essais.

Les caractéristiques de la microstructure des échantillons déformés à vitesse imposée sont assez comparables à celles obtenues en fluage. Les dislocations y sont encore pratiquement absentes et les grains demeurent quasi-équiaxes. Cependant, après de grandes déformations imposées la porosité rencontrée dans les échantillons se répartit d'une façon différente de celle observée après des faibles déformations.

V-1 - ETUDE DES PREMIERS STADES DE LA DEFORMATION

La taille de grain et la densité initiales des échantillons provenant d'une pastille élaborée à 800°C sont respectivement 0,08 μm et 92 % d_{th} . Certains de ces échantillons ont été recuits 300 min à 1050°C pour porter leur densité à 98 % d_{th} .

V-1-1 - COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION

Les échantillons ont été déformés sous air, en compression, de la température ambiante jusqu'à 1150°C. A haute température, une procédure de chauffage rapide nous permet de limiter au maximum la croissance de grain préalable aux essais. Les échantillons sont ensuite maintenus à la température choisie pendant une durée de 10 minutes nécessaire à l'établissement de l'équilibre thermique du montage de compression. Dans l'optique d'observations microstructurales représentatives de la

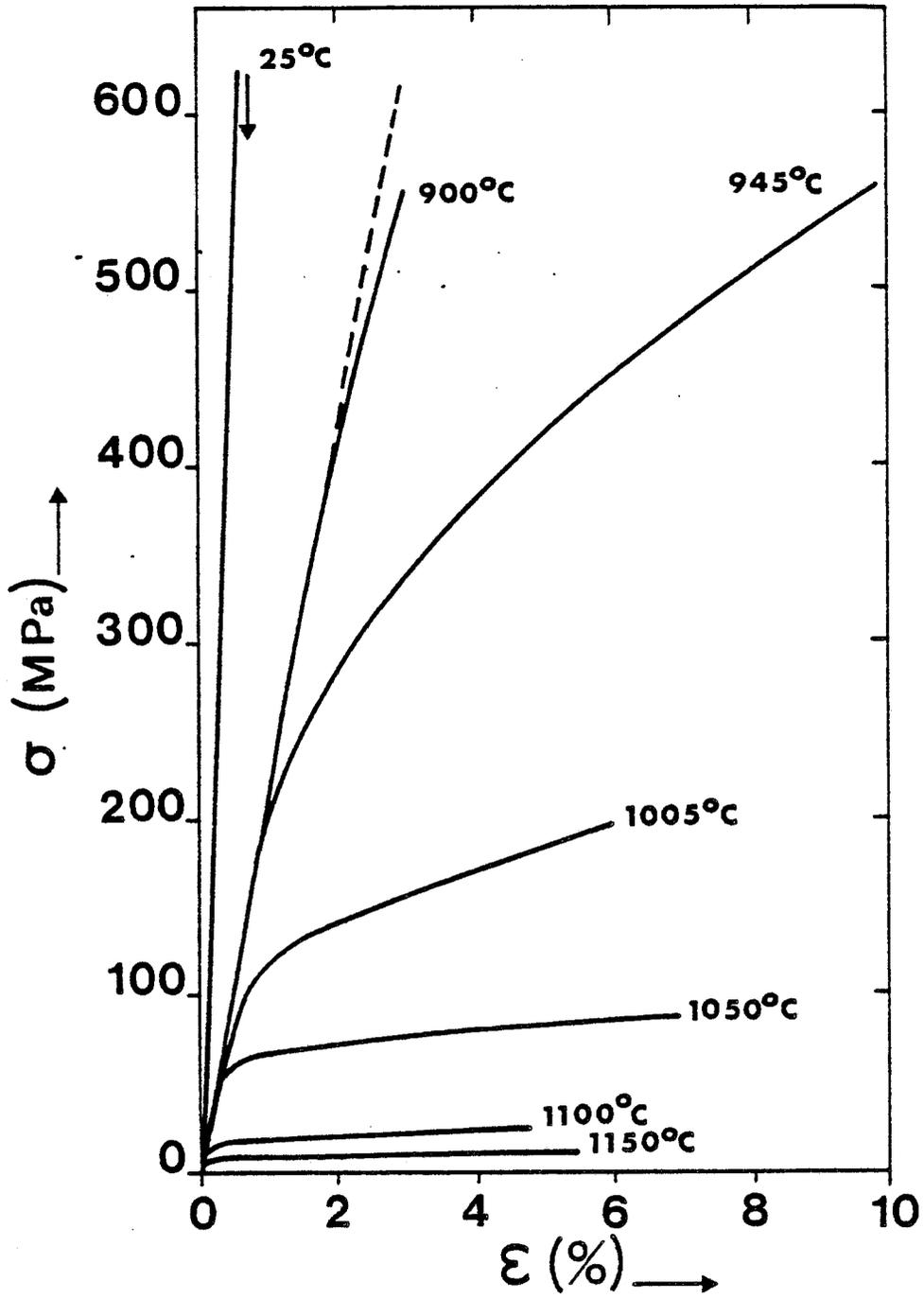


Fig 5.1 Courbes contrainte-déformation en fonction de la température, $\dot{\epsilon} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

déformation, les échantillons sont refroidis le plus rapidement possible à la fin des essais.

La contrainte appliquée σ est obtenue en corrigeant la section de sa variation induite par la déformation vraie donnée comme en fluage par $\epsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l}$.

La figure 5.1 présente les courbes contrainte-déformation obtenues à diverses températures pour une vitesse de déformation $\dot{\epsilon} = 6,7 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

L'écart à la pente élastique des courbes contrainte-déformation se produit au cours d'un stade d'allure parabolique à fort taux de consolidation décroissant, suivi d'un stade à taux de consolidation plus faible et sensiblement constant.

Nos essais mettent en évidence une transition fragile-ductible qui intervient à température relativement basse. En dessous de 900°C, la rupture complètement fragile se produit par explosion de l'éprouvette sous une contrainte élevée qui atteint 630 MPa à la température ambiante. L'on observe une déviation à la linéarité des courbes contrainte-déformation à partir de 900°C, et, dès 950°C les éprouvettes peuvent subir près de dix pourcent de déformation plastique sans se rompre. A ces températures la rupture des pastilles d'alumine intervenant vers 600 MPa limite la déformation plastique de nos échantillons de MgO au stade à fort taux de durcissement.

La présence du stade de faible durcissement plastique stationnaire est liée aux conditions de stabilité de la taille de grain et de la fraction volumique des pores. Le détail des courbes à haute température montre que ce durcissement est partiellement masqué, dans les échantillons de densité initiale 92 % d_{th} , par un adoucissement résultant d'un frittage sous charge complémentaire en début d'essai (fig. 5.2).

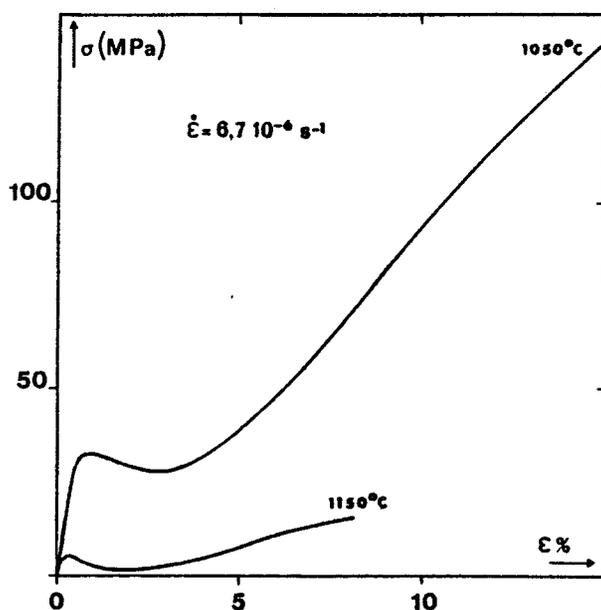


Fig 5.2 Effet d'adoucissement produit par le frittage en cours de déformation à haute température.

V-1-2 - PARAMETRES D'ACTIVATION

Nous nous sommes intéressés à l'effet des trois paramètres gouvernant la contrainte d'écoulement plastique : la température, la vitesse de sollicitation et la taille de grain.

V-1-2-1 - Effet de la température

Nous avons confronté l'effet de la température sur la limite élastique de nos polycristaux à grains fins avec les résultats d'autres auteurs concernant les deux principaux systèmes de glissement des dislocations dans MgO (fig. 5.3).

En dessous de 950°C, les polycristaux à grains fins présentent la limite élastique la plus élevée tandis que le phénomène s'inverse au dessus. Dans l'intervalle 1000 - 1150°C la contrainte à 0,2 % est nettement inférieure à celle des systèmes de glissement $\{001\} \langle 1\bar{1}0 \rangle$ [91,92]. Ce fait suggère que les contraintes appliquées dans ce domaine de températures sont insuffisantes pour produire une déformation plastique par glissement des dislocations sur les plans $\{001\}$. Seul le glissement facile sur les plans $\{110\}$ [92,93] pourrait être concurrentiel, mais dès 1100°C sa limite élastique devient également supérieure à celle de nos échantillons.

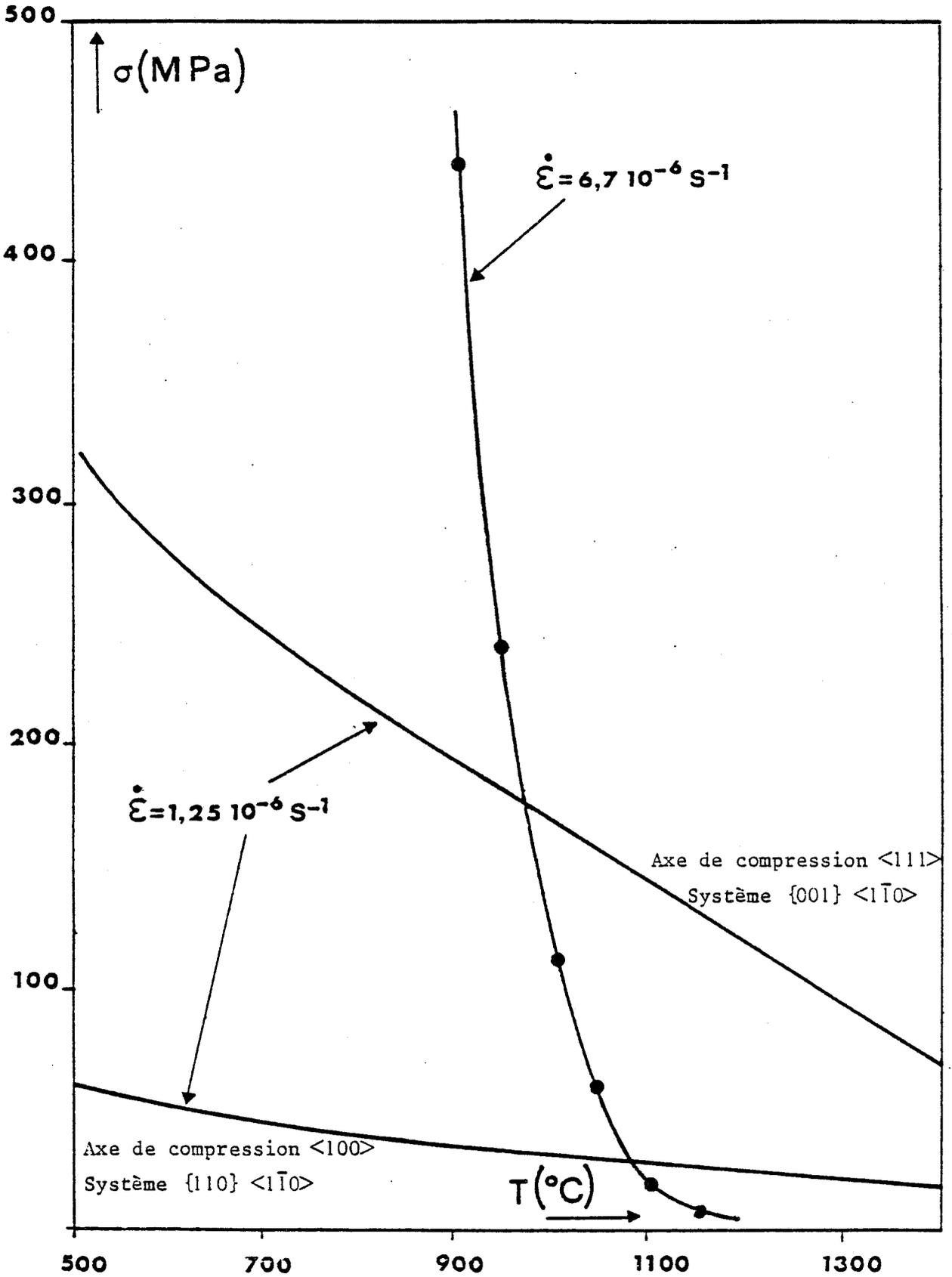


Fig 5.3 Variation de la contrainte d'écoulement plastique avec la température.



Sachant que la déformation plastique homogène par glissement des dislocations dans MgO polycristallin exige l'opération simultanée des deux systèmes précédents [94] pour produire les cinq systèmes de glissement indépendants nécessaires selon le critère de R. Von Mises [95], ce type de mécanisme n'est donc pas responsable de la ductilité observée dans les polycristaux à grains fins dans l'intervalle 1000 - 1150°C.

V-1-2-2 - Effet de la vitesse de sollicitation

Compte tenu des faibles contraintes mises en jeu, dès 1050°C, du peu d'influence du glissement activé thermiquement, et, par analogie avec les résultats obtenus en fluage on est en droit d'analyser la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte d'écoulement plastique à partir d'une loi empirique du type :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^n$$

L'exposant de contrainte isostructural n est accessible par la méthode des sauts de vitesse, effectués sur le même échantillon à température constante, en utilisant la relation :

$$n = \left[\frac{\text{Log } \dot{\epsilon}_1 / \dot{\epsilon}_2}{\text{Log } \sigma_1 / \sigma_2} \right]_{T, \text{ struc.}}$$

Sur les quelques exemples typiques de détermination de l'exposant n présentés, on remarque qu'à la suite de chaque saut de vitesse il se produit un stade transitoire nécessitant une extrapolation, à l'origine du saut, de la contrainte en cours de consolidation (fig. 5.4). Pour éviter le phénomène de relaxation lors des sauts vers le bas l'échantillon est déchargé à très grande vitesse, puis rechargé à la vitesse inférieure. Pour les trois températures (1050°C, 1100°C, 1150°C) auxquelles nous avons réalisé nos essais, nous trouvons une valeur moyenne de l'exposant de contrainte $n = 1,2 \pm 0,2$. Cette valeur est proche de celle obtenue par essais de fluage (§ III-2-2, III-3-2).

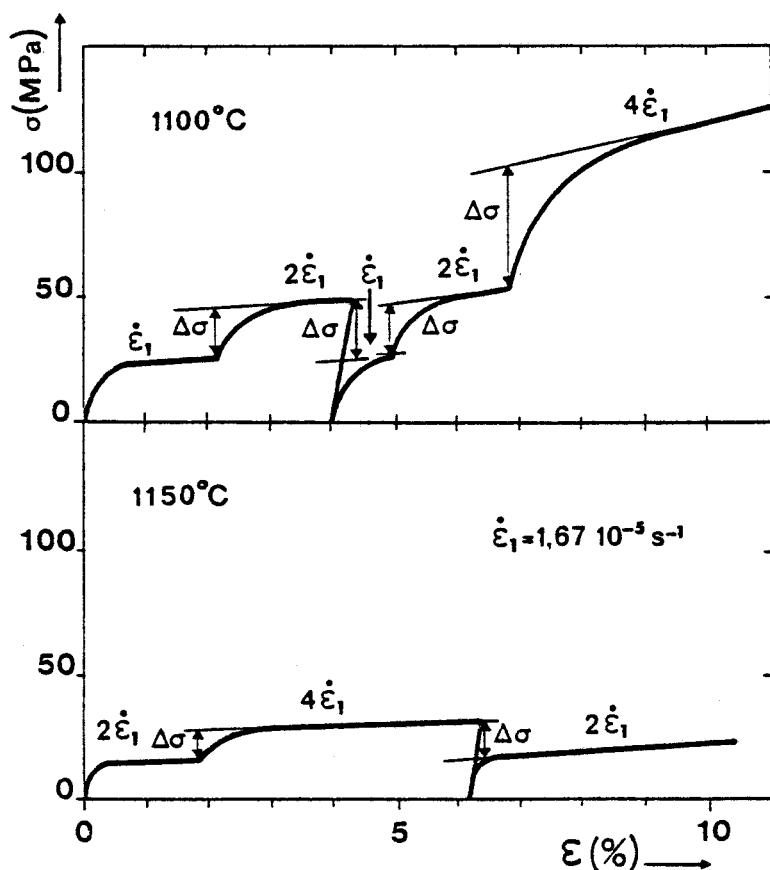


Fig 5.4 Sauts de vitesse permettant de déterminer n de façon isostructurale.

V-1-2-3 - Influence de la taille de grain

Notre principal objectif, l'obtention de très grandes déformations, nécessite d'explorer des températures supérieures à la température d'élaboration des échantillons.

La croissance de grain qui en résulte ne permet plus d'effectuer, comme en fluage, une étude directe de l'effet de la taille de grain sur la contrainte d'écoulement.

Néanmoins, l'exposant de contrainte déterminé au paragraphe précédent est voisin de l'unité ce qui implique un mécanisme, basé sur une accommodation par fluage-diffusion, très sensible aux variations de taille de grain. Le durcissement observé sur les courbes contrainte-déformation est donc le reflet de la croissance de grain.

Dans le but de déterminer la dépendance en taille de grain de la vitesse de déformation nous avons étudié la cinétique de croissance de grain pendant la déformation, puis nous avons analysé le durcissement provoqué par cette croissance.

a) Cinétique de croissance de grain dans MgO

En vue d'établir la loi de croissance de grain pendant la déformation, la taille de grain finale de chacun des échantillons déformés a été mesurée au moyen de micrographies électroniques (fig. 5-5).

Les tailles de grain portées sur le diagramme de la fig. 5-6 représentent en général la moyenne de la mesure des grains en contraste dans une série de 10 micrographies par échantillon.

La diminution d'énergie de surface de joint constituant la force motrice qui régit la migration des joints de grains, leur déplacement se produit à une vitesse proportionnelle à la courbure des joints. La cinétique de croissance isotherme découle alors théoriquement selon D. Turnbull [65] de l'équation :

$$\frac{d d_g}{dt} = \frac{K(T) \cdot \gamma_j}{d_g} \quad (5.1)$$

qui donne par intégration

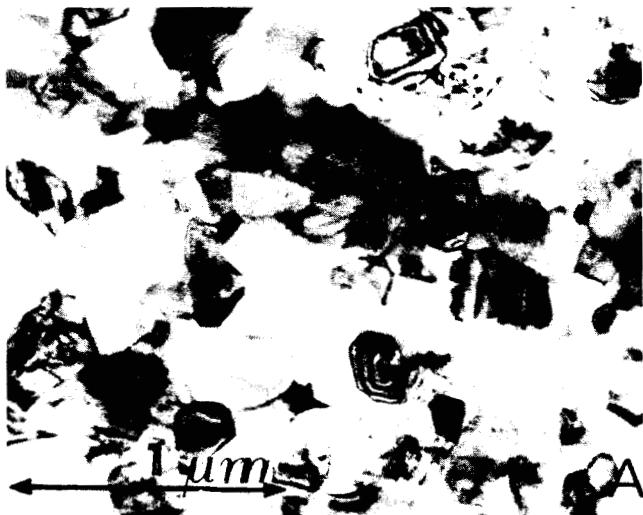
$$d_g^2(t) - d_{go}^2 = 2 K(T) \cdot \gamma_j \cdot t \quad (5.2)$$

où γ_j est l'énergie de joint de grain, et d_g la taille de grain.

Les données relatives aux polycristaux de MgO de densité pratiquement égale à la densité théorique [56,96,102] sont convenablement décrites par cette cinétique de croissance carrée.

