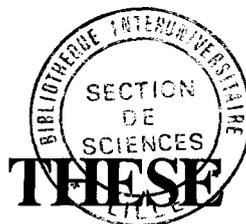


N° D'ORDRE : 428



50376

1988

227

50376

1988

227

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE FLANDRES ARTOIS**

U.F.R. DE PHYSIQUE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR INGENIEUR

Spécialité "Science des Matériaux"

par

Norosoa Saholy

RAKOTOHARISOA RASOLDIER

**ETUDE MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE
DU FLUAGE PAR COMPRESSION A HAUTE TEMPERATURE
DU NITRURE DE SILICIUM FRITTE SANS CHARGE**

Soutenu le 30 Novembre 1988 devant la Commission d'Examen

Président : Monsieur J.F. BAUMARD, Professeur à l' E.N.S.C.I., Limoges

Rapporteur : Monsieur J. CRAMPON, Maître de Conférences à l'U.S.T.L.F.A.

Membres : Monsieur B. ESCAIG, Professeur à l'U.S.T.L.F.A.
Monsieur J.P. TORRE, Directeur Scientifique, C.T.D. Pechiney
Monsieur P. EVENO, Chargé de Recherches CNRS. Meudon.

Ce travail a été effectué à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois dans le Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide associé au C.N.R.S. (LA 234). Sa réalisation a été soutenue par la Société Desmarquest que je remercie infiniment.

Je tiens à témoigner ma profonde gratitude à J. CRAMPON pour la formation que j'ai pu acquérir à ses côtés : par ses conseils et suggestions, il m'a fait profiter pleinement de ses connaissances théoriques et pratiques qui m'ont permis de mener à bien cette étude.

Je remercie J.F. BAUMARD, Professeur à l'E.N.S.C.I. qui me fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse. Mes remerciements vont également à B. ESCAIG, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille 1, J.P. TORRE, Directeur Scientifique Pechiney, P. EVENO, Chargé de Recherches C.N.R.S. à Bellevue, qui ont bien voulu accepter d'être membres du Jury.

J'adresse également mes remerciements à P. FRANCOIS et C. RINGEVAL pour leur participation technique, notamment, pour la réalisation du four en atmosphère contrôlée, ainsi qu'à R. DUCLOS pour les conseils qu'il m'a prodigués pour l'utilisation et les réparations du four en atmosphère oxydante.

Je ne saurais oublier le Laboratoire de Métallurgie de Lille 1 et le Laboratoire de Physique des Matériaux de Bellevue pour leur collaboration efficace dans la réalisation, respectivement des analyses par diffraction des R.X. et analyse ionique.

Je désire enfin exprimer toute ma reconnaissance à B. DUPONT qui s'est chargée avec goût et compétence de la dactylographie de ce mémoire, à Monsieur RAFFAUD pour l'exécution des figures et à l'équipe de l'imprimerie pour le tirage de cet ouvrage.

Sommaire

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 : MATERIAUX.....	5
I - Généralités sur le frittage	9
I-1. Condition de frittabilité des composés céramiques.....	9
I-2. Les matériaux issus des différentes techniques de frittage.....	10
I-2.1. R.B.S.N.	
I-2.2. H.P.S.N.	
I-2.3. S.S.N.	
II - Frittage en phase liquide	13
III - Les ajouts de frittage.	14
IV - Mécanismes de base du frittage de Si_3N_4 en phase liquide	15
IV-1. Frittage en présence de MgO	15
IV-2. Frittage en présence de Y_2O_3	15
IV-3. Frittage en présence de Al_2O_3 et d' AlN	15
V - Elaboration des matériaux étudiés.....	17
V-1. Frittage en présence de MgAl_2O_4	17
V-2. Frittage en présence de Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN	19
V-3. Atmosphère de frittage.....	20
Conclusion.....	20
CHAPITRE 2 : MECANISMES DE DEFORMATION	21
I - Fluage diffusion des polycristaux à grains fins	24
I-1. Modèle de Nabarro-Herring.....	24
I-2. Modèle de Coble	24
I-3. Glissement aux joints de grains.....	25
I-3.1. Compatibilité de la déformation	25
I-3.2. Intercalation de grains	26
II - Fluage - diffusion par dissolution - diffusion - précipitation	27
III - Mécanisme de déformation viscoélastique	29
IV - Fluage rupture.....	30