Dans le cas des matériaux contenant une phase poreuse la plupart des résultats expérimentaux montrent que la porosité produit des écarts à la loi théorique. La croissance de grain peut alors s'exprimer dans un domaine expérimental donné par une relation empirique analogue à la loi théorique (5.2), mais avec un exposant de taille de grain p différent de 2.

$$d_g^p(t) - d_{go}^p = k_p(T) \gamma_j t = k'_p(T) t \quad (5.3)$$



1050°C, $\epsilon = 6\%$, $t = 60 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 0,2 \mu\text{m}$



1050°C, $\epsilon = 7\%$, $t = 120 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 0,5 \mu\text{m}$



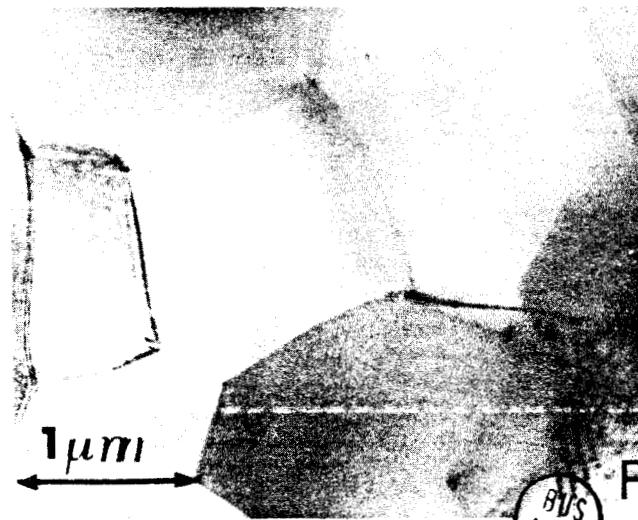
1060°C, $\epsilon = 25\%$, $t = 240 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 1,10 \mu\text{m}$



1100°C, $\epsilon = 14\%$, $t = 100 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 0,9 \mu\text{m}$



1150°C, $\epsilon = 11\%$, $t = 65 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 1,3 \mu\text{m}$



1150°C, $\epsilon = 6\%$, $t = 90 \text{ min}$, $\bar{d}_g = 1,5 \mu\text{m}$

Fig 5.5 Micrographie de divers échantillons déformés à vitesse imposée.

Dans les céramiques dont la phase poreuse stabilisée est située aux noeuds triples l'idée a été avancée que la croissance de grain est contrôlée par le mouvement des pores qui se maintiennent au contact des joints en cours de migration. Cela nécessite un déplacement assez rapide des pores entraînés par les joints mobiles qui peut s'effectuer par diffusion superficielle d'atomes de l'avant vers l'arrière du pore [97]. En se rencontrant les pores coalescent et l'on observe une croissance parallèle de la taille de grain et de la taille de pore qui demeurent dans un rapport sensiblement constant.

Dans le cas idéal d'une évolution proportionnelle de la taille des grains et des pores W.D. Kingery et al [67] dérivent de l'équation (5-1) une relation justifiant la cinétique de croissance cubique souvent obtenue dans des céramiques poreuses telles que Al_2O_3 et UO_2 [98-100,82].

Cette relation s'applique en particulier dans MgO aux résultats de G.R. Terwilliger et al [56] se rapportant à des polycristaux contenant près de 1 % de porosité résiduelle aux noeuds triples.

L'analyse des résultats de croissance se complique cependant dans MgO lorsque la porosité située aux noeuds triples n'est pas stable lors des essais isothermes. A.U. Daniels et al [101] ainsi que T.K. Gupta [102] considèrent que la loi théorique applicable aux polycristaux denses, rend compte de leurs données malgré la décroissance prononcée de la porosité qui diminue de plus de 60 % au cours de certains essais. On peut toutefois remarquer les signes d'un ralentissement apparent de la croissance de grain en examinant leurs résultats, et R.M. Spriggs et al [68] suggèrent que la diminution apparente de cinétique peut en fait traduire un exposant n supérieur à 2.

W. Beere [103] quant à lui, observe une croissance de grain au cours du frittage sous charge à 1300°C qui suit la loi cubique établie par Kingery et al [67].

L'ensemble de nos points expérimentaux relatifs à la température des essais de plus longue durée (1050°C) ne peuvent être ajustés

convenablement à une droite dans un diagramme $\text{Log}(d_g^p - d_{0g}^p) / \text{Log } t$, Néanmoins, dans la représentation cubique, on constate que les derniers points s'alignent sur une droite de pente unité. L'écart des points initiaux s'explique par l'évolution de la phase poreuse des échantillons n'ayant pas atteint leur limite de densification.

Dans notre polycristal la présence de pores aux joints entraîne une diminution de la force motrice de croissance proportionnelle à la fraction volumique et à la courbure des pores [104]. Ces deux facteurs se réduisent progressivement au cours de la densification qui se produit simultanément lors de la croissance de grain et par conséquent l'efficacité des pores à entraver la progression des joints s'en trouve diminuée. Finalement, lorsque la porosité n'évolue pratiquement plus on tend vers un régime de croissance cubique régit par une constante de vitesse $k'_p(T)$ de $0,3 \mu\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ à 1050°C .

b) Effet de la taille de grain sur la contrainte

Après avoir explicité la loi de croissance de grain au cours de la déformation, on peut analyser le durcissement qui en résulte. La méthode utilisée permet d'étudier l'effet de la taille de grain sur la contrainte dans un même échantillon.

Pour cela, on modifie l'expression (5-3) que l'on écrit sous la forme :

$$\left(\frac{d_g}{d_{go}}\right)^p = \frac{C + t}{C} \quad (5-4)$$

où la constante de temps $C = \frac{d_{go}^p}{k'_p(T)}$ est caractéristique de la taille de grain initiale et de la température.

Dans le cas d'un mécanisme de déformation de type Nabarro-Herring ou Coble, la contrainte réduite $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$ à vitesse de déformation imposée constante est liée à la taille de grain réduite par la relation :

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \left(\frac{d_g}{d_{go}}\right)^m \quad (5-5)$$

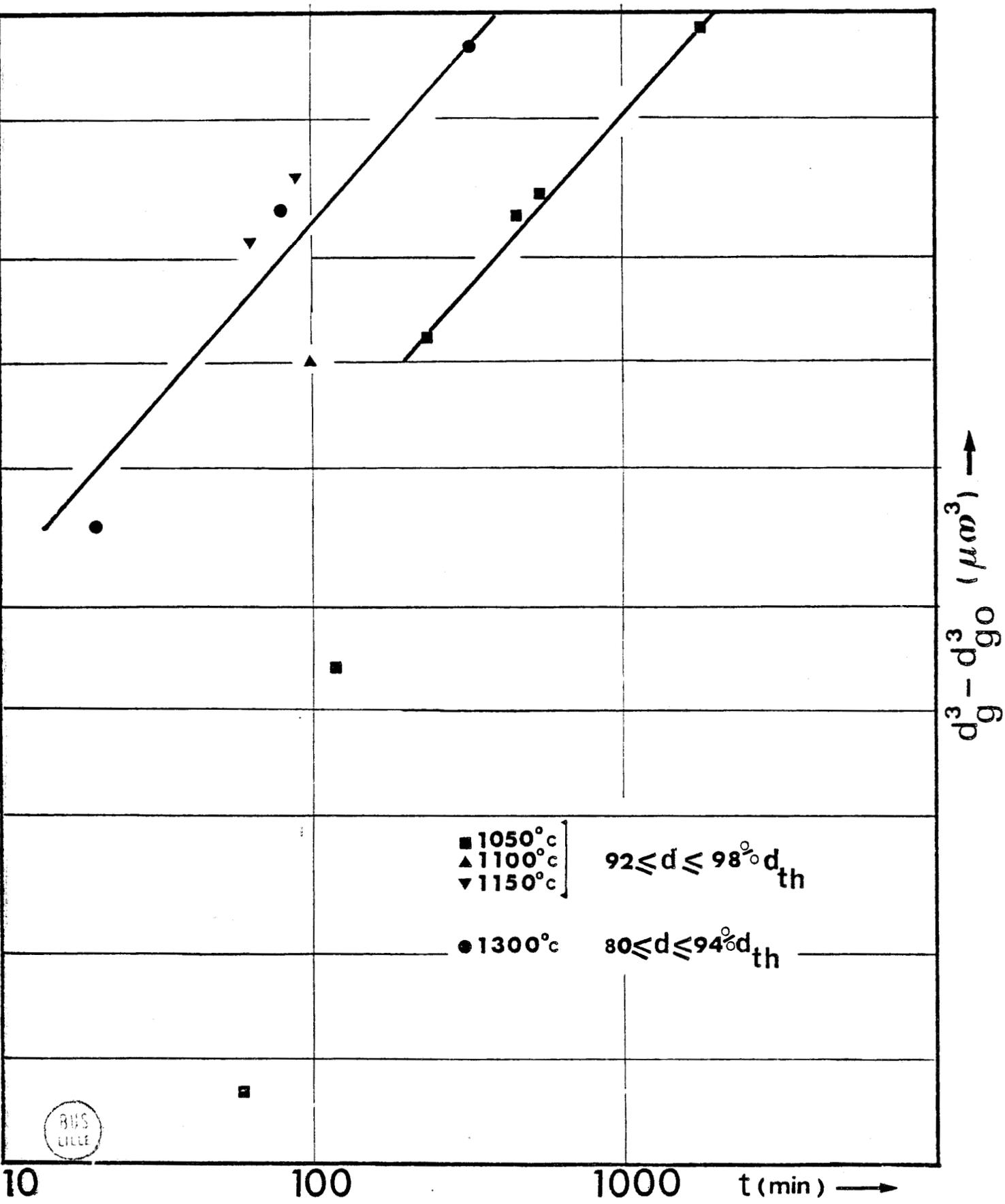


Fig. 5.6 Croissance de grain isotherme à diverses températures.
 (● d'après [103])

où $m = 2$ ou 3 selon le mécanisme qui contrôle la diffusion.

En combinant les équations (5-4) et (5-5) on obtient finalement la loi de variation de la contrainte réduite en fonction du temps qui rend compte de la consolidation des courbes contrainte-déformation.

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \left(\frac{C + t}{C}\right)^\eta \quad (5-6)$$

L'exposant $\eta = \frac{m}{p}$ peut prendre les valeurs comprises entre 0,66 et 1,5 selon les mécanismes de croissance et de déformation.

L'équation (5-6) implique qu'en portant sur un diagramme logarithmique la contrainte réduite croissante $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$ en fonction du temps écoulé t depuis le début de la plasticité, on puisse linéariser la courbe obtenue en choisissant une valeur appropriée de la constante C . Il faut noter que deux paramètres indépendants sont nécessaires pour définir une droite dans notre graphe : la pente de la droite n et l'abscisse $\text{Log } C$ où la droite intersecte l'axe $\text{Log}(t + C)$ correspondant à $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = 1$. La cohérence de la méthode impose donc qu'à $t = C$ la contrainte réduite prenne la valeur $\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = 2^\eta$.

La loi attendue n'est convenablement vérifiée que pour les échantillons de densité initiale $\geq 98 \% d_{th}$. Dans les échantillons plus poreux, deux phénomènes thermiquement activés opèrent en concurrence dans les premiers stades de la déformation et le durcissement résultant de la croissance de grain se trouve contrebalancé par l'adoucissement produit par l'étape finale du frittage. Il faut attendre que les échantillons atteignent la limite de densification pour voir s'établir le véritable durcissement (fig. 5-7).

Pour l'ensemble des courbes que nous avons linéarisé le meilleur résultat est obtenu pour des droites de pente $\eta = 1$.

Cette valeur se situe parmi celles envisagées selon les mécanismes de déformation et de croissance. En considérant que la loi de croissance cubique ($p = 3$) rend assez bien compte des résultats concernant nos échantillons, on peut en déduire que la valeur de l'exposant

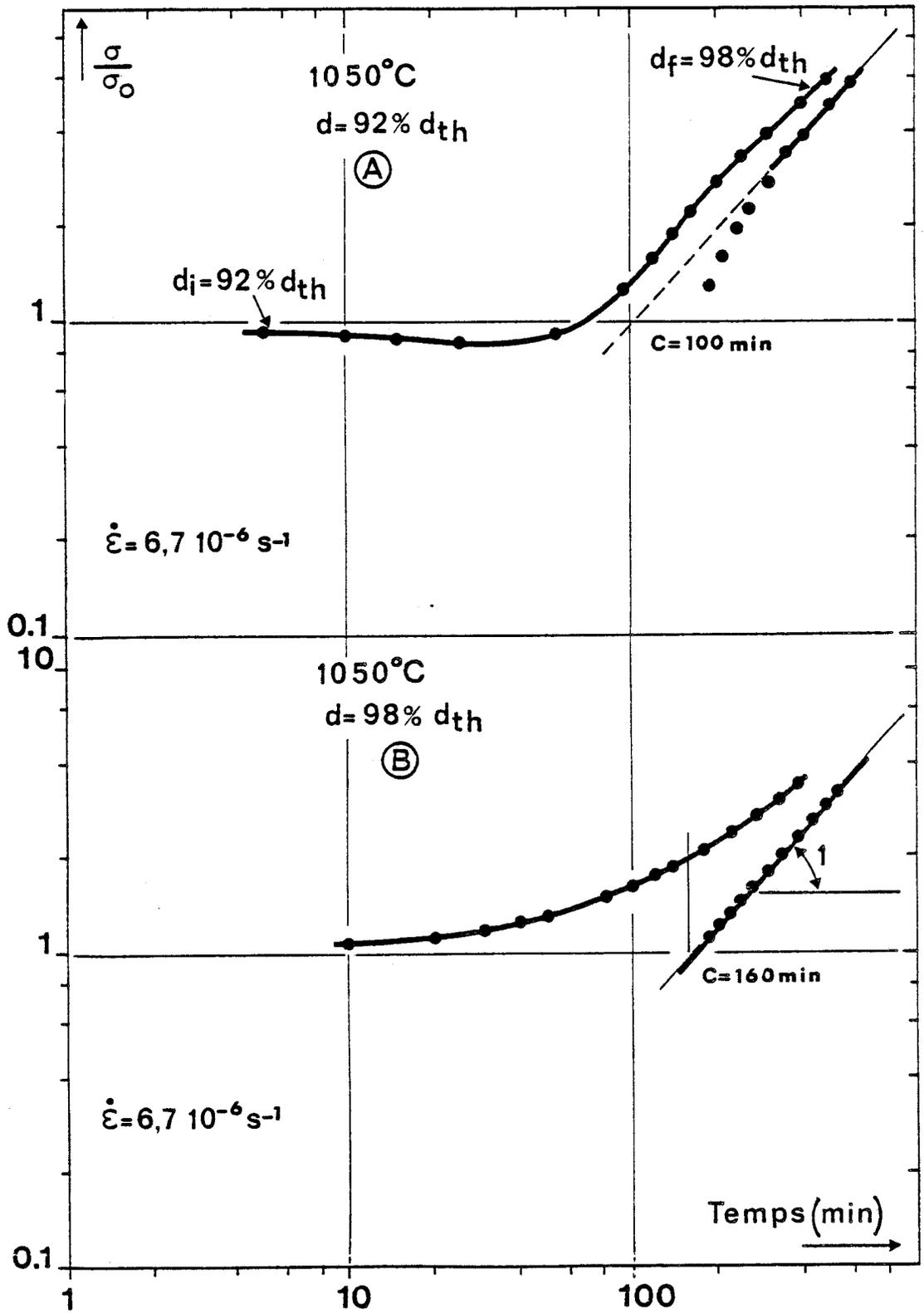


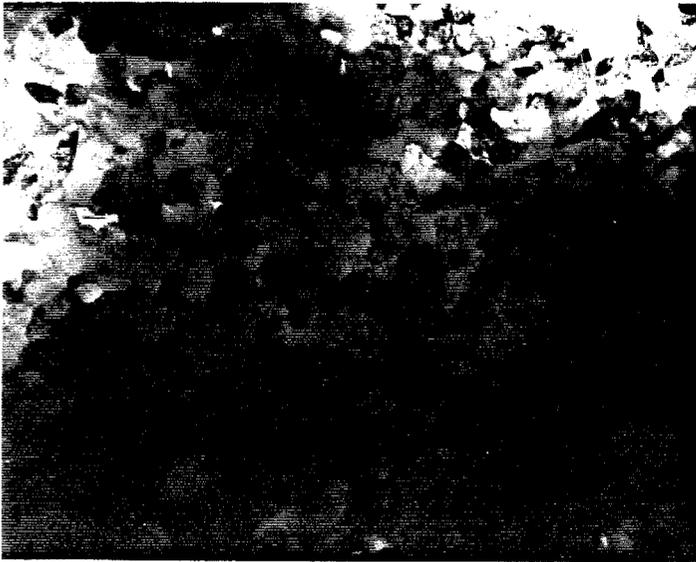
Fig 5.7 Représentation logarithmique de la contrainte réduite en fonction du temps.

de taille de grain est de l'ordre de 3.

L'étude du durcissement provoqué par la croissance de grain au cours des essais à vitesse imposée montre, comme en fluage, le rôle prépondérant de la diffusion aux joints de grains dans l'accommodation de la déformation.

V-1-3 - MICROSTRUCTURE DE DEFORMATION

La microstructure initiale est caractéristique de nos échantillons : grains de taille homogène et submicronique, (ici $d_g = 0,08 \mu\text{m}$) porosité essentiellement intergranulaire (fig. 5-8).



1 μm

Fig 5.8 *Microstructure initiale des échantillons déformés à vitesse imposée.*

Après déformation, la seule différence observable d'un échantillon à l'autre concerne la taille de grain dont la croissance a été discutée précédemment. L'absence de dislocation à l'intérieur des grains est remarquable pour l'ensemble des échantillons étudiés (fig. 5-5).

Même après des taux de déformation supérieurs à 25 % la porosité résiduelle qui apparaît aux noeuds multiples des joints de grains n'est associée à aucune amorce de micro-fissuration (fig. 5-9). Cette résistance un peu inhabituelle à la fissuration caractérise nos échantillons puisque dans les polycristaux de MgO dont la taille de grain dé-

passee quelques dizaines de microns, l'observation microscopique effectuée par J.M. Birch et al [55] montre que des fractures sont déjà bien développées après moins d'une dizaine de pourcent de déformation par fluage.

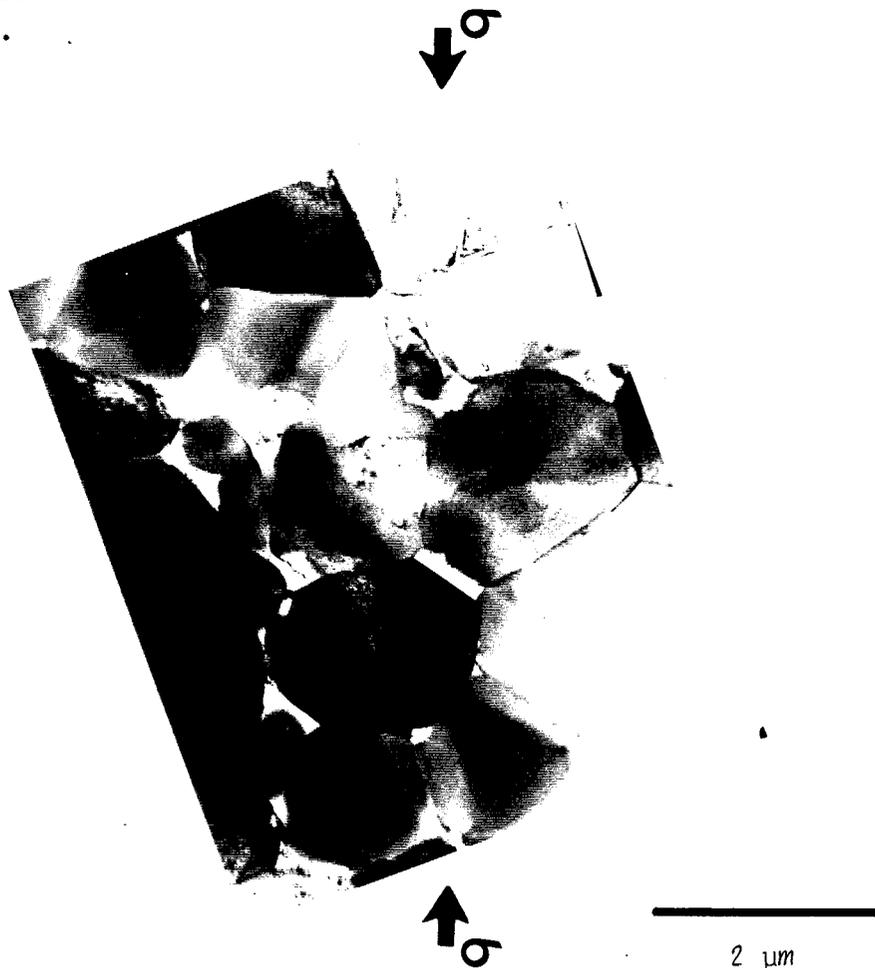


Fig 5.9 Echantillon déformé de 18% à 1000 °C

V-1-4 - CONCLUSION

La plupart des études précédentes concernant la déformation à vitesse imposée des polycristaux de MgO ont surtout consisté à examiner l'interaction des dislocations avec les défauts spécifiques des polycristaux tels que les pores, joints de grains, secondes phases intergranulaires, et de ce fait l'influence directe de la taille de grain sur la déformation plastique n'a pas souvent été considérée.

T. Vasilos et al [105] et plus récemment C. Dokko [106] ont

cependant observé une moins grande fragilité de la magnésite polycristalline en rapport avec une réduction sous les dix microns de sa taille de grain.

Le rôle prépondérant de la taille de grain dans la ductilité des céramiques est confirmé par la plasticité accrue de nos échantillons comparée à celle, n'excédant pas 2 % avant fracture, obtenue par C.O. Hulse et al [91] avec des polycristaux de taille de grain 40 μm et de densité 90 % d_{th} , déformés à la vitesse de $1,25 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1}$.

L'obtention de taux de déformation plastique de plus de 20 % sans microfissuration indique que nous n'avons pas atteint le stade ultime de la déformation en arrêtant les essais pour effectuer les observations microstructurales.

L'absence des dislocations à l'intérieur des grains après déformation à vitesse imposée, l'effet prononcé de la taille de grain, et un exposant de contrainte traduisant la stabilité plastique de l'écoulement, sont des caractéristiques de la superplasticité et ouvrent les perspectives d'un tel comportement dans notre matériau.

V-2 - ETUDE DES GRANDES DEFORMATIONS : SUPERPLASTICITE STRUCTURALE

V-2-1 - DETERMINATION DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'obtention de déformations superplastiques nécessite la détermination de conditions adéquates de taille de grain, de température et de vitesse de déformation. Les cartes des mécanismes de déformation, développées par M.F. Ashby [107], constituent à cette fin une méthode graphique simple pour exploiter les résultats des essais mécaniques.

La dépendance linéaire en contrainte de la vitesse de fluage des matériaux se déformant par des mécanismes de diffusion de matière entre les joints de grains suggère d'adopter la taille de grain et la température comme variables fondamentales, et la contrainte comme paramètre.

La carte schématique présentée dans ce paragraphe a été établie pour MgO en suivant la méthode de construction décrite par T.G. Langdon et F.A. Mohamed [108,109]. Les données utilisées proviennent de nos résultats de fluage [110] et de ceux de R.T. Trempier et al [57] en ce qui concerne respectivement la diffusion intergranulaire et volumique (Tableau V.1).

TABLEAU V.1 : DIFFUSIVITES EN VOLUME ET AUX JOINTS DE GRAIN

Type	Equation	Données	References
Diffusion en volume	$D_V = D_V^0 \exp \frac{-\Delta G_V}{KT}$	$3 \cdot 10^4 \exp \frac{-5,3eV}{KT} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$	[57]
Diffusion aux joints	$\delta D_j = \delta D_j^0 \exp \frac{-\Delta G_j}{KT}$	$3.4 \cdot 10^{-3} \exp \frac{-4,2eV}{KT} \text{ cm}^3 \text{ sec}^{-1}$	[110]

Dans le plan température-taille de grain la frontière délimitant les domaines propres à chaque mécanisme représente le lieu des points où deux mécanismes compétitifs adjacents ont des vitesses de déformation identiques. La région dominante du fluage de dislocation située au dessus d'une taille de grain de 100 μm , pour la contrainte envisagée, s'accroît aux dépens des domaines du fluage-diffusion à mesure que la contrainte augmente.

Les isovitesses correspondant au mécanisme de Coble ont été insérées dans la fig. 5-10. Parmi elles on peut souligner deux valeurs particulières : 10^{-6} h^{-1} qui est l'ordre de grandeur typique des plus faibles vitesses décelables en laboratoire, et 10^{-2} h^{-1} qui représente le début des vitesses d'intérêt pratique pour des procédés de mise en forme.

Notre carte montre clairement que la diffusion au joint de grain, considérée comme le principal processus d'accommodation de la superplasticité structurale [14], prédomine largement lorsque la taille

de grain demeure inférieure à quelques microns. La prise en compte de la croissance de grain nous conduit alors à retenir un domaine de température inférieur à 1100°C et des vitesses de plusieurs pourcent par heures en vue d'atteindre des déformations de nature superplastique.

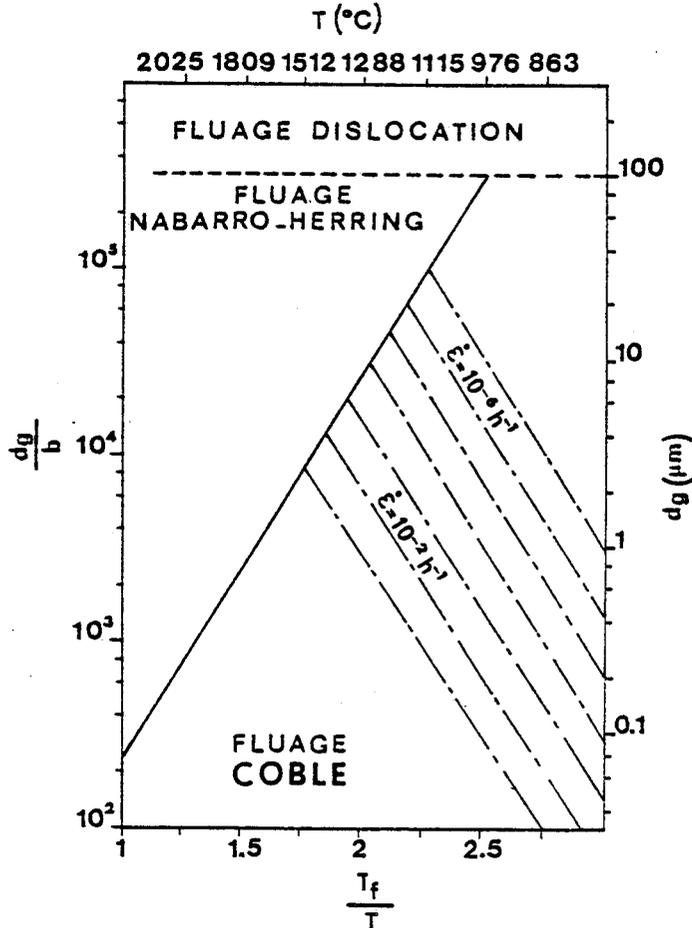


Fig 5.10
Carte schématique des mécanismes de déformation pour MgO.
($d_g < 100 \mu m$; $\sigma = 10 MPa$)

V-2-2 - ASPECT MACROSCOPIQUE DES EPROUVETTES DEFORMEES SUPER-PLASTIQUEMENT

Afin de suivre l'évolution microstructurale à divers stades de l'écoulement superplastique, nous avons effectué des essais progressifs allant jusqu'à des déformations vraies de - 100 % environ. La fig. 5-11 montre plusieurs échantillons déformés dans les conditions retenues au paragraphe précédent. Bien qu'ayant été sévèrement déformés, les éprouvettes ont généralement conservé leur intégrité physique à la fin des essais. Ce comportement est très différent de celui des polycristaux plus usuels de MgO qui se fracturent couramment à haute température par cisaillement dans les plans de cisssion maximum [111].

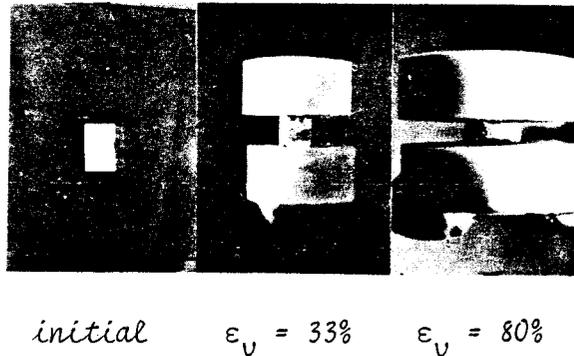


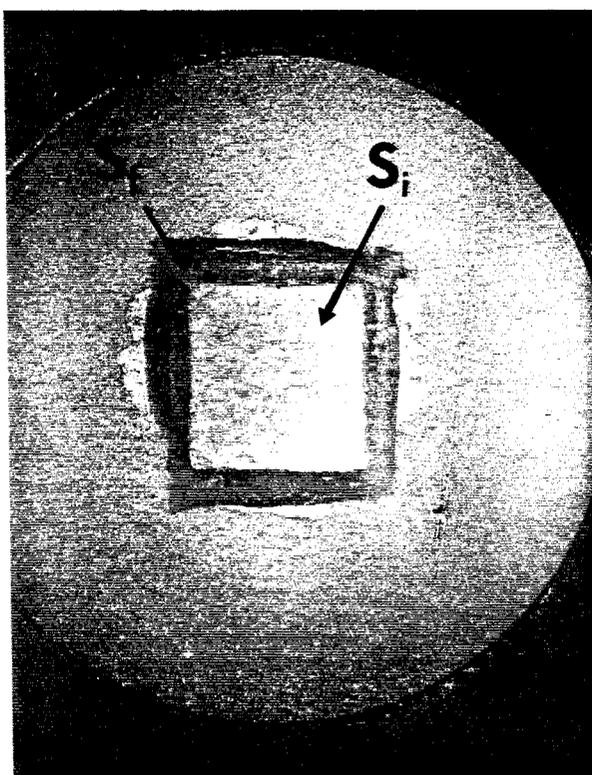
Fig 5.11 Comparaison d'échantillons déformés avec un échantillon de référence (état initial).

L'analyse de la forme macroscopique prise par les éprouvettes de compression au cours de la déformation peut nous fournir des indications complémentaires quant aux mécanismes de déformation responsables de cette différence.

Dans un essai de compression la possibilité d'extension latérale des faces d'appui des échantillons polycristallins est souvent gênée par les forces de friction qui se développent au niveau des plateaux. L'hétérogénéité de la déformation qui en résulte dans certains cas conduit l'éprouvette cylindrique (ou parallélépipédique) à adopter une forme classique en barillet.

Dans les polycristaux de MgO de taille de grain importante ($d \approx 20\mu\text{m}$) le barillet apparaît après moins de 10 % de déformation en même temps que les premiers signes d'instabilité plastique. Birsch et al [55] relie cette instabilité à la propagation rapide le long des joints de grains parallèles à l'axe de compression de fissures formées à partir des noeuds triples. Les pores intergranulaires jouent alors un rôle délétère en accentuant les tractions normales qui s'exercent sur les joints dans les zones centrales du barillet. On peut penser que la déformation procède ici principalement par le glissement des dislocations qui n'est pas gouverné par la diffusion mais par une distribution de contrainte non uniforme résultant de l'équilibre élastoplastique du solide sous charge.

Malgré un léger renflement apparaissant au centre des échantillons pour les déformations les plus importantes nos éprouvettes maintiennent une forme essentiellement prismatique. L'aire mesurée au niveau des têtes de compression indique que la section s'accroît de façon assez uniforme le long de l'axe de compression (fig. 5-12). Cette observation n'est pas unique dans MgO et a également été rapportée par Dokko [106] à propos de la forme prise par ses échantillons de plus fine taille de grain ($4 \mu\text{m}$) déformés à 1400°C et à faible vitesse ($\dot{\epsilon} < 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$). Parallèlement nous ne décelons pas d'évidence d'instabilité plastique sur les courbes contrainte-déformation.



2,5 mm

Fig 5.12 Section d'une tête de compression d'une éprouvette déformée de 100%.

Il semble que ce comportement ne peut être expliqué uniquement par la qualité de la lubrification produite par la feuille de platine insérée entre les éprouvettes et les plateaux puisque celle-ci n'évite pas la formation du barillet dans les polycristaux à gros grains déformés par Dokko* [106]. Son origine se situe plus certainement au niveau des mécanismes de déformation respectifs : ceux mettant en jeu le glis-

* Il faut noter à ce propos que Dokko n'exclut pas totalement un mécanisme de superplasticité dans ses échantillons de faible taille de grain où la diffusion est prépondérante.

sement des dislocations d'une part, et le transport de matière par diffusion d'autre part.

V-2-3 - EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE

Les mécanismes de déformation ont été identifiés en examinant l'évolution de la microstructure qui résulte de la déformation superplastique. Les observations mentionnées dans ce paragraphe concernent des stades intermédiaires (- 33 %, - 44 %), et, nettement plus importants (- 80 %, - 96 %) de la déformation.

Hormis quelques rares dislocations individuelles, les micrographiesélectroniques ne mettent en évidence aucune sous-structure de dislocation particulière à l'intérieur des grains qui demeurent quasi-équiaxes (fig. 5-13).

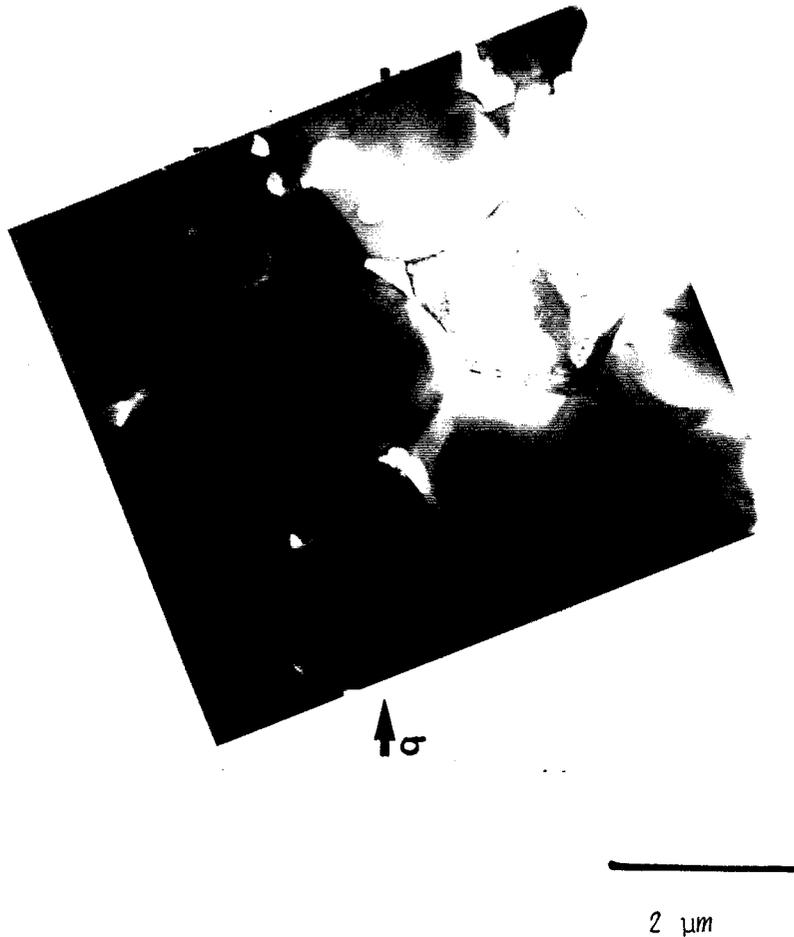


Fig 5.13 Microstructure d'un échantillon déformé de 33% à 1072°C.

La micrographie optique permet de caractériser la forme et la taille des grains de façon plus globale à l'échelle de l'échantillon. Bien que l'on décèle une légère tendance à l'ovalisation des grains après des déformations conséquentes, il semble cependant que leur déformation propre ne puisse rendre compte de la déformation totale des éprouvettes. On peut en estimer la contribution en mesurant la déformation moyenne des grains et en la comparant à la déformation macroscopique de l'échantillon, selon la méthode développée par W.A. Rachinger [13].

Dans l'exemple présenté à la fig. 5-14 les mesures effectuées sur 600 grains, parallèlement et perpendiculairement à la contrainte appliquée, donnent une déformation moyenne des grains $\bar{\epsilon}_g = -17\%$, nettement inférieure à la déformation totale de l'échantillon $\epsilon_T = -96\%$. Il en ressort que le changement de forme des grains n'est en rien comparable au changement de forme de l'éprouvette.

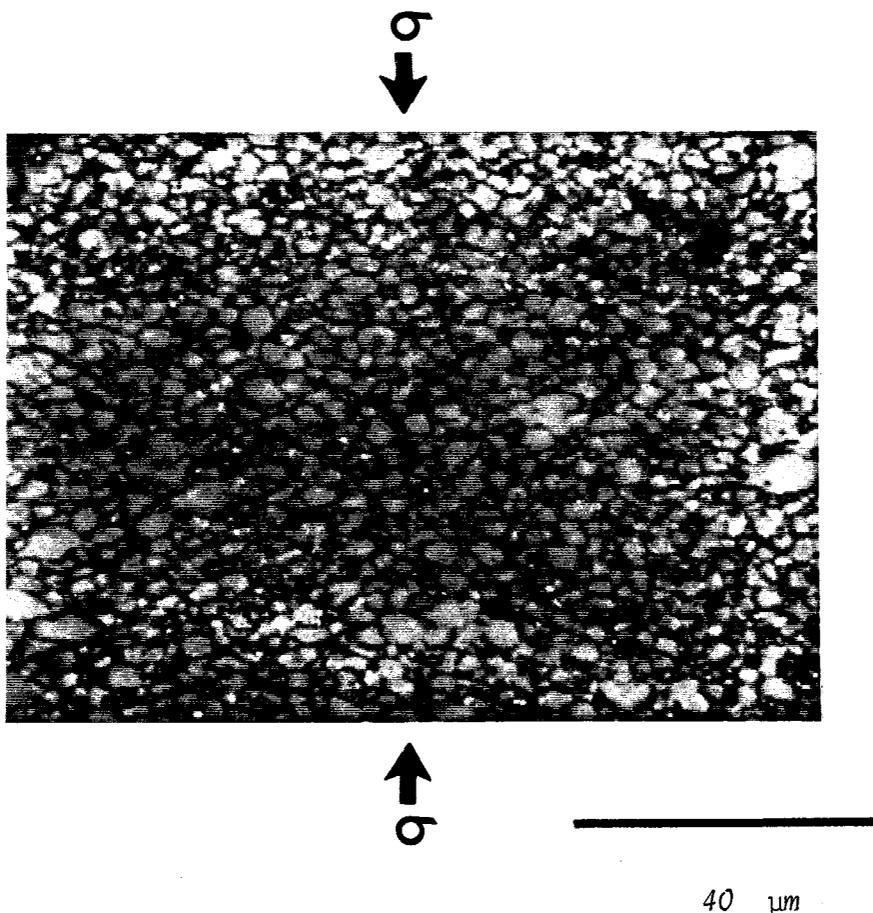


Fig 5.14 Micrographie optique d'échantillon déformé de 96% à 1050°C.

De plus une redistribution sensible de la porosité accompagne la déformation : les pores n'apparaissent plus comme essentiellement globulaires, et situés uniquement aux noeuds triples, mais également de forme allongée, et occupant des joints de grains inclinés de façon quelconque par rapport à la contrainte appliquée (fig. 5-15).