IV-1. Processus de formation des fissures.....	31
IV-1.1. Initiation à la cavitation	31
IV-1.2. Croissance des cavités et microfissuration.....	32
IV-2. Vitesse de fluage associée à la cavitation.....	32
IV-2.1. Matériaux à phase vitreuse continue	32
IV-2.2. Matériaux à phase vitreuse isolée	33
Conclusion.....	34
CHAPITRE 3 : PROCEDURE EXPERIMENTALE.....	37
I - Caractéristiques des matériaux étudiés	40
II - Préparation des échantillons pour les observations microstructurales	42
II-1. Préparation des lames minces pour observation du M.E.T.....	42
II-1.1. Prémincissement mécanique.....	43
II-1.2. Amincissement final par bombardement ionique	44
II-2. Préparation des échantillons pour observation du M.E.B.....	44
II-3. Préparation des échantillons pour observation au M.O.....	45
III - Préparation des échantillons pour les analyses	45
III-1. Analyse des phases cristallines par diffraction des R.X.....	45
III-2. Analyse ionique.....	46
IV - Appareillage de déformation à haute température	48
IV-1. Machine de fluage sous air	48
IV-1.1. Dispositif d'application de la charge.....	49
IV-1.2. Four	52
IV-2. Machine de fluage sous argon	52
IV-2.1. Dispositif d'application de la charge	52
IV-2.2. Système de mesure de la déformation	53
IV-2.3. Régulation et mesure de la température.....	53
IV-2.4. Système de maintien de l'étanchéité du four	53

CHAPITRE 4 : ETUDE MECANIQUE	57
I - Exploitation des courbes de fluage	60
I-1. Dépouillement des courbes $\Delta l(t)$	60
I-2. Détermination des paramètres du fluage	61
I-2.1. Détermination de l'exposant de contrainte n	61
I-2.2. Détermination de l'enthalpie d'activation ΔH	62
I-3. Allure typique des courbes de fluage	63
I-3.1. Détermination de la vitesse de fluage	63
I-3.2. Contribution viscoélastique au fluage	64
II - Etude du fluage du matériau fritté en présence de $MgAl_2O_4$	66
II-1. Présentation des courbes de fluage	67
II-2. Exposants de contrainte	68
II-3. Enthalpie d'activation	71
Conclusion	72
III - Etude du fluage des variétés frittées en présence de Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN	73
III-1. Variété mise en forme par pressage	73
III-1.1. Déformation sous air	73
III-1.1.1. Description des courbes de fluage	73
III-1.1.2. Paramètres du fluage	77
III-1.2. Déformation sous argon	78
III-1.3. Conclusion	81
III-2. Variété mise en forme par coulage	81
III-2.1. Description des courbes de fluage et détermination des paramètres	85
III-2.2. Effets du recuit à $1340^\circ C$	85
III-2.3. Comparaison avec la variété frittée sans AlN	87
III-2.4. Conclusion	87
Conclusion sur l'étude du fluage des matériaux contenant Y_2O_3	89
CHAPITRE 5 : ETUDE MICROSTRUCTURALE	91
I - Microstructure des matériaux brut de frittage	94
I.1. Variété A frittée en présence de $MgAl_2O_4$	94
I-2. Variétés B et C frittées en présence de Y_2O_3 , AlN et Al_2O_3	94

II - Cristallisation de la phase intergranulaire dans B et C.....	97
II-1. Identification de la phase cristalline secondaire	97
II-2. Evolution de la microstructure	101
II-3. Phénomènes accompagnant la cristallisation	105
III - Répercussion de la déformation sur la microstructure.....	106
III-1. Glissement aux joints de grains et contrastes de viscoélasticité.....	106
III-2. Cavitation.....	109
CHAPITRE 6 : ETUDE DE L'OXYDATION.....	115
I - Oxydation de la variété frittée en présence de $MgAl_2O_4$	118
I-1. Oxydation en surface.....	119
I-1.1. Examen morphologique	119
I-1.2. Identification des phases cristallines	121
I-2. Oxydation à coeur	122
I-2.1. Observation au M.O.	122
I-2.2. Profils de concentration	123
I-2.3. Mécanisme d'oxydation	124
Conclusion.....	127
II - Oxydation de la variété frittée en présence de Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN	129
II-1. Oxydation en surface.....	129
II-1.1. Examen morphologique	129
II-1.1.1. Surface essentiellement vitreuse.....	129
II-1.1.2. Surface semi-cristalline.....	130
II-1.2. Identification des phases cristallines	132
II-2. Oxydation à coeur	134
II-2.1. Profil de concentration	134
II-2.2. Interprétation de l'évolution de la couche d'oxyde en surface	136
II-2.3. Répartition des impuretés cationiques	138
Conclusion.....	140

CHAPITRE 7 : DISCUSSION	141
I - Déformation viscoélastique	144
I-1. Effet de l'ajout de frittage	144
I-2. Effet de la température	145
I-3. Effet de l'évolution et de la microstructure	145
II - Déformation stationnaire	147
II-1. Mécanisme de déformation commun aux deux types de matériaux	147
II-2. Mécanisme de déformation de la nuance "A" (Ajout $MgAl_2O_4$)	148
II-3. Mécanisme de déformation des nuances "B", "C" et "D" (Y_2O_3)	152
III - Déformation cavitationnelle.....	156
III-1. Répartition de la phase vitreuse	156
III-2. Mécanisme de fluage cavitationnel.....	157
III-3. Différence de résistance en fluage entre toutes les nuances étudiées	159
III-3.1. Effet du type d'ajout de frittage	159
III-3.2. Effet de la composition des ajouts de frittage à base de Y_2O_3	160
III-3.2.1. Analyse des rapports Y_2O_3/Al_2O_3 et $[N/O]_T/[N/O]_Z$	160
III-3.2.2. Interprétation de la différence de résistance en fluage entre les matériaux "B" et "C"/"D"	161
 <i>CONCLUSION</i>	 165
 ANNEXES	
Annexe I : Structure cristalline du Si_3N_4	171
Annexe II : Emplacement des matériaux étudiés dans leur diagramme ternaire correspon- dant et calcul du taux de substitution de $Si_3N_4\beta$	177
Annexe III : Courbes de vitesse de fluage.....	185
Annexe IV : Spectre de diffraction des R.X.	195
 BIBLIOGRAPHIE	 209
 RESUME	 217

INTRODUCTION

PROPOSITION

Introduction

Après avoir été longtemps relégués à la fabrication d'objets d'applications courantes, de faible résistance mécanique, et ne nécessitant que des matières premières naturelles, les matériaux céramiques appartiennent aujourd'hui au domaine de la haute technologie. En effet, l'élaboration et la mise au point de nouveaux matériaux céramiques à haute valeur ajoutée ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années.

Les multiples avantages, plus particulièrement, pouvoir d'isolation thermique, résistance à la corrosion et légèreté qu'offrent les céramiques ont conduit les constructeurs de véhicules à la réalisation de moteurs adiabatiques plus puissants et plus rentables que les moteurs traditionnels. Dans l'espoir de substituer un jour à chaque pièce métallique du moteur son équivalent en céramique, les chercheurs s'intéressent actuellement au nitrure de silicium pour fabriquer des rotors de turbo-compresseurs et des revêtements de chambre de combustion. Cependant, un problème se présente pour la réalisation de pièces de forme complexe en nitrure de silicium puisque leur densification nécessite la présence d'ajouts à base d'oxyde métallique. Cela peut porter préjudice aux bonnes propriétés thermo-mécaniques du nitrure de silicium.

Les recherches menées sur ce matériau sont donc destinées plus ou moins directement à mettre au point les techniques de son élaboration et à déterminer la composition de l'ajout de frittage pour l'obtention de pièces de forme complexe et de bonne résistance mécanique.

Dans le cadre d'un contrat accordé par le Ministère de la Recherche et de la Technologie, nous nous proposons dans ce travail de caractériser le comportement en fluage par compression à haute température du nitrure de silicium élaboré par le Laboratoire des Céramiques Techniques Desmarquest (C.T.D).

Outre la détermination des conditions limites d'utilisation de nuances typiques de matériaux Si_3N_4 , nous identifions les mécanismes microscopiques qui gouvernent leur déformation.

Le mode d'élaboration du matériau influe sur sa composition et sa microstructure et ces dernières sont responsables de ses propriétés thermo-mécaniques. Nous abordons alors dans un premier chapitre de ce mémoire, les procédés de densification du nitrure de silicium, notamment celui du nitrure de silicium fritté sans charge.

Dans le second chapitre, les principaux modèles de fluage diffusion existant et surtout ceux adaptés aux microstructures à phase vitreuse résiduelle sont rappelés. Nous terminons ce chapitre par le mécanisme de rupture dans ce type de microstructure.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les caractéristiques des matériaux à étudier et les techniques expérimentales mises en oeuvre dans cette étude : préparations pour observations microscopiques et analyses, machines de déformation.

Le quatrième chapitre concerne l'étude mécanique du fluage. Nous déduisons des résultats obtenus, les limites et conditions d'utilisation des matériaux étudiés.