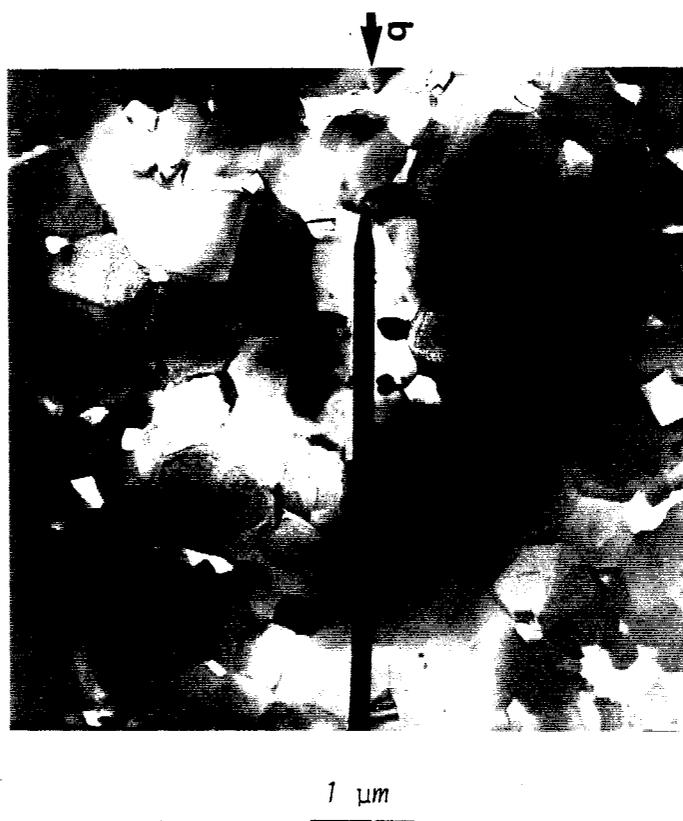


Fig 5.15 Microstructure d'un échantillon déformé de 44% à 1050°C.

V-3 - DISCUSSION DU CHAPITRE

M.F. Ashby et R.A. Verrall [14] ont montré que la déformation d'un agrégat peut s'opérer de deux façons fondamentalement différentes au sens topologique :

- Soit les grains conservent leurs voisins et subissent en moyenne la même déformation que l'échantillon. C'est le mode déformation

affine classique qui est observé dans le glissement des dislocations ou dans le fluage Nabarro-Herring et Coble.

- Soit ils échangent leurs voisins et ne subissent que de légères variations cycliques de forme, en glissant les uns contre les autres de façon à augmenter leur nombre dans la section droite et le diminuer dans la longueur de l'éprouvette comprimée*. Ce mécanisme a été observé in situ dans un microscope à balayage par D.J. Dingley [112] au cours de la déformation superplastique d'éprouvettes de PbSn.

Nos propres observations suggèrent que le réarrangement des grains décrit par Ashby et Verrall [14] peut intervenir d'une façon prépondérante dans la déformation de nos échantillons. Cependant, l'appréciation de la forme équiaxée d'une microstructure étant souvent délicate, ce seul point n'est peut être pas suffisant pour admettre que ce mécanisme soit opérant dans notre matériau.

Faute de pouvoir observer directement le réarrangement des grains, la réorientation de la porosité qui accompagne les grandes déformations peut nous apporter quelques arguments supplémentaires.

Ashby et Verrall [14] prennent comme événement unité de déformation le changement de forme d'un groupe de quatre grains passant par une position de col. L'une des particularités structurales de leur modèle est un mouvement des centres des grains impliqués dans le processus localement perpendiculaire.

Dans l'hypothèse d'une intercalation des grains, de nombreux grains doivent avoir bousculé leurs voisins après une déformation de près de 50 %. La seconde phase poreuse observée à ce stade de la déformation, nous montrant même certains pores allongés dans une direction perpendiculaire à l'axe de compression, paraît compatible avec cette description de l'écoulement superplastique. Cette configuration peut en effet se comprendre du fait que les pores mobiles restent au contact des noeuds triples qui se rapprochent ou qui s'écartent lors d'un

**Ou éventuellement le diminuer moins vite dans la section droite lorsqu'il se produit une croissance de grain simultanée.*

évènement local d'échange de voisins entre quatre grains.

Le rôle particulier de la porosité au cours du mécanisme d'intercalation a été précisé récemment par T.C. Chung et T.J. Davies [113,114] qui ont observé un comportement superplastique de UO_2 , dans des conditions de porosité et de taille de grain comparables aux nôtres. La redistribution de la phase poreuse envisagée par ces auteurs est schématisée à la fig. 5-16.

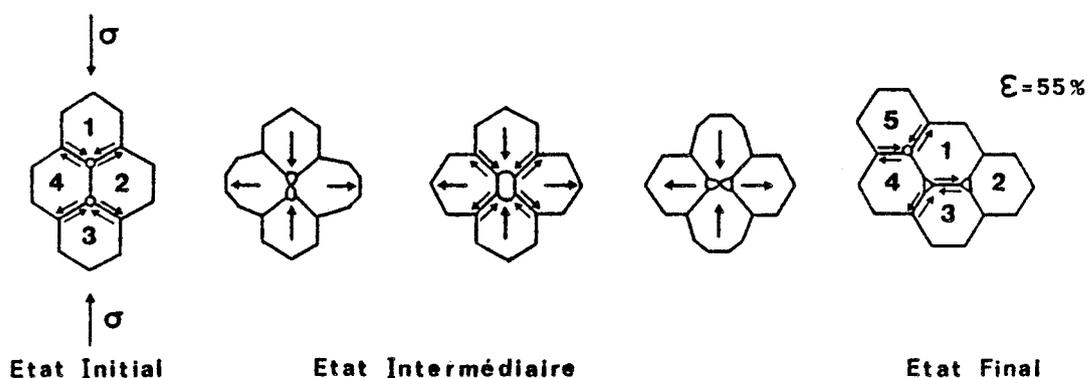


Fig 5.16 Réarrangement de la phase poreuse au cours du mécanisme d'intercalation de grains (D'après Chung et Davies [113].)

Les différentes étapes de cette séquence ont été observées régulièrement dans nos échantillons déformés de façon superplastique. Les micrographies de la fig. 5-17 en montrent un exemple caractéristique dans un échantillon déformé de - 80 %. Deux pores, initialement globulaires et isolés aux noeuds triples, ont dû se déplacer l'un vers l'autre afin de constituer en se combinant un pore unique de forme allongée, parallèle à l'axe de compression, et séparant les deux grains qui s'écartent (A). A mesure que les groupes de quatre grains franchissent la position de col, les pores se réorientent en s'allongeant dans la direction du joint en formation entre les deux grains qui se rapprochent (B). Au cours de la dernière étape de ce processus élémentaire le pincement éventuel de ces pores allongés conduit à la reconstitution de nouveaux pores isolés aux noeuds triples (C).

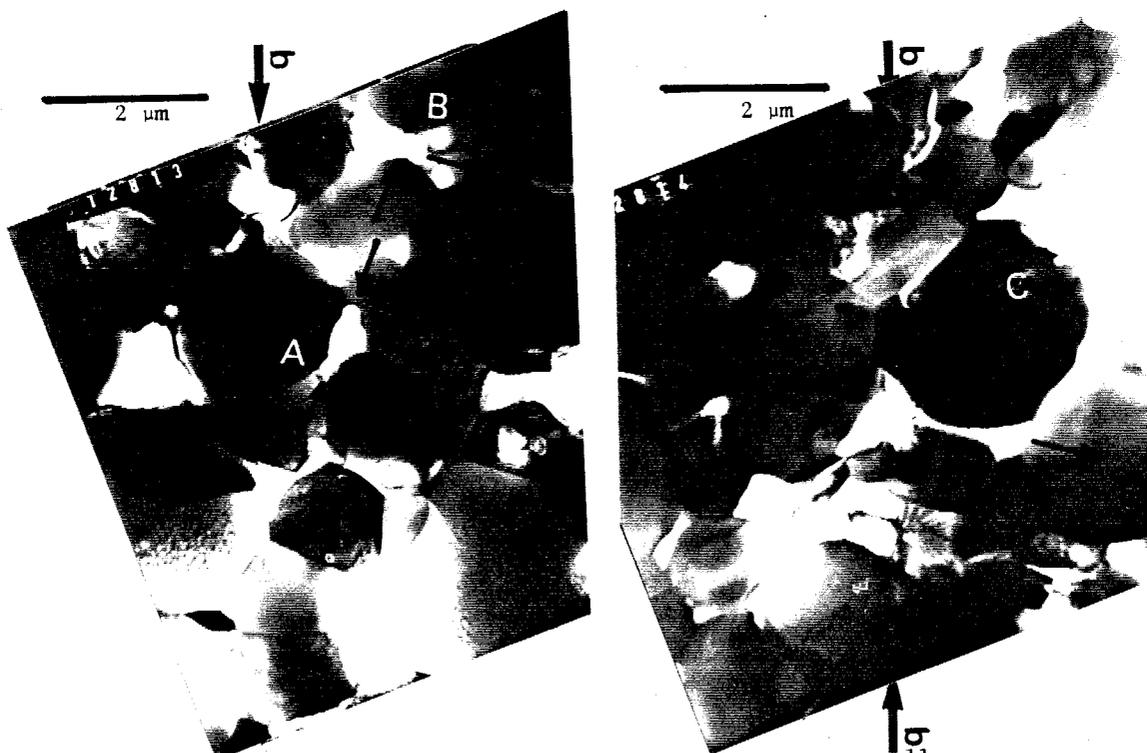


Fig 5.17 Evènements locaux d'échange de voisins dans un polycristal contenant des pores aux fonctions multiples.

Il faut noter que la mise en oeuvre effective de ce mécanisme dans l'éprouvette nécessite une progression simultanée, mais non en phase, du processus d'intercalation dans l'ensemble des grains. Il s'ensuit que les cellules élémentaires de déformation engagées dans le réarrangement des grains ont une inclinaison quelconque par rapport à la contrainte et se trouvent à un instant donné à des stades plus ou moins avancés de la séquence unité. C'est la raison pour laquelle on peut observer les différentes étapes de l'événement élémentaire dans une même plage micrographique.

CONCLUSION GÉNÉRALE

En étendant vers les très faibles tailles de grains les études de la déformation plastique d'un oxyde polycristallin, et en considérant ici le cas de tailles si fines (0,1 - 1 μ m) que les grains ne révèlent quasiment aucune dislocation, notre travail a permis de préciser les mécanismes de déformation intercrystallins responsables de la plasticité d'une céramique à grains très fins telle que MgO.

S'inscrivant dans le cadre des processus de diffusion cette étude a nécessité de considérer théoriquement la relation entre énergie de fluage et diffusivité intrinsèque des ions Mg⁺⁺ et O⁻⁻. On démontre que dans un cristal contenant des impuretés aliovalentes le régime de diffusion extrinsèque (énergie de transport de matière égale à la seule énergie de migration lacunaire) ne peut être atteint qu'en présence de lacunes excédentaires de l'ion le plus lent dans la structure, en l'occurrence l'oxygène. Dans notre cas d'étude où les lacunes cationiques sont excédentaires (MgO contenant Fe³⁺) l'énergie effective du transport de matière par lacunes individuelles en volume est toujours supérieure à celle du cas intrinsèque (cristal de MgO pur) ce qui favorise la possibilité d'une diffusion par paires neutres de lacunes.

La déformation plastique de MgO à grains très fins réalisée au moyen d'essais de compression en fluage puis à vitesse imposée, et limitée tout d'abord aux faibles déformations, a mis en évidence les points suivants :

- la vitesse de déformation croît de façon quasi-proportionnelle à la contrainte appliquée ($1 \leq n \leq 1,2$).

- la vitesse de fluage croît sensiblement en raison inverse du cube de la taille de grain ($m = 2,85$).

- l'énergie d'activation isostructurale est de l'ordre de 4 eV

- l'absence de dislocations observables dans les grains d'échantillons déformés montre le peu d'influence des mécanismes intracrystallins mettant en jeu le mouvement des dislocations.

- la majeure partie de la porosité résiduelle est stabilisée aux noeuds triples des joints et limite ainsi la croissance de grain.

L'ensemble de ces résultats s'interprète raisonnablement par un écoulement visqueux des grains relativement les uns aux autres, accommodé par la diffusion de matière intergranulaire. La discussion de l'énergie d'activation déterminée expérimentalement ainsi que celle des diffusivités apparentes déduites des vitesses de fluage permet de conclure que le transport de matière est probablement contrôlé par la diffusion intergranulaire de paires neutres de lacunes dans ce cristal sensiblement dopé en Fe^{3+} .

Dans ce contexte, le rôle de la phase poreuse résiduelle au cours du fluage peut être analysé en termes de transport de matière le long des joints et à la surface des pores. L'interaction pore-joint de grain se traduit sur l'équation du fluage par un simple facteur d'amplification de contrainte. La majorité des pores conservent leur forme globulaire et s'adaptent à la nécessaire continuité du potentiel chimique des atomes à la jonction pore-joints de grains par variation de la pression de gaz qu'ils peuvent renfermer.

Au moyen de conditions expérimentales convenablement choisies on peut obtenir des états de déformation présentant toutes les caractéristiques d'un comportement superplastique.

Dans leur ensemble les grains maintiennent leur forme équiaxe en dépit des grandes déformations imposées (allant jusqu'à $\epsilon_v = 100\%$). Cette observation, associée à celle de la redistribution de la porosité pendant la déformation qui se traduit par des pores de forme arrondie situés le long de joints inclinés de façon quelconque par rapport à la contrainte appliquée, suggère qu'un mécanisme d'intercalation des grains, de type Ashby et Verrall, est responsable de ces grandes déformations.

A la question de savoir si la présence ou l'élimination de la porosité est importante dans l'obtention de déformations superplastiques, il paraît possible de répondre que la présence d'une faible porosité dans un matériau à grains très fins ($\approx 1000\text{\AA}$) n'est pas un obstacle à

ces conditions de déformation. Il semble même que ce type de microstructure duplex soit plutôt bénéfique en retardant la croissance de grain, et en facilitant l'accommodation au niveau des noeuds triples du glissement aux joints de grains.

Cette étude motive actuellement un nouvel axe de recherche visant à mieux comprendre d'une part le mécanisme de propagation d'une fissure individuelle dans une céramique micronique et submicro-nique en fonction de la taille de grain, de la porosité, de la vitesse de sollicitation et de la température, et d'autre part la relation entre le comportement en fluage d'un polycristal endommagé et le mécanisme de fracture précédent.

ANNEXE I

**EFFET DES IMPURETÉS SUR L'ÉNERGIE D'ACTIVATION DU FLUAGE
CONTRÔLÉ PAR LA DIFFUSION DANS MgO**

A_T.I - INTRODUCTION

L'éventail des énergies d'activation déterminées expérimentalement dans les études de fluage de MgO peuvent laisser perplexe puisqu'elles s'échelonnent de 1,4 eV à 7 eV ; on peut néanmoins remarquer qu'à quelques rares exceptions près [32,60,85,115] les valeurs sont soit comprises entre 2,2 eV et 3,5 eV, soit nettement supérieures et tournent alors autour de 5,2 eV.

Cummerow [32] le premier a tenté de clarifier cette situation en analysant de façon qualitative les différents régimes limites de diffusion lacunaire : intrinsèque/extrinsèque, pouvant contrôler la cinétique du fluage en fonction de la pureté du cristal.

Notre approche plus formelle de la variation de l'énergie d'activation du fluage en fonction de la teneur en impuretés se base sur un traitement préliminaire de Hurm et Escaig [33] du problème de la diffusion volumique des lacunes au voisinage des dislocations en fonction de la stoechiométrie d'un oxyde de type M.O. Nous considérons ici le cas d'un excès de lacunes anioniques (cas de MgO contenant Li⁺, K⁺, Na⁺...) et celui d'un excès de lacunes cationiques (cas de MgO contenant Al³⁺, Fe³⁺, ...).

A_T.II - DIFFUSION LACUNAIRE DANS MgO

A_T.II.1 - CAS D'UN EXCES DE LACUNES ANIONIQUES

Le cas typique est celui de MgO contenant une impureté majoritaire cationique monovalente : Li⁺, dont la fraction atomique en substitution est notée $x' = [Li'_{Mg}]$

Dans MgO, les fractions atomiques des lacunes anioniques $[L_{O}^{\cdot\cdot}]$ et cationiques $[L_{Mg}^{\prime\prime}]$ sont couplées, d'une part thermiquement par la constante de Schottky :

$$[L_{O}^{\cdot\cdot}] [L_{Mg}^{\prime\prime}] = K_S = e^{\frac{-H_F^S}{kT}} \quad (A_I-1)$$

et, d'autre part électriquement par la condition de neutralité électrique du cristal qui impose

$$[L_{Mg}'] = [L_O'] - \frac{x'}{2} \quad (A_I-2)$$

Lorsque le cristal est parfaitement pur les lacunes anioniques et cationiques intrinsèques sont donc en nombre égal à l'équilibre thermique :

$$[L_{Mg}]_{int} = [L_O]_{int} = K_S^{1/2} \quad (A_I-3)$$

Dans le cas d'un cristal impur on détermine la fraction atomique de lacunes anioniques $[L_O]$ en reportant (A_I-2) dans (A_I-1) et en résolvant l'équation du 2ème degré qui en résulte, ce qui donne :

$$[L_O] = \frac{x'}{4} \left[1 + \left(1 + \frac{16 K_S}{x'^2} \right)^{1/2} \right] > 0 \quad (A_I-4)$$

Soit S' le rapport de la fraction atomique totale à la fraction atomique intrinsèque des lacunes anioniques dans le cas considéré ici :

$$S' = \frac{[L_O]}{K_S^{1/2}} = \frac{K_S^{1/2}}{[L_{Mg}]} \geq 1 \quad (A_I-5)$$

Il vient alors en posant : $u' = \frac{16 K_S}{x'^2}$

$$S' = (u')^{-1/2} \left[1 + (1 + u')^{1/2} \right] \geq 1 \quad (A_I-6)$$

Pour un cristal de MgO modérément impur l'équation de transport est gouverné par le coefficient de diffusion moléculaire effectif D'_{mol} (equ I-3) que l'on peut écrire sous la forme suivante :

$$D'_{mol} = \frac{S' K_S^{1/2} D_{LO}}{(1 + S'^2 D')} \quad (A_I-7)$$

avec $D' = \frac{D_{LO}}{D_{LMg}} = \frac{D_{LO}^{\circ}}{D_{LMg}^{\circ}} \exp \frac{\Delta H'_m}{kT}$ où l'on a posé $\Delta H'_m = H_m^{Mg} - H_m^0$

Dans les cas limites d'une variation strictement exponentielle de D'_{mol} , la dérivée $-\left(\frac{d \log D'_{\text{mol}}}{d(1/kT)}\right)$ représente l'énergie d'auto diffusion $\Delta H'_D$ de l'espèce diffusante qui impose sa cinétique. Dans les réactions de transition on détermine une énergie d'activation apparente.

On a donc :

$$\Delta H'_D(x', T) = -\left(\frac{d \log D'_{\text{mol}}}{d(1/kT)}\right) = H_m^0 + \frac{H_F^S}{2} - \left(\frac{d \log S'}{d(1/kT)}\right) + \left(\frac{d \log(1+S'^2 D')}{d(1/kT)}\right) \quad (A_I-8)$$

Le calcul donne :

$$\frac{dS'}{d(1/kT)} = S' \left(\frac{d \log S'}{d(1/kT)}\right) = S' Q' \quad \text{où } Q' = \frac{H_F^S}{2} (1 + u')^{-1/2}$$

et

$$\left(\frac{d \log 1 + S'^2 D'}{d(1/kT)}\right) = \frac{S'^2 D' (2Q' + \Delta H'_m)}{(1 + S'^2 D')}$$

En regroupant les différents termes de (A_I-8) il vient :

$$\Delta H'_D(x', T) = H_m^0 + \frac{H_F^S}{2} - Q' + \frac{S'^2 D' (2Q' + \Delta H'_m)}{(1 + S'^2 D')} \quad (A_I-9)$$

que l'on peut réécrire sous la forme :

$$\Delta H'_D = \frac{H_F^S}{2} + H_m^{\text{Mg}} + Q' - \left(\frac{\Delta H'_m + 2Q'}{1 + S'^2 D'}\right) \quad (A_I-10)$$

Dans (A_I-10), $I' = H_m^{\text{Mg}} + \frac{H_F^S}{2}$ représente l'enthalpie de diffusion intrinsèque des lacunes de magnésium telle que déterminée par Harding et Price [17].

Afin de discuter de l'existence effective des différents régimes de diffusion pouvant contrôler le fluage-diffusion en fonction de la température et de la teneur en impuretés du cristal, il convient de rechercher les extréma de $\Delta H'_D$.

En dérivant l'expression (A_I-10) et en considérant ici la quantité x' comme un paramètre on obtient aisément :

$$\frac{d \Delta H'_D}{d(1/kT)} = \frac{H_F^2 (1 + u')^{-3/2} u' (S'^2 D' + 1) (S'^2 D' - 1) + 4(\Delta H'_m + 2Q') S'^2 D'}{4(1 + S'^2 D')^2} \quad (A_I-11)$$

Si l'on pose alors $y'(x', T) = S'^2 D'$ qui représente une quantité physiquement positive ;

$$\text{et : } b' = 4 \left[\frac{\Delta H'_m + 2Q'}{H_F} \right]^2 (u')^{-1} (1 + u')^{3/2} > 0$$

la dérivée (A_I-11) peut encore s'écrire :

$$\frac{d \Delta H'_D}{d(1/kT)} = H_F^2 (1 + u')^{-3/2} u' \frac{[y'^2 + b'y' - 1]}{4(1 + y')^2} \quad (A_I-12)$$

L'expression entre crochets du numérateur de (A_I-12) possède deux racines de signes opposés et qui sont inverses l'une de l'autre en valeur absolue. La somme des racines étant négative la racine positive, seule physiquement acceptable, est inférieure à l'unité.

L'équation (A_I-12) montre que le terme $y' = S'^2 D'$ conditionne l'existence d'un minimum de $\Delta H'_D$ (equ. A_I-10) dans le cas d'un cristal contenant principalement une impureté cationique monovalente et que ce minimum ne pourra se produire que pour des conditions physiques (T, x') qui rendent la fonction y' suffisamment plus petite que l'unité.

A_I-II-2 - CAS D'UN EXCES DE LACUNES CATIONIQUES

C'est le cas des polycristaux de MgO obtenus sans utilisation d'un additif tel que LiF, et qui contiennent en général une impureté majoritaire cationique trivalente telle que Al³⁺, Fe³⁺, ..., dont la fraction atomique en substitution est notée cette fois x.

En suivant le même raisonnement que dans le cas d'un excès de lacunes anioniques, mais en résolvant l'équation du second degré pour $[L_{Mg}]$ cette fois, on obtient :

$$[L_{Mg}] = \frac{x}{4} \left[1 + \left(1 + \frac{16 K_S}{x^2} \right)^{1/2} \right] > 0 \quad (A_I-13)$$

et pour $S = (S')^{-1}$ ici ≥ 1 , il vient :

$$S = u^{-1/2} [1 + (1+u)^{1/2}] \geq 1 \text{ en posant } u = \frac{16 K_S}{x^2} \quad (A_I-14)$$

Avec ces nouvelles notations, le coefficient D_{mol} peut être mis sous la forme suivante :

$$D_{\text{mol}} = \frac{S K_S^{1/2} D_{\text{LMg}}}{(1 + S^2 D)} \quad (A_I-15)$$

avec $D = (D')^{-1}$

La dérivée $-\left(\frac{d \log D_{\text{mol}}}{d(1/kT)}\right)$ détermine l'énergie d'activation apparente $\Delta H_D(T,x)$:

$$\Delta H_D(T,x) = I + Q - \left(\frac{\Delta H_m + 2Q}{1 + S^2 D}\right) \quad (A_I-16)$$

avec

$$\Delta H_m = -\Delta H'_m$$

$$Q = \frac{H_F^S}{2} (1 + u)^{-1/2}$$

et $I = I' - \Delta H'_m$ l'enthalpie d'autodiffusion des lacunes d'oxygène telle que déterminée par Shirasaki et Hama [23].

La dérivée de (A_I-16) est obtenue par la transposition de (A_I-12) en changeant u' en u , y' en y et b en b' , soit :

$$y(x,T) = S^2 D ; b = 4 \left[\frac{\Delta H_m + 2Q}{H_F^S} \right]^2 u^{-1} (1 + u)^{3/2}$$

de sorte que finalement on obtient :

$$\frac{d \Delta H_D}{d(1/kT)} = H_F^S (1 + u)^{-3/2} u \frac{[y^2 + by - 1]}{4(1 + y^2)} \quad (A_I-17)$$

La fonction $y = S^2 D = S^2 (D')^{-1}$ conditionne de nouveau l'existence d'un minimum de ΔH_D .

A_I-III - DISCUSSION

L'analyse précédente montre que le rapport des mobilités

intrinsèques des deux ions $D' = (D)^{-1}$ contrôle la valeur de $\Delta H'_D(T, x')$. Dans MgO l'ion O^{2-} est l'espèce diffusante la plus lente et le rapport D' est plus petit que l'unité. Dans le cas d'un excès de lacunes anioniques l'énergie d'activation $\Delta H'_D$ peut alors présenter un minimum pour certaines conditions de température et de teneur en impuretés. La seule possibilité d'un minimum de $\Delta H'_D$ implique, du fait de la symétrie du problème, la non existence d'un tel minimum pour ΔH_D qui décroît alors de façon monotone entre deux valeurs extrêmes.

Compte tenu des valeurs numériques données dans le tableau (I-A_I) les variations de $\Delta H'_D$ et ΔH_D en fonction de la température, obtenues à partir des équations (A_I-10) et (A_I-16) respectivement, sont représentées à la figure (1-A_I) pour différents teneurs en impuretés cationiques mono et trivalentes.

Ces courbes confirment et délimitent les quatre domaines de diffusion lacunaire volumique envisagés par Cumberrow [32] et par Hum et Escaig [33].

A très haute température et très grande pureté on a le domaine de diffusion intrinsèque contrôlé par l'espèce la plus lente donc l'oxygène et caractérisé par une énergie d'activation :

$$\Delta H'_D = \Delta H_D = \frac{1}{2} H_F^S + H_m^O = 4,6 \text{ eV}$$

Dans les conditions extrinsèques d'un excès de lacunes anioniques la diffusion extrinsèque de l'oxygène contrôle la cinétique du fluage aux températures intermédiaires avec une valeur minimum de $\Delta H'_D = H_m^O = 2,7 \text{ eV}$; aux très basses températures de par la raréfaction des lacunes cationiques c'est finalement la diffusion extrinsèque de ces dernières qui impose sa cinétique avec une énergie :

$$\Delta H'_D = H_F^S + H_m^{Mg} = 5,4 \text{ eV}$$

Enfin, dans les conditions extrinsèques d'un excès de lacunes cationiques la fraction des lacunes anioniques est cette fois si faible aux basses températures que c'est leur diffusion qui prévaut avec une énergie :

$$\Delta H_D = H_F^S + H_m^O = 6,5 \text{ eV}$$

L'analyse des énergies d'activation de fluage dans MgO fournies par la littérature tend à montrer l'existence du minimum dans les polycristaux excédentaires en impuretés cationiques monovalentes. Les énergies obtenues par Langdon et Pask [116], Bilde-Sorensen [41], Hurm et Escaig [35] et Dokko [106] sont respectivement : 2,2 eV ; 3,3 eV ; 2,6 eV et 2,4 eV. Ces valeurs ne sont pas sensiblement différentes de l'énergie de migration de l'oxygène : $H_m^O = 2,7 \text{ eV}$.

Au contraire, les énergies d'activation de fluage obtenues dans le cas des cristaux excédentaires en impuretés cationiques trivalentes quoique généralement élevées et voisinant autour de 5,2 eV [35, 57, 59, 117, 118] ne semblent cependant pas suffisantes pour pouvoir être attribuées au régime de diffusion extrinsèque dont la cinétique est régie par une énergie d'activation :

$$\Delta H_D = H_F^S + H_m^O = 6,5 \text{ eV}$$

Il est alors nécessaire de prendre en considération, comme le suggèrent Hurm et Escaig [33] et Smyth [64], un mécanisme de diffusion par paires neutres de lacunes. Puisque l'énergie de formation H_F^P d'une paire neutre (c'est à dire une lacune anionique et cationique en site de premiers voisins) est plus faible que l'énergie de Schottky H_F^S , il est clair que cela tend à favoriser ce mécanisme extrinsèque à basse température plutôt que celui des lacunes isolées.

Bien que l'énergie d'autodiffusion des paires neutres ne soit pas connue dans MgO sa valeur, telle qu'on peut l'évaluer, se compare néanmoins de façon raisonnable aux énergies de fluage précédentes.

En admettant simplement comme le font Hurm et Escaig [33], que l'énergie de migration d'une paire neutre correspond à celle de l'ion le plus lent et en estimant son énergie de formation à partir du rapport $\frac{H_F^P}{H_F^S} \approx 0,66$ calculé par Catlow et al [26], on détermine :

$$\Delta H_D = H_F^P + H_m^P \approx 5,3 \text{ eV}$$

indépendamment de la teneur en impuretés.

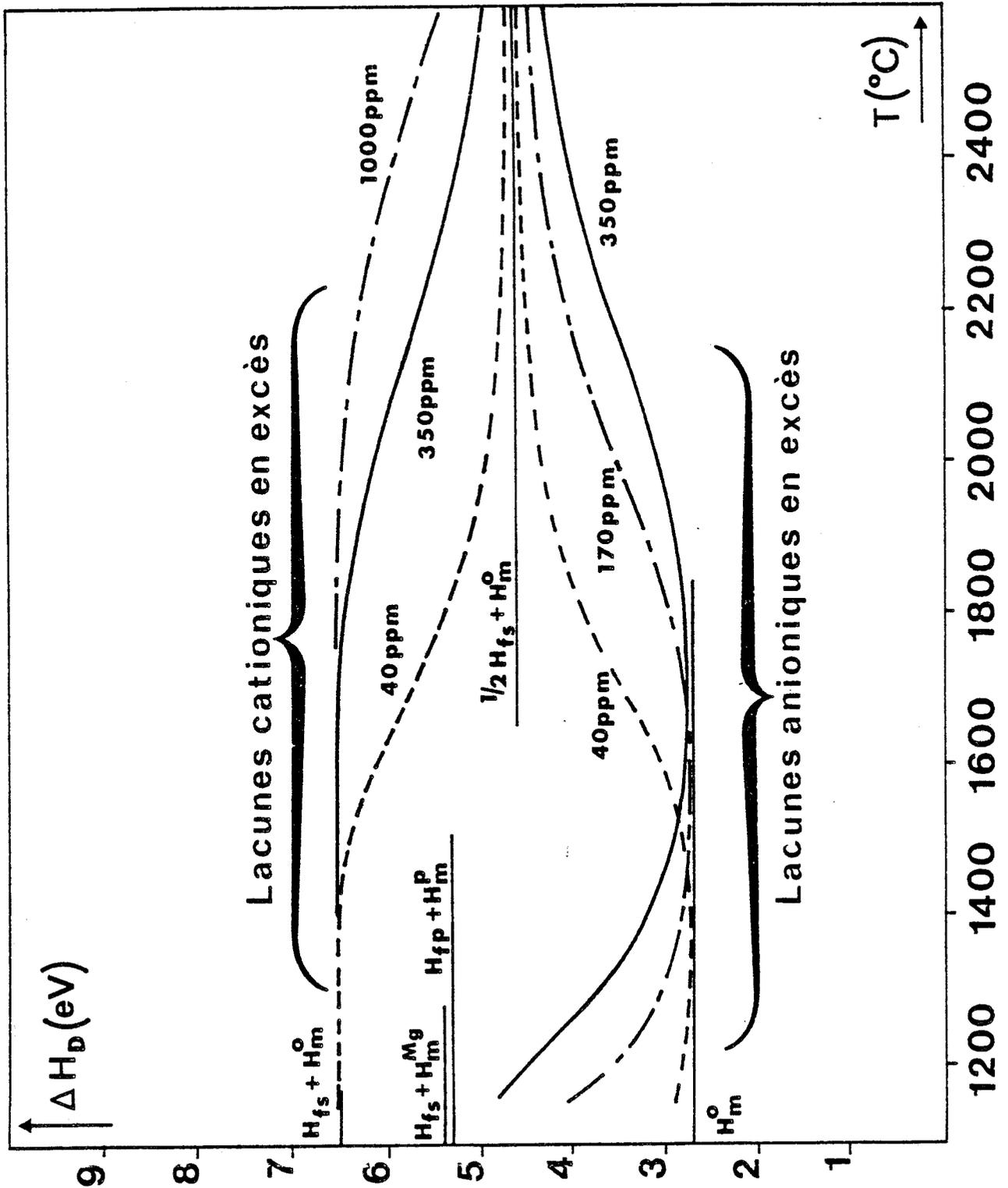


Fig 1.A₁ Variation de ΔH_D (x, T) avec la température (diffusion en volume de lacunes isolées)

Tableau A_I-1 - Paramètres d'activation pour la diffusion dans MgO

Valeurs de D déduites des diagrammes d'Arrhénius correspondant à la diffusion intrinsèque de Mg ²⁺ et O ²⁻ suivant les références [17] et [23].								
T(°C)	1157	1208	1265	1327	1394	1466	1545	1632
10 ⁻⁴ D	21	13,8	9,4	6,3	4,38	3	2,1	1,44
T(°C)	1727	1832	1949	2080	2227	2394	2584	
10 ⁻³ D	10	7,5	5,71	4,47	3,27	2,5	1,88	
Energies caractéristiques								
Formation d'une Schottky : H _F ^S = 3.8 eV Ref [17, 23]								
Migration du Magnesium : H _m ^{Mg} = 1.6 eV Ref [17]								
Migration de l'oxygène : H _m ^O = 2.7 eV Ref [19, 22, 23]								



ANNEXE II

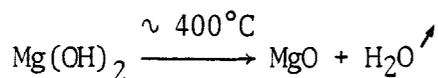
FRITTAGE RÉACTION SOUS CHARGE DE MgO

L'étude des mécanismes de déformation plastique d'Oxyde de Magnésium à grains très fins nous a conduit à implanter au laboratoire, avec l'aide de l'équipe de VANCOUVER, le procédé d'élaboration des matériaux céramiques par frittage réaction sous charge. Cette méthode de frittage permet d'obtenir dans le cas particulier de MgO, des échantillons pouvant atteindre une densité proche de la densité théorique à des températures relativement basses (de l'ordre de 900°C) et conservant par conséquent une petite taille de grain ($\bar{d}_g < 5\ 000\ \text{Å}$).

Nous avons réalisé pour cela un équipement de frittage sous charge, travaillant sous air et adaptable sur notre machine de déformation à vitesse imposée (INSTRON).

Le compactage de la poudre d'Hydroxyde de Magnésium est effectué dans un dé en acier inoxydable réfractaire (qualité Uginox NS 30), chemisé intérieurement d'un moule en graphite (fig. I-A_{II}). Ce moule de forme conique permet de retirer aisément du dé la pastille de 20 mm de diamètre et de 6 mm d'épaisseur produite au cours du frittage-réaction sous charge à l'intérieur d'un four utilisable jusqu'à 1100°C.

Les conditions opératoires optimales peuvent se résumer de la façon suivante : la poudre d'Hydroxyde de Magnésium est d'abord compactée à froid à l'intérieur du dé, puis l'on maintient une contrainte de 110 MPa au cours de la montée en température jusqu'à 900°C, à raison de 6°C par minute. Pour ce faire, le déplacement relatif des pistons nécessaire au maintien d'une charge sensiblement constante lors de la réaction de décomposition :



est obtenu au moyen d'un cyclage en contrainte de la machine de déformation, la vitesse de la traverse mobile étant modifiée manuellement pour l'adapter aux conditions de plasticité accrue développées lors de la phase de déshydratation.

Lorsque la température de 900°C est atteinte, l'échantillon est laissé sous charge à cette température pendant quinze minutes environ

jusqu'à l'achèvement complet de la décomposition.

Le refroidissement lent dans le four de la pastille ainsi obtenue s'effectue sous une contrainte d'environ 30 MPa.

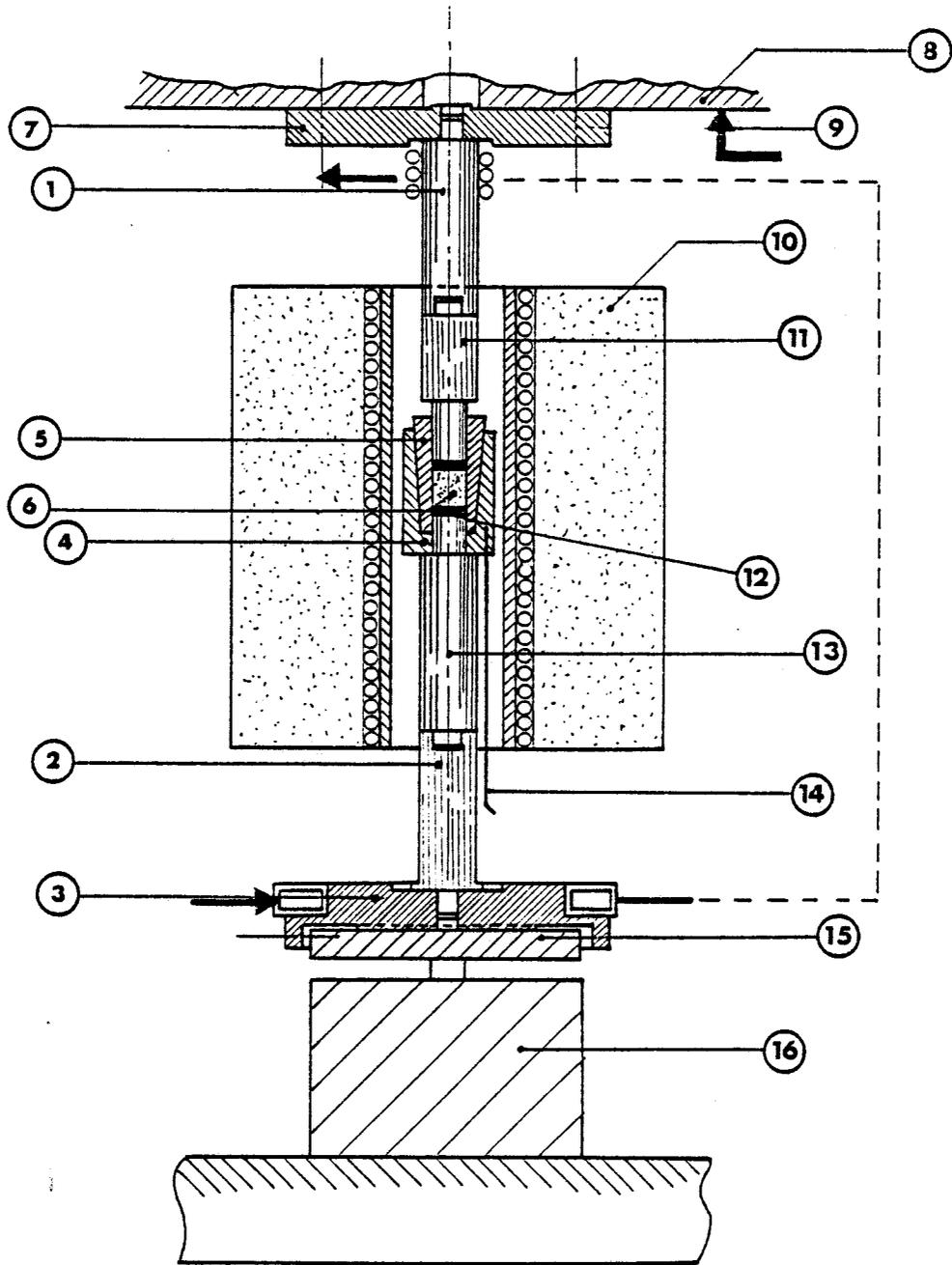


Fig 1. A₂ Schéma du dispositif de frittage sous charge

-1-Piston supérieur en NS 30	-9-Capteur de déplacement
-2-Piston inférieur en NS 30	-10-Four 1100°C
-3-Refroidissement bas (Laiton)	-11-Piston supérieur (AF 997)
-4-Dé en NS 30	-12-Pastilles en graphite
-5-Chemise en graphite	-13-Piston inférieur (AF 997)
-6-Poudre de Mg(OH) ₂	-14-Thermocouple
-7-Bride (Laiton)	-15-Plateau de compression
-8-Traverse mobile	-16-Cellule de mesure

ANNEXE III

**MODIFICATION D'UN PORTE-OBJET POUR AMINCISSEUR
IONIQUE (Commonwealth IMMI.V)**

A_{III}-I - PRESENTATION DU PROBLEME

La nécessité de préparer des surfaces dans des conditions parfaitement contrôlées et reproductibles est à l'origine de l'essor du bombardement ionique comme moyen d'étude des propriétés des matériaux.