Ensuite, une description de la microstructure de déformation dans le cinquième chapitre nous renseignera sur la façon dont s'est accommodée la déformation macroscopique à l'échelle du grain.

Dans la mesure où l'utilisation envisagée de ces pièces est en atmosphère oxydante, nous consacrons le sixième chapitre à une étude qualitative de l'oxydation pour en déduire l'influence de ce phénomène sur la déformation plastique à haute température des matériaux étudiés.

A la lumière des résultats mécaniques du fluage, des observations microstructurales et de la connaissance du phénomène d'oxydation, nous discutons enfin dans le dernier chapitre des mécanismes microscopiques responsables de la déformation lors du fluage par compression.

CHAPITRE 1

MATERIAUX

Ce chapitre est consacré aux différentes méthodes de fabrication du nitrure de silicium et plus particulièrement à celle du S.S.N (nitrure de silicium fritté sans charge). En effet, la composition et la structure du matériau Si_3N_4 , qui découlent de son mode d'élaboration sont responsables de ses propriétés mécaniques à haute température.

Nous présentons d'abord les conditions générales de frittabilité d'une céramique et les différents types de nitrure de silicium obtenus selon les techniques du frittage.

Nous rappellerons par la suite chacun des processus mis en jeu lors de la densification en phase liquide et nous indiquerons les types d'ajouts utilisés dans ce but.

Nous examinerons le rôle de MgO et de Y_2O_3 dans le mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation et celui de Al_2O_3 et AlN dans la formation du composé de substitution SiAlON .

Nous pourrons ainsi discuter finalement de l'élaboration de notre matériau : des ajouts retenus (MgAl_2O_4 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN) et de l'atmosphère de frittage.

I - GENERALITES SUR LE FRITTAGE

Le nitrure de silicium n'est pas un composé spontanément frittible puisqu'il ne respecte pas la condition thermodynamique de frittabilité. Ce problème a pu être résolu de différentes manières et a permis l'obtention de différentes variétés de nitrure de silicium suivant les solutions apportées pour permettre la densification.

I-1. CONDITION DE FRITTABILITE DES COMPOSES CERAMIQUES

Le frittage est un processus que subit à haute température un aggloméré de poudre précompacté dans le but de prendre une configuration de plus basse énergie : la coalescence des particules. Une barrière d'énergie élevée doit être vaincue pour changer la forme des particules par mouvement des atomes à une température inférieure à la température de fusion de l'ensemble. Il s'agit en fait d'une transformation capillaire qui correspond à l'élimination des interfaces solide - vapeur (pore) au profit de la création des interfaces solide - solide (joint de grains).

La condition nécessaire de frittage se traduit par l'évolution du système dans le sens d'une réduction de son enthalpie libre ΔG [1]. Son expression, en l'absence de changement d'état et de réaction chimique est la suivante : $\Delta G = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_j \Delta A_j$ où γ_{sv} et γ_j sont les énergies spécifiques de la surface des pores et des joints de grains, A_{sv} et A_j leurs aires respectives. L'inégalité $\Delta G < 0$ dépend du rapport γ_{sv} / γ_j et elle est réalisée pour les oxydes ioniques tels que (MgO, ZrO₂, Al₂O₃...) et non pour les composés à caractère covalent tels que Si₃N₄ et SiC. Dans le tableau 1-1 figurent les différences d'électronégativité des éléments constitutifs de quelques composés ainsi que leur caractère ionique [2].

Les matériaux céramiques à liaison covalente tels que Si₃N₄ et SiC se prêtent plus difficilement au frittage que ceux à caractère ionique (MgO, Al₂O₃...) plusieurs techniques d'activation du frittage de Si₃N₄ ont été créées afin de vaincre la barrière d'énergie qui empêche le mouvement des atomes. Les matériaux obtenus par ces techniques ont reçu le nom de leur procédé de densification. Nous allons dans un premier temps les présenter puis en donner les caractéristiques par la suite.

	Lif	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Si ₃ N ₄	SiC	Si
Différence d'électro-négativité	3,0	2,3	2,0	1,7	1,2	0,7	0
fraction ionique	0,89	0,73	0,63	0,51	0,30	0,11	0
fraction covalente	0,11	0,27	0,37	0,49	0,70	0,89	1,00

Tableau 1-1 : Nature des liaisons atomiques pour quelques composés [2].

I-2. LES MATERIAUX ISSUS DES DIFFERENTES TECHNIQUES DE FRITTAGE DU Si₃N₄.