La plupart des dispositifs d'amincissement ionique actuellement en service comportent une chambre sous vide secondaire, comprenant deux canons ioniques fixes et un porte-objet orientable permettant le bombardement simultané des deux faces de l'échantillon sous des incidences variables. Ce porte-objet est généralement motorisé et anime l'échantillon d'une rotation lente dans son plan afin d'éviter tout microgravage orienté.

Notre laboratoire s'étant porté acquéreur de deux amincisseurs ioniques de marque "Commonwealth", nous nous sommes attachés à concevoir et à réaliser un porte-objet plus satisfaisant que celui fourni avec ce type d'appareil. Ce porte-objet est le fruit d'une collaboration étroite entre P. François, J.C. Doukhan et moi-même.

A_{III}-II - TECHNIQUES ANTERIEURES

Le porte-objet fourni par la firme "Commonwealth" (fig. 1-A_{III}) s'est de fait avéré d'une fiabilité très limitée. En effet, une même roue (1) joue à la fois un rôle d'entraînement et de positionnement du porte-échantillon (2), et son accouplement par un joint torique (3) avec l'axe d'entraînement (4) est mécaniquement peu satisfaisant. Le porte-échantillon doit être introduit entre trois pivots constitués par deux galets (5) munis de roulements à billes miniatures fragiles et la roue d'entraînement. L'opération délicate de mise en place se fait donc en articulant la roue d'entraînement autour de son joint torique et en glissant le porte-échantillon dans les rainures de chaque galet.

Ce type de montage ne reste correctement réglé que peu de temps et, rapidement, son usure entraîne de fréquents incidents de fonctionnement en cours d'amincissement. En particulier, le porte-échantillon

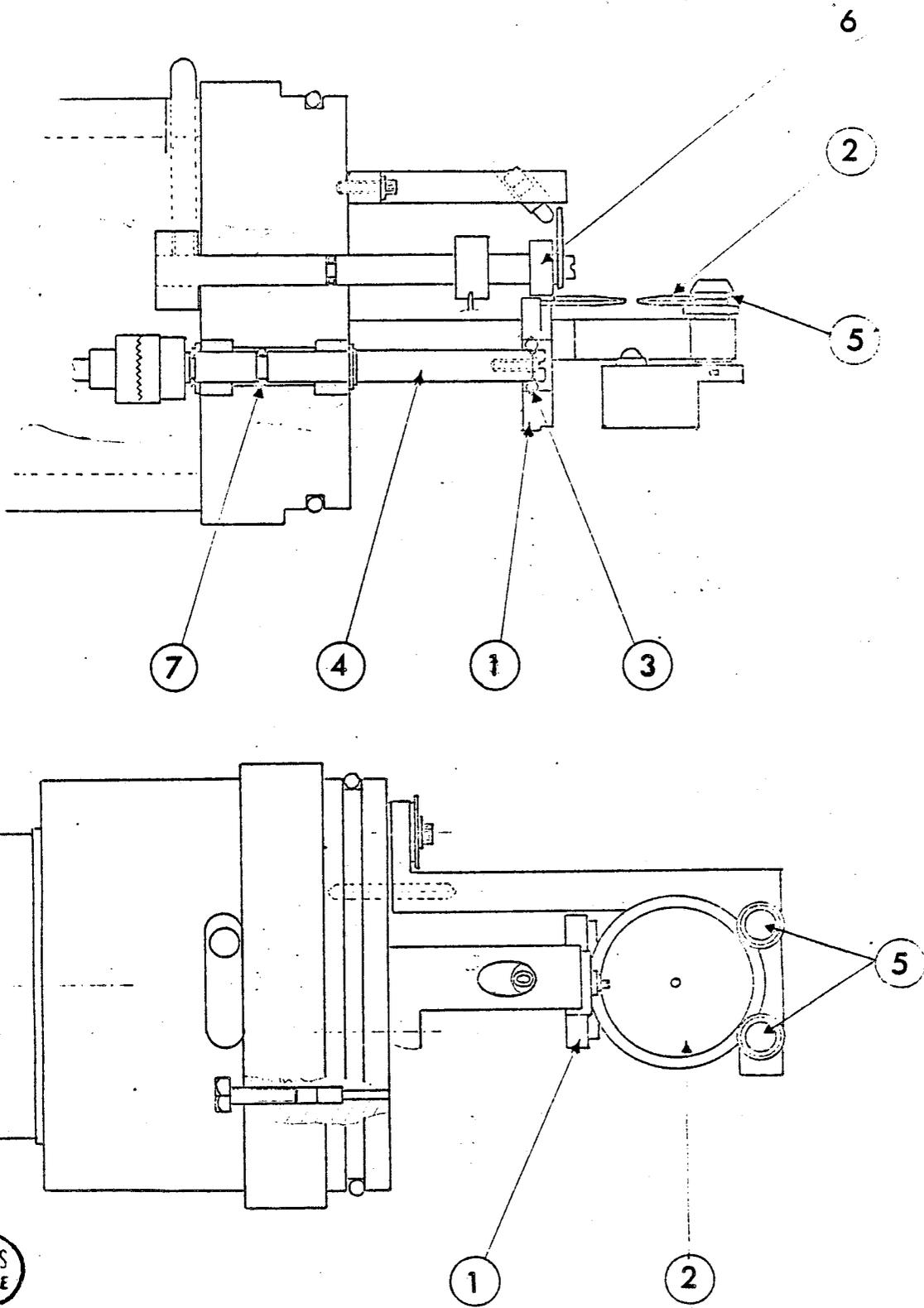


Fig 1.A.3 Porte-objet "Commonwealth"

se coince entre la roue d'entraînement et le galet supérieur de maintien (6) et il lui arrive d'être éjecté hors de son logement. A la suite de ces coincements et des efforts imposés au cours des introductions du porte-échantillon, les deux axes acquièrent un jeu radial important qui accentue encore les défauts de fonctionnement et provoque des fuites au niveau de joint torique d'étanchéité de l'axe moteur (7).

A_{III}-III - SOLUTIONS APORTEES

La durée d'un amincissement ionique est souvent très longue, ce qui nécessite de limiter au maximum les interventions pour remise en état du porte-objet. Nous avons donc adapté sur la chambre de notre amincisseur un porte-objet de notre conception qui, bien que restant aussi simple que celui d'origine, n'en présente plus tous les inconvénients (fig. 2-A_{III}).

Parmi les principaux avantages de notre dispositif, nous insisterons sur la stabilité dans le temps des conditions initiales (jeux fonctionnels, réglages), sur la simplicité d'introduction et d'enlèvement du porte-échantillon et sur la simplicité du nettoyage des pièces directement soumises à la pollution ionique.

Dans notre montage, le porte-échantillon est entraîné en rotation par un plateau tournant (1) sur lequel il est simplement posé : ceci simplifie grandement son positionnement dans l'appareil et facilite son usinage car les tolérances d'épaisseur ne sont plus aussi rigoureuses que dans l'ancien montage. De plus, ce porte-échantillon peut maintenant être constitué de deux parties identiques et non plus dissymétriques comme précédemment.

La plateau tournant est positionné et guidé par deux galets d'appui (2) libres en rotation placés sur sa partie avant et deux roulements à billes (3) placés sur sa partie supérieure arrière. Les galets d'appui (2) sont montés sur la table principale (4) avec deux roulements à billes standards (non figurés sur le dessin). Dans ces conditions il n'est plus nécessaire d'enlever le plateau tournant à chaque changement d'échantillon, seul le porte-échantillon restant amovible.

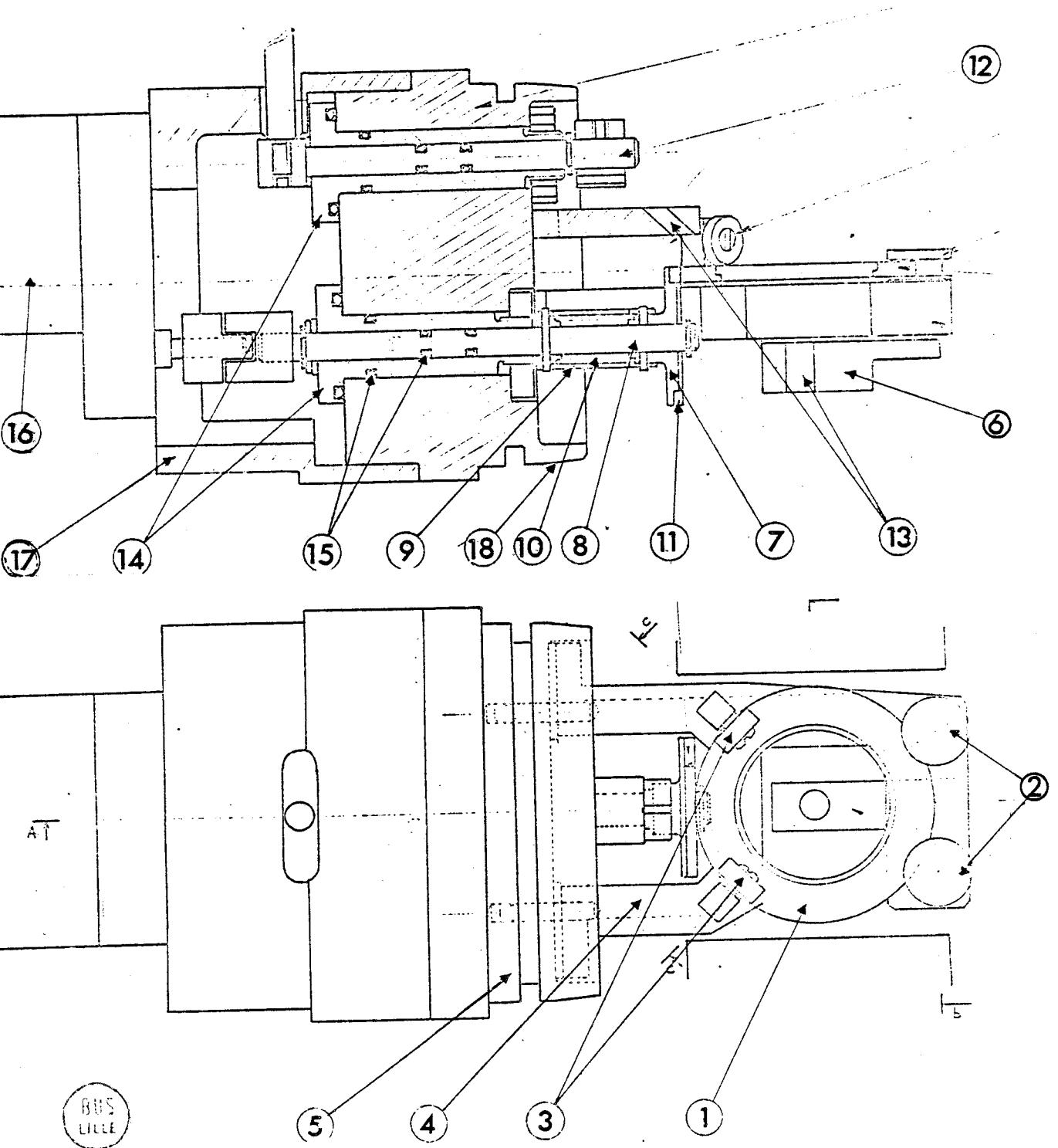


Fig 2.A.₃ Porte-objet conçu au laboratoire.

La table principale (4) sur laquelle sont montés tous les accessoires a été rendue plus robuste grâce à l'utilisation de deux jambes de fixation sur l'obturateur (5) : elle est ainsi moins sensible à une éventuelle fausse manoeuvre ou choc. Enfin, la table principale, le plateau tournant, les galets et le support de lampe inférieur (6) étant solidaires, l'ensemble peut être aisément démonté de l'obturateur pour être nettoyé, cette opération n'altérant plus le réglage du dispositif.

L'entraînement en rotation du plateau tournant est réalisé par friction sur une roue d'entraînement (7) libre en translation sur l'axe moteur (8) et entraînée en rotation par celui-ci par l'intermédiaire du tube de liaison (9). La force d'appui est exercée par un ressort (10) et les conditions de frottement de la roue (7) sur le plateau tournant ont été améliorées en collant sur la roue un simple joint plat standard en caoutchouc (11) : ceci permet de transmettre un couple moteur plus grand et donc de réduire les risques d'arrêt du plateau tournant même si l'ensemble de l'appareil est sali après de nombreuses expériences. La diminution de la fréquence des nettoyages est un facteur important de l'amélioration du rapport temps d'utilisation - temps d'arrêt de l'appareil.

Outre l'axe moteur, un autre axe (12) traverse l'obturateur et permet d'actionner les écrans (non représentés sur la fig. 2) qui protègent les ampoules (13) éclairant l'objet à amincir. Ces deux axes sont guidés par des paliers métalliques (14) dont la longueur est telle qu'elle interdit toute prise de jeu ultérieure. L'étanchéité est réalisée sur chaque axe et sur chaque palier par deux joints toriques (15), l'utilisation de deux joints limitant considérablement les risques de fuite.

Un moteur électrique de marque CROUZET (16) a été utilisé pour l'entraînement : sa fréquence de rotation est de 10 tours/min. Une pièce d'adaptation (17) à l'obturateur a été réalisée à cet effet : il est donc possible en changeant seulement cette pièce d'adapter à ce montage n'importe quel type de moteur équivalent.

Trois passages électriques étanches (non figurés sur le dessin)

ont été pratiqués dans obturateur : ils sont constitués de tiges rigides traversant l'obturateur et étanchéifiées, par des joints toriques. Ces passages servent à l'alimentation des lampes éclairant l'objet et à la mesure du courant ionique reçu par l'objet.

L'obturateur a pour sa part été amélioré par l'adjonction d'une portée conique (18) facilitant son introduction dans la chambre et limitant les risques de détérioration de la portée de joint de celle-ci.

ANNEXE IV

RÉARRANGEMENT DIFFUSIF DE LA POROSITÉ

A_{IV}-I - EQUATIONS DE TRANSPORT

Nous suivons ici l'analyse de Spingarn et Nix [79] pour résoudre le problème du flux de diffusion.

Le fluage-diffusion est régi par la différence de potentiel chimique des atomes qui constitue la force thermodynamique obligeant les atomes à migrer des régions de potentiel chimique élevé vers celles de plus faible potentiel.

Pour une géométrie bi-dimensionnelle telle que celle représentée à la figure (1-A_{IV}) l'équation de transport gouvernant la migration des atomes le long des joints de grains est exprimée par :

$$J_j(x) = - \frac{\delta D_j}{\Omega kT} \frac{d\mu(x)}{dx} > 0 \quad (A_{IV-1})$$

$$J_j(y) = - \frac{\delta D_j}{\Omega kT} \frac{d\mu(y)}{dy} < 0 \quad (A_{IV-2})$$

De même l'équation de transport le long de la surface du pore s'écrit :

$$J_S(s) = - \frac{\delta_s D_S}{\Omega kT} \frac{d\mu(s)}{ds} > 0 \quad (A_{IV-3})$$

$$J_S(s') = - \frac{\delta_s D_S}{\Omega kT} \frac{d\mu(s')}{ds'} < 0 \quad (A_{IV-4})$$

où δ et δ_s sont les épaisseurs respectives de la zone de diffusion accentuée aux joints de grains, et de la couche superficielle de diffusion à la surface des pores.

La déformation de fluage étant produite dans ce modèle par dépôt des atomes uniformément le long des joints OX et ablation uniforme le long des joints OY fig. (2-A_{IV}), la vitesse de fluage impose les gradients ∇J de flux de matière, par l'intermédiaire des équations de conservation de la matière :

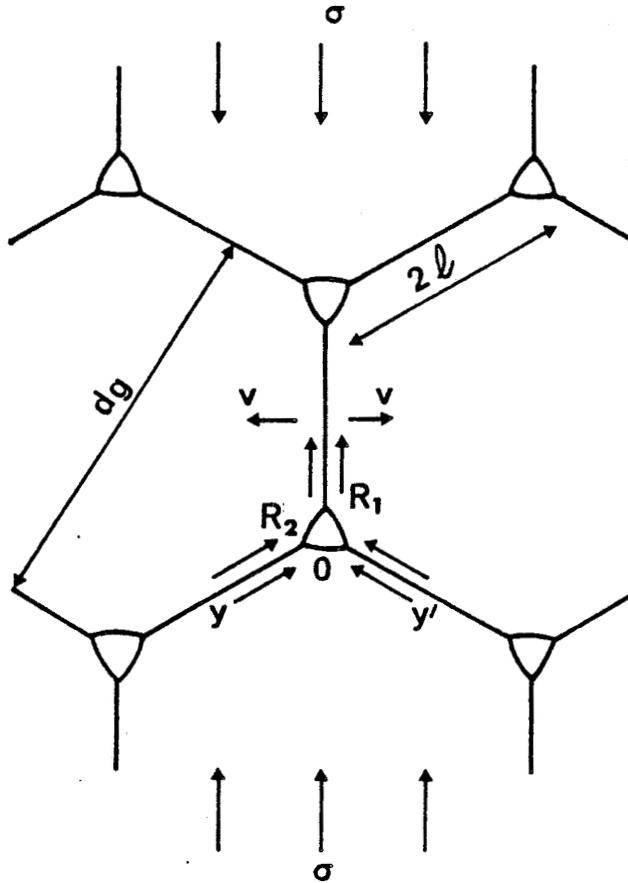


Fig 1.A₄ Structure hexagonale de grains.

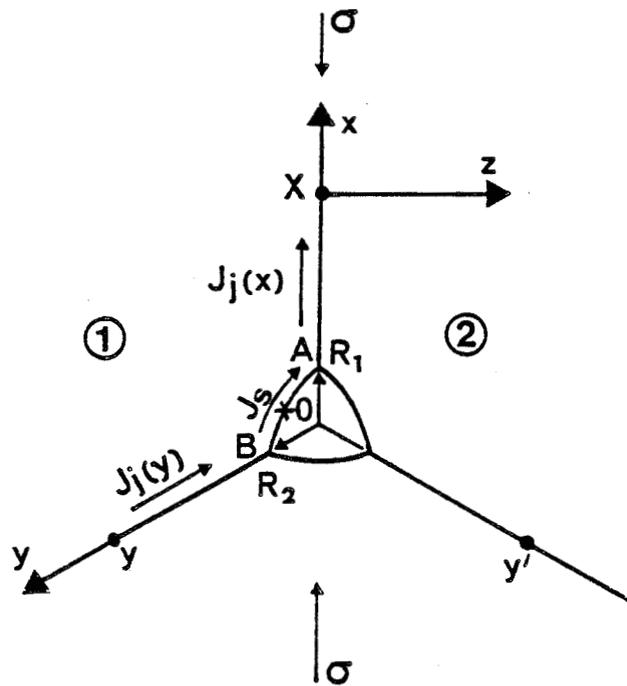


Fig 2.A₄ Système d'axes utilisé pour le problème de diffusion.

$$\frac{dJ_j(x)}{dx} = - \frac{1}{\Omega} \frac{da}{dt} = - K ; \quad \frac{dJ_j(y)}{dy} = K' \quad (\text{A}_{IV-5})$$

où "a" est l'épaississement uniforme au joint de grain OX.

La vitesse de séparation relative des centres des grains (1) et (2) ainsi obtenue s'exprime par :

$$v = \frac{da}{dt} = K\Omega \quad (\text{A}_{IV-6})$$

et est liée par ailleurs à la vitesse de fluage.

De même, la conservation de la matière le long de la surface du pore s'écrit :

$$\frac{\Omega \, dJ_S(s)}{dt} = v_n \quad (\text{A}_{IV-7})$$

où v_n est la vitesse normale de l'interface pore-matière.

On aboutit finalement à un système d'équations différentielles qu'il faut résoudre le long des joints de grains pour obtenir la distribution des contraintes normales, et le long de la surface du pore pour en déterminer la forme.

$$\frac{d^2_{\mu}(x)}{dx^2} = \frac{K \, \Omega \, kT}{\delta \, D_j} \quad \text{avec } K > 0 \quad (\text{A}_{IV-8})$$

$$\frac{d^2_{\mu}(y)}{dy^2} = - \frac{K' \, \Omega \, kT}{\delta \, D_j} \quad \text{avec } K' > 0 \quad (\text{A}_{IV-9})$$

$$\frac{d^2_{\mu}(s)}{ds^2} = - \frac{v_n \, kT}{\delta_s \, D_S} \quad \text{avec } v_n > 0 \quad (\text{A}_{IV-10})$$

A_{IV}-II - SOLUTIONS

On résout ces équations différentielles le long des joints de grains en respectant les conditions limites d'annulation des flux $J_j(x)$

et $J_j(y)$ au milieu des joints de grains liées à la symétrie hexagonale du problème.

Cela conduit après une première intégration à :

$$J_j(R_1) = K(\ell - R_1) > 0 ; J_j(R_2) = -K'(\ell - R_2) < 0 \quad (A_{IV-11})$$

pour les flux d'atomes intergranulaires aux jointions pore-joints de grains.

Puis en intégrant de nouveau il vient :

$$\mu(x) = \frac{K \Omega kT}{\delta D_j} \frac{x^2}{2} - \frac{K \Omega kT}{\delta D_j} x\ell + a \quad (A_{IV-12})$$

$$\mu(y) = -\frac{K' \Omega kT}{\delta D_j} \frac{y^2}{2} + \frac{K' \Omega kT}{\delta D_j} y\ell + b \quad (A_{IV-13})$$

pour la distribution des potentiels chimiques le long de OX et OY.

Les constantes d'intégration a et b sont ensuite déterminées par les conditions d'équilibre mécanique.

Dans une structure telle que celle représentée figure (1-A_{IV}) la déformation conduit à une distribution de contraintes tangentielle τ et normale σ_n sur les différents joints de grains. Les forces qui en résultent doivent être en équilibre avec les forces extérieures.

Compte tenu de la symétrie du problème il suffit d'étudier l'équilibre de l'élément d'héxagone représenté à la figure (3-A_{IV}).

Sous l'action d'une contrainte extérieure uniaxiale σ dirigée suivant l'axe (2) le tenseur des contraintes s'écrit dans les axes (1,2) :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \sigma \end{pmatrix}$$

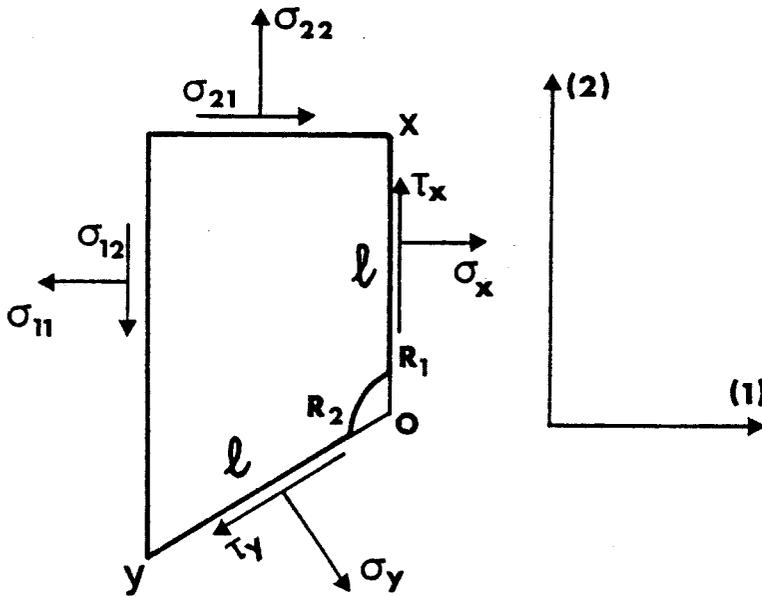


Fig 3.A.4 Répartition des contraintes.

L'équilibre des forces projetées suivant l'axe (2) donne :

$$\sigma l = \int_{R_2}^{\ell} \sigma_n(y) dy + \frac{1}{\sqrt{3}} \int_{R_2}^{\ell} \tau_y dy - \frac{2}{\sqrt{3}} \int_{R_1}^{\ell} \tau_x dx$$

et suivant l'axe (1)

$$0 = \frac{1}{2} \int_{R_2}^{\ell} \sigma_n(y) dy + \int_{R_1}^{\ell} \sigma_n(x) dx - \frac{\sqrt{3}}{2} \int_{R_2}^{\ell} \tau_y dy$$

En admettant simplement que les contraintes de cisaillement aux joints sont relâchées rapidement au cours du glissement aux joints ; $\tau_y = \tau_x = 0$, on obtient finalement :

$$\sigma l = \int_{R_2}^{\ell} \sigma_n(y) dy ; \text{ et } \int_{R_1}^{\ell} \sigma_n(x) dx = - \frac{\sigma l}{2} \quad (\text{A}_{IV}-14)$$

Les contraintes normales $\sigma_n(x)$ et $\sigma_n(y)$ sont liées respectivement aux potentiels chimiques par :

$$\sigma_n(x) = \frac{\mu_0 - \mu(x)}{\Omega} ; \text{ et } \sigma_n(y) = \frac{\mu_0 - \mu(y)}{\Omega} \quad (\text{A}_{IV}-15)$$

En reportant ces expressions de $\sigma_n(x)$ et $\sigma_n(y)$, compte tenu des relations (A_{IV}-12-13), dans (A_{IV}-14) on détermine les constantes d'intégration a et b.

$$a = \mu_0 - \frac{\Omega kT}{\delta D_j} K \left[-\frac{\ell^2}{3} - \frac{\ell R_1}{3} + \frac{R_1^2}{6} \right] + \frac{\sigma \ell \Omega}{2(\ell - R_1)} \quad (\text{A}_{\text{IV}}-16)$$

$$b = \mu_0 - \frac{\Omega kT}{\delta D_j} K' \left[\frac{\ell^2}{3} + \frac{\ell R_2}{3} - \frac{R_2^2}{6} \right] - \frac{\sigma \ell \Omega}{(\ell - R_2)} \quad (\text{A}_{\text{IV}}-17)$$

On évalue ainsi finalement les potentiels chimiques des atomes aux jonctions pore - joints de grains A et B.

$$\mu(R_1) = \mu_0 + \frac{K \Omega kT}{3 \delta D_j} (\ell - R_1)^2 + \frac{\sigma \ell \Omega}{2(\ell - R_1)} \quad (\text{A}_{\text{IV}}-18)$$

$$\mu(R_2) = \mu_0 - \frac{K' \Omega kT}{3 \delta D_j} (\ell - R_2)^2 - \frac{\sigma \ell \Omega}{(\ell - R_2)} \quad (\text{A}_{\text{IV}}-19)$$

Les solutions des équations (A_{IV}-8-9-10) sont couplées par les conditions de continuité aux extrémités du pore en contact avec les joints de grains.

A l'état stationnaire les flux aux jonctions A et B sont continus, d'où :

$$\text{en A, } 2J_S(s_1) = J_j(R_1) = K(\ell - R_1) > 0 \quad (\text{A}_{\text{IV}}-20)$$

$$\text{en B, } J_S(s_2) = J_j(R_2) = -K'(\ell - R_2) < 0 \quad (\text{A}_{\text{IV}}-21)$$

La compatibilité de la déformation est réalisée lorsque la divergence du flux superficiel est nulle, soit :

$$J_S(s_1) = -J_S(s_2) \quad (\text{A}_{\text{IV}}-22)$$

ce qui entraîne la relation

$$K(\ell - R_1) = 2K'(\ell - R_2) \quad (\text{A}_{\text{IV}}-23)$$

décrivant la stabilisation de la porosité au cours du régime permanent.

Le potentiel chimique des atomes à la surface du pore de symétrie cylindrique contenant une phase gazeuse à la pression d'équilibre p s'écrit :

$$\mu_S(s) = \mu_0 - (\gamma_S \chi(s) - p)\Omega \text{ avec } \chi(s) = \frac{1}{r(s)} \quad (\text{A}_{IV}\text{-24})$$

A partir des équations (A_{IV}-3-4) on peut calculer les potentiels chimiques des atomes à la surface du pore. Compte tenu des équations (A_{IV}-20-21) la courbure du pore varie selon les relations :

$$\gamma_S \chi(s) = \frac{kT}{\delta_s D_S} \frac{K}{2} (\ell - R_1) s + \alpha ; \quad \gamma_S \chi(s') = \frac{-kT}{\delta_s D_S} K' (\ell - R_2) s' + \beta \quad (\text{A}_{IV}\text{-25})$$

La continuité de la courbure en $s = s' = 0$ entraîne $\alpha = \beta$. La courbure initiale sous l'action de la pression d'équilibre p_i permet de déterminer $\alpha = \beta$ en faisant $K = K' = 0$.

$$\gamma_S \chi_i = p_i = \alpha = \beta = \gamma_S \chi(0) = \gamma_S r(0)^{-1} \quad (\text{A}_{IV}\text{-26})$$

La courbure du pore au cours de l'écoulement de diffusion ne s'écarte que peu de la courbure initiale :

$$\gamma_S \chi(s) = \gamma_S \chi_i + \frac{kT}{\delta_s D_S} \frac{K}{2} (\ell - R_1) s ; \quad \gamma_S \chi(s') = \gamma_S \chi_i - \frac{kT}{\delta_s D_S} K' (\ell - R_2) s' \quad (\text{A}_{IV}\text{-27})$$

Finalement, les potentiels chimiques des atomes à la surface du pore deviennent :

$$\mu_S(s) = \mu_0 - \left[\frac{kT}{\delta_s D_S} \frac{K}{2} (\ell - R_1) s + \gamma_S r_i^{-1} - p \right] \Omega \quad (\text{A}_{IV}\text{-28})$$

$$\mu_S(s') = \mu_0 - \left[\frac{-kT}{\delta_s D_S} K' (\ell - R_2) s' + \gamma_S r_i^{-1} - p \right] \Omega \quad (\text{A}_{IV}\text{-29})$$

A l'état stationnaire, les potentiels chimiques des atomes sont continus aux jonctions A et B, d'où en rapprochant les équations (A_{IV}-18-19) des équations (A_{IV}-28-29) :

$$\text{en A ; } \frac{K kT}{3 \delta D_j} (\ell-R_1)^2 + \frac{K kT}{2\delta_S D_S} (\ell-R_1)s_1 + \frac{\sigma \ell}{2(\ell-R_1)} = -(\gamma_S r_i^{-1} - p) \quad (\text{A}_{IV}\text{-30})$$

$$\text{en B ; } \frac{-K' kT}{3 \delta D_j} (\ell-R_2)^2 - \frac{K' kT}{\delta_S D_S} (\ell-R_2)s_2 - \frac{\sigma \ell}{(\ell-R_2)} = -(\gamma_S r_i^{-1} - p) \quad (\text{A}_{IV}\text{-31})$$

Compte tenu de la condition $K(\ell-R_1) = 2K'(\ell-R_2)$, l'équation donnant la forme d'équilibre (R_1, R_2) du pore à l'état stationnaire s'obtient en identifiant (A_{IV}-30) et (A_{IV}-31).

$$\frac{K kT}{\delta D_j} (\ell-R_1)^2 \left\{ 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\ell-R_2}{\ell-R_1} \right) + \frac{3}{2} \frac{\delta D_j (s_1+s_2)}{\delta_S D_S (\ell-R_1)} \right\} = - \frac{3}{2} \frac{\sigma \ell}{(\ell-R_1)} \left\{ 1 + 2 \left(\frac{\ell-R_1}{\ell-R_2} \right) \right\} \quad (\text{A}_{IV}\text{-32})$$

En admettant simplement que le pore maintient une forme symétrique, c'est à dire en faisant $R_1 = R_2 = R$ et $s_1 = s_2 = S$ on peut encore écrire :

$$\frac{K kT}{\delta D_j} (\ell-R)^2 \left\{ 1 + \frac{2 \delta D_j S}{\delta_S D_S (\ell-R)} \right\} = \frac{-3 \sigma \ell}{(\ell-R)} \quad (\text{A}_{IV}\text{-33})$$

A_{IV}-III - VITESSE DE FLUAGE

Après avoir résolu le problème de diffusion on peut en dériver l'équation de fluage. Puisque nous n'avons considéré ici que le cas de la diffusion aux joints de grains, cette équation sera du type Coble.

La vitesse de fluage se déduit de la vitesse de séparation relative des centres des grains (1) et (2) par :

$$\dot{\epsilon} = - \frac{v}{dg} = - \frac{K\Omega}{dg} \text{ avec } \ell = \frac{dg}{2\sqrt{3}} \quad (\text{A}_{IV}\text{-34})$$

Dans le cas d'un pore stabilisé au noeud triple des joints de grains, la relation (A_{IV}-33) permet d'écrire :

$$\dot{\epsilon} = \frac{36 \delta D_j \sigma \Omega}{kT d_g^3} \times \frac{1}{\left[1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g}\right]^3 \left[1 + \frac{4\sqrt{3} \delta D_j S}{\delta_s D_s (d_g - 2\sqrt{3} R)}\right]} \quad (A_{IV}-35)^*$$

La vitesse de fluage correspondant au cas où le joint vertical est cavité se déduit de l'équation (A_{IV}-19) en posant $\mu(R_2) = \mu_0$:

$$\text{soit : } \dot{\epsilon} = \frac{72 \delta D_j \sigma \Omega}{kT d_g^3} \times \frac{1}{\left[1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g}\right]^3} \quad (A_{IV}-36)^*$$

IV - DISTRIBUTION DES CONTRAINTES NORMALES AUX JOINTS DE GRAINS

La distribution des contraintes normales se déduit de celle des potentiels chimiques des atomes le long des joints au cours du fluage-diffusion stationnaire.

Généralement, la diffusion superficielle est plus rapide que la diffusion aux joints de grains et l'on peut négliger le terme :

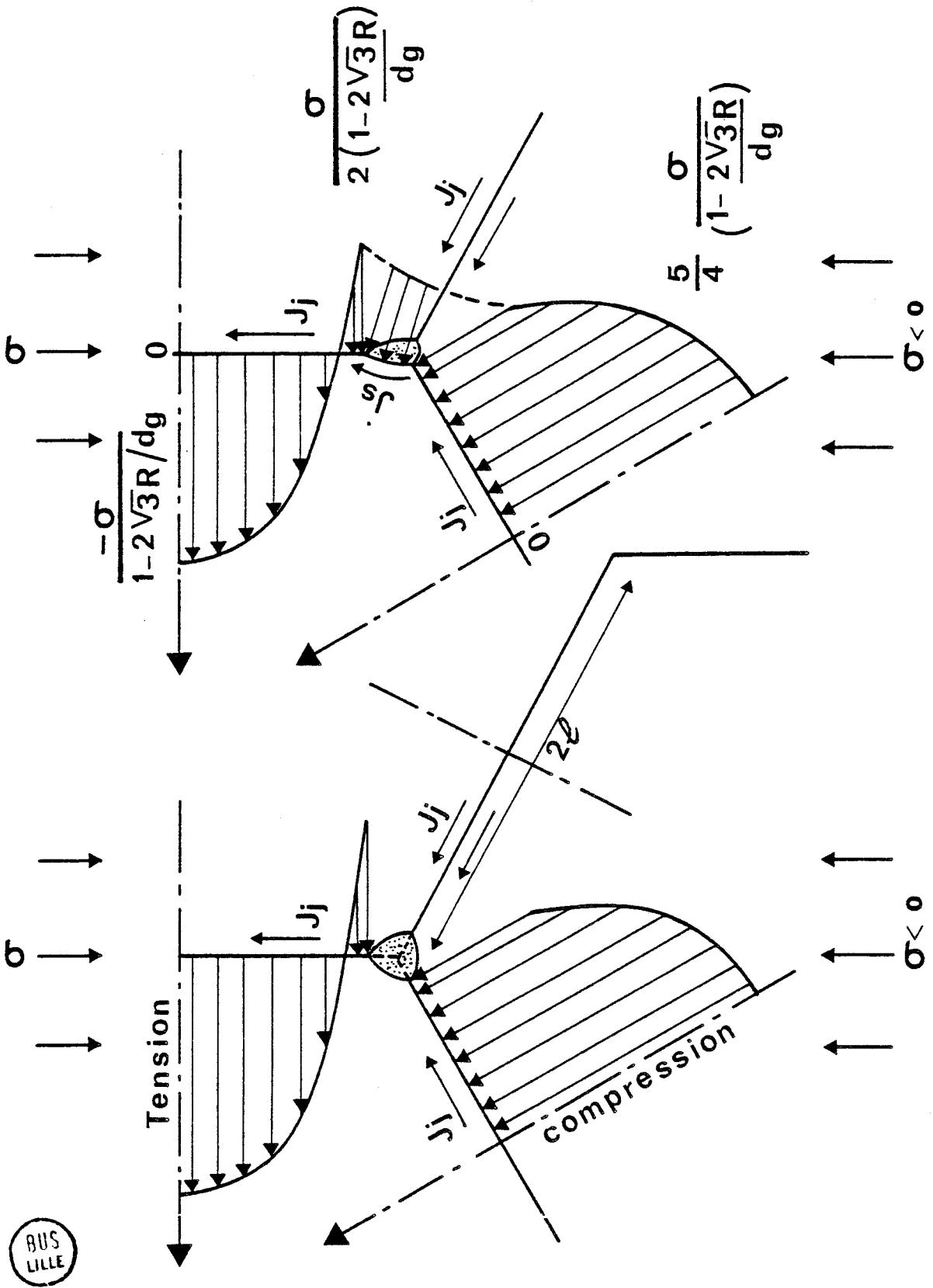
$$\frac{4\sqrt{3} \delta D_j}{\delta_s D_s} \times \frac{S}{(d_g - 2\sqrt{3} R)} \text{ devant l'unité.}$$

On peut alors tracer schématiquement la distribution parabolique des contraintes normales aux joints de grains. On montre ainsi que la contrainte varie de $\frac{5}{4} \frac{\sigma}{(1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g})}$ environ en compression sur le

joint oblique à $\frac{\sigma}{(1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g})}$ environ en tension sur le joint vertical

dans le cas d'un pore stabilisé sous une compression d'environ $\frac{\sigma}{2(1 - \frac{2\sqrt{3} R}{d_g})}$ (fig. 4-A_{IV}).

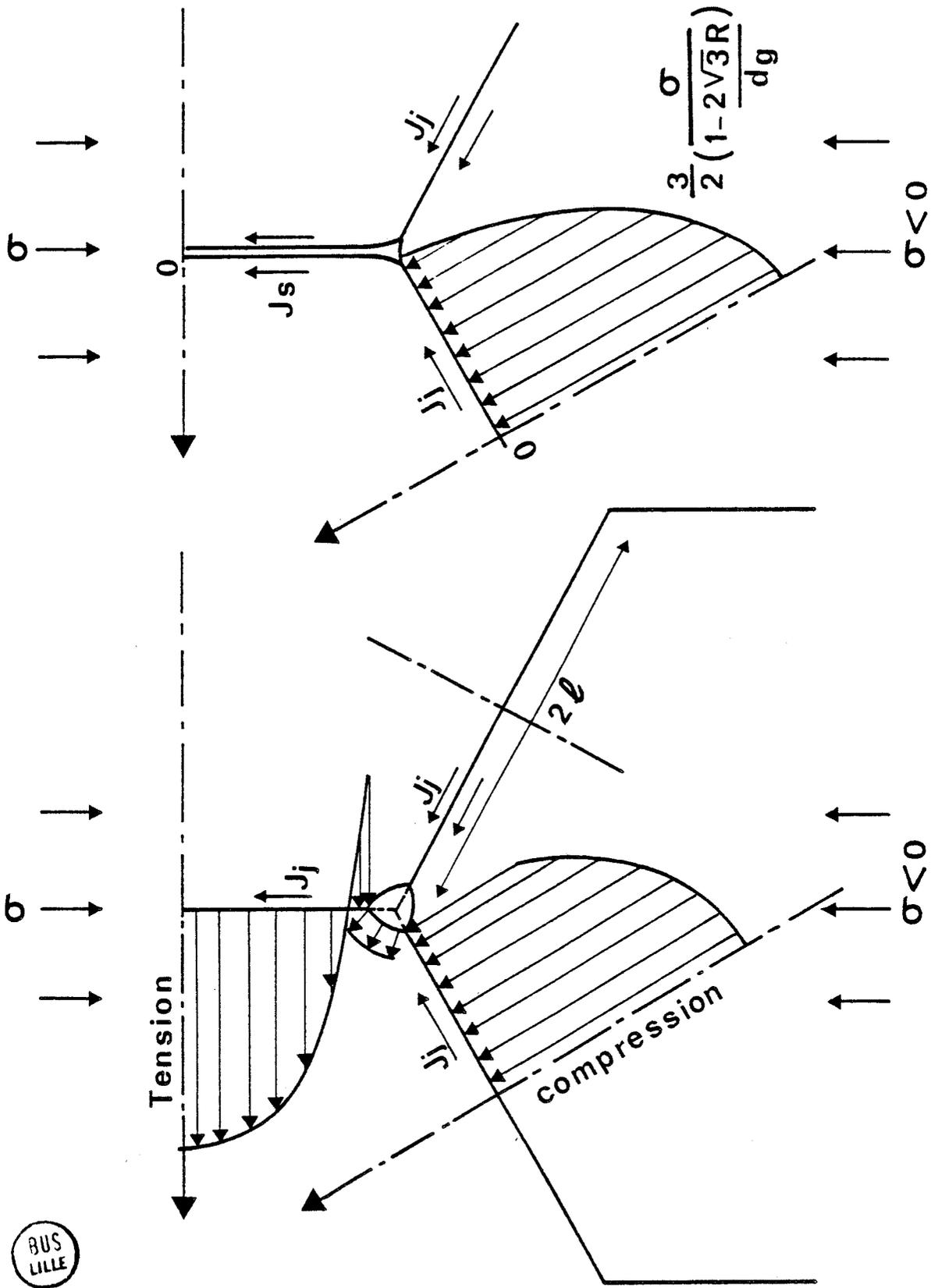
* Afin d'exprimer les vitesses de fluage au § IV.2.2.2 sous une forme analoguz à celle du modèle de Coble, nous remplacerons le facteur numérique 36 résultant d'une structure de grains hexagonaux par le facteur 14π obtenu pour une géométrie de grains sphériques.



BUS LILLE

Fig 4.A.4 Distribution des contraintes normales : cas d'un pore contenant une phase gazeuse.

Par contre dans le cas d'un joint vertical cavité en totalité, la contrainte varie de $\frac{3}{2} \frac{\sigma}{(1 - \frac{2\sqrt{3} R}{dg})}$ environ en compression jusqu'à une contrainte relachée sur le joint oblique (fig. 5-A_{IV}).



BUS LILLE

Fig 5.A.4 Distribution des contraintes normales : cas d'un pore vide.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. WEERTMAN,
J. Appl. Phys., 28, (1957), 362.
et Trans. A.S.M., 61, (1968), 681.

- [2] F.R.N. NABARRO,
Report of a Conference on Strength of Solids (Bristol 7.9 July
1947) The Physical Society (1948).

- [3] C. HERRING,
J. Appl. Phys., 21, (1950), 437.

- [4] R.L. COBLE,
J. Appl. Phys., 34, (1963), 1679.

- [5] I.M. LIFSHITZ,
Soviet. Phys. J.E.T.P., 17, (1963), 909.

- [6] T.G. LANGDON,
Def. Ceram. Mat., Proc. of Symp. on Plast. def. of Ceram. Mat.,
Plenum. Press, (1974), 101.

- [7] G.B. GIBBS,
Mem. Sci. Rev. Metall, 62, (1965), 781.
et Phil. Mag., 13, (1966), 589.

- [8] R.C. GIFKINS and T.G. LANGDON,
Scripta. metall., 4, (1970), 563.

- [9] R.N. STEVENS,
Phil. Mag., 23, (1971), 265.
et Surf. Sci., 31, (1972), 543.

- [10] R. RAJ and M.F. ASHEY,
Met. Trans., 3, (1971), 1113.

- [11] A.H. HUEUR, R.M. CANNON, and N.J. TIGHE,
Ultra. Fine. Grain. Ceramics, Proc. of 15th. Sagamore. Conf.,
Syracuse. Univ. Press, (1970), 339.

- [12] W.R. CANNON,
Phil. Mag., , (1972), 1489.
- [13] W.A. RACHINGER,
J. Inst. Metall., 81, (1952-53), 33.
- [14] M.F. ASHBY and R.A. VERRALL,
Acta. Metall., 21, (1973), 149.
- [15] R. LINDNER and G.D. PARFITT,
J. Chem. Phys., 26, (1957), 182.
- [16] B.C. HARDING, D.M. PRICE, and A.J. MORTLOCK,
Phil. Mag., 23, (1971), 399.
- [17] B.C. HARDING and D.M. PRICE,
Phil. Mag., 26, (1972), 253.
- [18] B.J. WUENSCH, W.C. STEELE, and T. VASILOS,
J. Chem. Phys., 58, (1973), 5258.
- [19] Y. OISHI and W.D. KINGERY,
J. Chem. Phys., 33, (1960), 905.
- [20] L.H. ROVNER,
Ph. D. Thesis, Cornell. Univ., Ithaca, N.Y., (1966).
- [21] K.P.R. REDDY,
Ph. D. Thesis, Case Western. Reserve. Univ., Cleveland, Ohio,
(1979).
- [22] H. HASHIMOTO, M. HAMA, and S. SHIRASAKI,
J. Appl. Phys., 43, (1972), 4828.
- [23] S. SHIRASAKI and M. HAMA,
Chem. Phys. Letters, 20, (1973), 361.

- [24] D.R. Mc KENZIE, A.W. SEARCY, J.B. HOLT, and R.H. CONDIT,
J. Amer. Ceram. Soc., 54, (1971), 188.
- [25] J. NARAYAN and J. WASHBURN,
Acta. Met., 21, (1973), 533.
- [26] C.R.A. CATLOW, I.D. FAUX, and M.J. NORGETT,
J. Phys. C : Solid state Phys., 9, (1976), 419.
- [27] A.L. RUOFF,
J. Appl. Phys., 36, (1965), 2903.
- [28] D.W. READEY,
J. Amer. Ceram. Soc. 37, (1966), 2309.
- [29] D.W. READEY,
J. Amer. Ceram. Soc. 49, (1966), 366.
- [30] J.M. BLAKELY and C. LI,
Acta. Met. 14, (1966), 279.
- [31] R.S. GORDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 56, (1973), 147.
- [32] R.L. CUMMEROW,
J. Appl. Phys., 34, (1963), 1724.
- [33] M. HURM et B. ESCAIG,
J. Phys., 34, (1973), C9-347.
- [34] J. CRAMPON and B. ESCAIG,
à paraître dans J. Mat. Scien., (1983).
- [35] A.C.D. CHAKLADER and L.G. Mc KENZIE,
Bull. Americ. Ceram. Soc., 43, (1964), 892.
- [36] A.C.D. CHAKLADER,
Nature, 24, (1965), 392.

- [37] P.E.D. MORGAN and E. SCALA,
Proc. Intl. Conf. on Sintering and Related Phenomena, Notre
Dame, Indiana, June 1965, G.C. Kuczynski, ed., Gordon and
Breach, New York (1967), 861.
- [38] P. SCHERRER,
Göttingen. Nachr, 2, (1918), 98.
- [39] B.E. WARREN,
J. Appl. Phys., 12, (1941), 375.
- [40] F.W. JONES,
Proc. Roy. Soc., A 166, (1938), 16.
- [41] J.B. BILDE-SØRENSEN,
J. Amer. Ceram. Soc., 55, (12), (1972), 606.
- [42] C.O. HULSE and S.M. COPLEY,
Am. Ceram. Soc. Bull. 45, (1966), 530.
- [43] M. HURM,
Thèse d'Etat, Université de Lille I (1973).
- [44] J.L. CADOTZ, J. CASTAING, C. DOLIN, H. GERVAIS, R. PELISSIER,
Rev. Phys. Appl., 10, (1975), 247.
- [45] M.G. BLANCHIN, P. FAISANT,
Rev. Phys. Appl. 14, (1979), 619.
- [46] R. DUCLOS, J. CRAMPON,
(a) Mem. Scien. Rev. Met., , (1980), 151.
- [47] A. MOISES,
Chim. Actual, 78, (1974), 1541.
- [48] R. DUCLOS,
(a) Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Lille. (1974)
(b) Thèse d'Etat, Université de LILLE (1980)

- [49] J.P. POTRIER,
Plasticité à haute température des solides cristallins, Editions Eyrolles, Paris, (1976), 37.
- [50] T. SUGITA, J.A. PASK,
J. Amer. Ceram. Soc., 53, (1970), 609.
- [51] R. KOSSOWSKY, D.G. MILLER, E.S. DIAZ,
J. Mat. Scien., 10, (1975), 983.
- [52] S. DIN, P.S. NICHOLSON,
J. Mat. Scien., 10, (1975), 1375.
- [53] C. ZENER,
Elasticity and Unelasticity, University of Chicago Press, (1948), 3.
- [54] A.H. COTTRELL,
The Mechanical Properties of Matter, J. Wiley and Sons. Inc., (1964), 259.
- [55] J.M. BIRCH, P.J. KING and B. WILSHIRE,
J. Mat. Scien., 10, (1975), 175.
- [56] G.R. TERWILLIGER, H.K. BOWEN and R.S. GORDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 53, (1970), 241.
- [57] R.T. TREMPER, R.A. GIDDINGS, J.D. HODGE, and R.S. GORDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 57, (1974), 421.
- [58] R.M. CANNON, W.H. RHODES, and A.H. HEUER,
J. Amer. Ceram. Soc. 63, (1980), 46.
- [59] H. TAGAÏ and T. ZISNER,
J. Amer. Ceram. Soc., 51, (1968), 303.
- [60] T. ZISNER and H. TAGAÏ,
J. Amer. Ceram. Soc., 51, (1968), 310.

- [61] R.S. GORDON and G.R. TERWILLIGER,
J. Amer. Ceram. Soc., 55, (1972), 450.
- [62] D.W. JAMES and G.M. LEAK,
Phil. Mag., 12, (1965), 491.
- [63] J.D. HODGE, P.A. LESSING and R.S. GORDON,
J. Mat. Scien., 12, (1977), 1598.
- [64] D.M. SMYTH,
J. Electrochem. Soc., 121, (1974), 102 C.
- [65] D. TURNBULL,
J. Metals, 3 ; trans. A.I.M.E., 191, (1951), 661.
- [66] M. HILLERT,
Acta. Met., 13, (1965), 227.
- [67] W.D. KINGERY and B. FRANCOIS,
J. Amer. Ceram. Soc., 48, (1965), 546.
- [68] R.M. SPRIGGS, L.A. BRISSETTE, and T. VASILOS,
J. Amer. Ceram. Soc., 47, (1964), 417.
- [69] W.R. CANNON and O.D. SHERBY,
J. Amer. Ceram. Soc., 60, (1977), 44.
- [70] J.H. HENSLER and G.V. CULLEN,
J. Amer. Ceram. Soc., 50, (1967), 584.
- [71] A.G. CROUCH,
J. Amer. Ceram. Soc., 55, (1972), 558.
- [72] S.E. BOLD and G.W. GROVES,
J. Mat. Scien., 13, (1978), 611.
- [73] A.G. EVANS, J.R. RICE, and J.P. HIRTH,
J. Amer. Ceram. Soc., 63, (1980), 368.

- [74] R.W. RICE,
In Ultrafine Grain Ceramics, Edited by J.J. Burke, Syracuse
University Press, Syracuse, New York, (1970), 203.
- [75] G.K. WALKER and H.E. EVANS,
Metals Sci. J., 4, (1970), 210.
- [76] A. GITTINS,
Acta. Metall., 16, (1968), 517.
- [77] W.B. BEERE and G.W. GREENWOOD,
Metals. Sci. J., 5, (1971), 107.
- [78] R.A. STEVENS and P.E.T. FLEWITT,
Acta. Metall., 27, (1979), 67.
- [79] J.R. SPINGARN and W.D. NIX,
Acta. Metall., 26, (1978), 1389.
- [80] T.J. CHUANG,
Ph. D. Thesis, Brown University, Division of Engineering,
(1975).
- [81] T.J. CHUANG, K.L. KAGAWA, J.R. RICE and L.B. STILLS,
Acta Metall., 27, (1979), 265.
- [82] B. FRANCOIS and W.D. KINGERY,
in Sintering and Related Phenomena, Edited by G.C. Kuczynski,
Gordon and Breach, New York, (1967), 499.
- [83] T.J. CHUANG and J.R. RICE,
Acta Metall., 21, (1973), 1625.
- [84] R.L. COBLE and W.D. KINGERY,
J. Amer. Ceram. Soc., 39, (1956), 377.

- [85] J.F. WYGANT,
J. Amer. Ceram. Soc., 34, (1951), 374.
- [86] R.M. SPRIGGS and T. VASILOS,
J. Amer. Ceram. Soc., 47, (1964), 47.
- [87] J.D. Mc CLELLAND,
J. Amer. Ceram. Soc., 44, (1961), 526.
- [88] T. ZISNER and H. TAGAI,
J. Amer. Ceram. Soc., 50, (1967), 489.
- [89] T.G. LANGDON,
J. Amer. Ceram. Soc., 55, (1972), 630.
- [90] M.R. NOTIS,
In Deformation of Ceramic Materials, Edited by R.C. Bradt and
R.E. Tressler, Plenum, New York, (1975), 1.
- [91] C.O. HULSE, S.M. COPLEY and J.A. PASK,
J. Amer. Ceram. Soc., 46, (1963), 317.
- [92] S.M. COPLEY and J.A. PASK,
J. Amer. Ceram. Soc., 48, (1965), 139.
- [93] C.O. HULSE and J.A. PASK,
J. Amer. Ceram. Soc., 43, (1960), 373.
- [94] G.W. GROVES and A. KELLY,
Phil. Mag., 89, (1963), 877.
- [95] R. VON MISES,
Z. Angew. Math. Mech., 3, (1928), 161.
- [96] C.M. KAPADIA and M.H. LEIPOLD,
J. Amer. Ceram. Soc., 57, (1974), 41.

- [97] R.J. BROOK,
In "Treatise on Materials Science and Technology 9".
F.F.Y. Wang, Academic Press, New-York, (1976), 331.
- [98] R.L. COBLE,
J. Appl. Phys., 32, (1961), 793.
- [99] M.F. LYONS, D.H. COPLIN and B. WEIDENBAUM,
General Electric Co, San José, Calif,
Report N° GEAP 4411, Contract N° AT (04-3) 189, EURATEC 1003,
(1963), 53.
- [100] N.A.L. MANSOUR and J. WHITE,
Powder Met, 12, (1963), 108.
- [101] A.U. DANIELS, Jr, R.C. LOWRIE, Jr, R.L. GIBBY and I.B. CUTLER,
J. Amer. Ceram. Soc., 45, (1962), 282.
- [102] T.K. GUPTA,
J. Mater. Sci., 6, (1971), 25.
- [103] W. BEERE,
J. Mater. Sci., 10, (1975), 1434.
- [104] J.E. BURKE and D. TURNBULL,
In "Progress in Metal Physics" edited by B. Chalmers, Inter-
science Publishers, New-York, (1952), 220.
- [105] T. VASILOS, J.B. MITCHELL and R.M. SPRIGGS,
J. Amer. Ceram. Soc., 47, (1964), 606.
- [106] C. DOKKO,
Ph. D. Thesis, Berkeley, Univ. Calif., (1975).
- [107] M.F. ASHBY,
Acta Met., 20, (1972), 887.



- [108] T.G. LANGDON and F.A. MOHAMED,
Mater. Sci. Eng. 32, (1978), 103.
- [109] T.G. LANGDON and F.A. MOHAMED,
J. Mater. Sci., 13, (1978), 473.
- [110] J. CRAMPON and B. ESCAIG,
J. Mater. Sci., 13, (1978), 2619.
- [111] T.G. LANGDON and J.A PASK,
J. Amer. Ceram., 54, (1971), 240.
- [112] D.J. DINGLEY,
Proc. 3rd Ann. Scan. Elec. Micro. Symp., (1970), 329.
- [113] T.E. CHUNG and T.J. DAVIES,
J. Nucl. Mater., 79, (1979), 143.
- [114] T.E. CHUNG and T.J. DAVIES,
Acta. Metall., 27, (1979), 627.
- [115] W.S. ROTHWELL and A.S. NEIMAN
J. Appl. Phys. 36, (1963), 2309.
- [116] T.G. LANGDON and J.A PASK,
Acta. Met. 18, (1970), 505.
- [117] J.H. HENSLER and G.V. CULLEN
J. Amer. Ceram. Soc., 51, (1968), 557.
- [118] E. YASUDA, M. OOTSUKA, S. KIMURA and H. TAGAI,
Bull. Tokyo. Inst. Techn., 108, (1972), 113.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE 1, dans le Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (L.A. C.N.R.S. 234).

Après m'avoir confié ce travail de thèse, Monsieur le Professeur ESCAIG en a suivi la progression avec un intérêt constant. Je tiens à lui témoigner ma profonde et sincère gratitude pour m'avoir permis de mener à bien cette étude en me faisant bénéficier de ses conseils éclairés.

Messieurs les Professeurs MOCELLIN et PHILIBERT ont bien voulu juger ce travail. Je suis très sensible à l'honneur qu'ils me font, et je les prie de bien vouloir agréer l'expression de ma sincère considération.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur CHERMANT, Maître de Recherche au C.N.R.S., et à Messieurs les Professeurs DOUKHAN et GOBIN qui me font l'honneur de bien vouloir accepter d'être membres du jury.

Lors de cette étude, j'ai bénéficié du soutien et de l'expérience du Professeur CHAKLADER dans le domaine de l'élaboration des céramiques. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour cette fructueuse collaboration.

Ma reconnaissance est acquise à tous les membres du laboratoire et en particulier à mon ami R. DUCLOS dont la collaboration efficace m'a été des plus précieuses.

Le personnel spécialisé de l'U.E.R. de Physique Fondamentale peut être assuré de ma gratitude pour le concours matériel qu'il m'a apporté de manière directe ou indirecte lors de la réalisation de ce travail.

Je remercie enfin, Madame DORIBREUX qui s'est chargée avec goût et compétence de la dactylographie du manuscrit, Monsieur RAFFAUD pour la clarté de ses graphes, et l'équipe de l'imprimerie pour la qualité de l'impression du présent mémoire.



RESUME

La déformation plastique de polycristaux de MgO de taille de grain d_g comprise entre 0,1 et 1 μm a été étudiée au moyen d'essais de compression en fluage, puis à vitesse de déformation imposée. Les essais tout d'abord limités aux faibles déformations ont permis d'établir une loi constitutive de fluage :

$$\dot{\epsilon} = \frac{A\sigma \exp \frac{-3,9\text{eV}}{kT}}{d_g^{2,8}}$$

dans le domaine de température $700^\circ \leq T \leq 1050^\circ\text{C}$, et de contrainte $50 \text{ MPa} \leq \sigma \leq 160 \text{ MPa}$.

Cette équation caractérisée par un exposant de contrainte égal à l'unité et par une dépendance de la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}$ avec la contrainte proche de 3 suggère un mécanisme de fluage basé sur la diffusion de matière intergranulaire.

L'absence de dislocations dans les grains, constatée lors de l'examen systématique en microscopie électronique en transmission de la microstructure des échantillons déformés, montre le peu d'influence des mécanismes intracristallins mettant en jeu le mouvement des dislocations.

Les mécanismes atomistiques possibles de transfert de masse sont examinés en fonction des impuretés cationiques mono et trivalentes fréquemment rencontrées dans MgO : diffusion intrinsèque / extrinsèque des lacunes isolées, diffusion des paires neutres de lacunes, diffusion intra / intergranulaire. Dans notre cristal sensiblement dopé en Fe^{3+} , c'est la diffusion intergranulaire des paires neutres qui contrôlerait la cinétique du fluage.

L'analyse de la répartition des contraintes normales aux joints au cours de l'écoulement de diffusion est proposée comme moyen d'approche pour expliquer le comportement de la phase poreuse résiduelle au cours de l'écoulement de diffusion.

Après des déformations très importantes la déformation des grains n'est pas complètement affine à celle de l'éprouvette ; les grains maintiennent une forme quasi-équiaxe. Cette observation suggère qu'un mécanisme d'intercalation des grains se produit dans ces échantillons à grains très fins. Le réarrangement de la phase poreuse qui est observé parallèlement à cette intercalation, est discuté finalement à la lumière du modèle de superplasticité structurale proposé par Ashby et Verrall pour décrire ce mode de déformation.

**MOTS CLEFS : MAGNESIE - OXYDE - DIFFUSION - POLYCRISTAL -
FLUAGE DIFFUSION - GLISSEMENT JOINT - SUPERPLASTICITE**