I-2.1. Le R.B.S.N. (Reacted Bonded Silicon Nitride)

Ce matériau est obtenu par nitruration d'une poudre compactée de silicium sous atmosphère d'azote dans une plage de température allant de 1100 à 1400°C. La réaction mise en jeu durant le frittage, $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + E_c$, modifie l'enthalpie libre du système par adjonction d'un terme d'énergie chimique E_c . Cette enthalpie libre devient alors : $\Delta G = \gamma_{sv} \Delta A_{sv} + \gamma_j \Delta A_j - E_c$. Le matériau ainsi obtenu a une porosité supérieure à 10 %. Cette porosité, nécessaire pour pouvoir nitrurer le coeur de la pièce affaiblit ses propriétés mécaniques et sa résistance à l'oxydation. D'autre part, l'apport d'azote dans le matériau annule presque son retrait au frittage. On peut donc fabriquer des pièces de formes complexes par cette technique.

I-2.2. Le H.P.S.N. (Hot Pressed Silicon Nitride)

Il est obtenu par pressage à chaud (10 MPa à 1700°C) en présence d'ajouts tensioactifs (MgO, Y₂O₃, CaO, Ce₂O...) du nitrure de silicium. Par ce procédé le changement de termes γ_{sv} et γ_j , ainsi que l'apport d'une énergie

mécanique E_m modifient le bilan énergétique du système de la surface des grains en contact avec le liquide issu des ajouts et A_{s1} l'aire de cette surface.

La densité du H.P.S.N. est proche de la densité théorique et sa résistance mécanique est très élevée. Mais l'utilisation d'une pression uniaxiale limite la forme de la pièce frittée à des géométries simples. Comme l'obtention d'une forme complexe nécessite un usinage au diamant, le prix de revient de cette technique en limite l'utilisation. On a alors eu recours au procédé suivant pour palier cet inconvénient.

I-2.3. Le S.S.N. (Sintered Silicon Nitride)

Ce mode de frittage a été développé pour obtenir un matériau cumulant à la fois les libertés de forme du R.B.S.N. et les bonnes propriétés mécaniques du H.P.S.N. Cette variété de Si_3N_4 provient du frittage de poudre ultrafine ($12 \text{ m}^2/\text{g}$) moyennant l'ajout d'agents tensioactifs mais en plus grande quantité que pour le H.P.S.N. Ces ajouts sont des oxydes métalliques qui forment un eutectique avec la silice toujours présente à la surface des grains de $Si_3N_4\alpha$, à une température inférieure à la température du palier de frittage.

Comme l'étude du comportement en fluage à haute température de cette variété fait l'objet de ce travail, sa méthode d'élaboration sera détaillée par la suite.

Le tableau 1-2. présente les propriétés caractérisées sur les trois types de Si_3N_4 produits par C.T.D. Celles du S.S.N., proviennent de la caractérisation de l'un des matériaux concernés par la présente étude dans laquelle la température maximale d'emploi est la propriété que nous avons à déterminer.

Remarquons que la densité théorique est la densité du matériau dépourvu de porosité. Nous avons calculé celle du S.S.N. à partir de la densité du cristal parfait $Si_3N_4 \beta$ ($3,196 \text{ g/cm}^3$) [3] et celle des différents additifs : 5 % Y_2O_3 ($5,01 \text{ g/cm}^3$) [4], 2,5 % Al_2O_3 ($3,97 \text{ g/cm}^3$) [5], 2,5 % AlN ($3,26 \text{ g/cm}^3$) [5]. La valeur trouvée $3,278 \text{ g/cm}^3$ est une approximation puisqu'elle ne tient pas compte du fait que les ajouts de frittage forment une phase vitreuse aux joints de grains.

PROPRIETES		R.B.S.N.	H.P.S.N.	S.S.N.
PHYSIQUES	Densité théorique	3,19	3,25	3,28
	Densité apparente	2,5	3,20	3,20
	Porosité ouverte (%)	17 à 20	0	0,2
	Température maximale d'emploi (°C)	1500	1300	
MECANIQUES	Dureté (Vickers)	1700	2700	1928
	Résistance à l'écrasement (MPa) (à 20°C)	800	6000	
	Résistance à la flexion, (MPa) 20°C	150 à 200	800	863
	1200°C			533
	Résistance à la traction (MPa)	95	540	
	Module d'Young (GPa)	150	330	315
	KIC (Mpa \sqrt{m})	2,5	6	7,3 à 20°C 7,9 à 1000°C 6,4 à 1400°C
Coefficient de Poisson	0,26	0,26	0,27	
THERMIQUES	Dilatation linéaire ($10^{-6} (°C)^{-1}$)	2,9	3,1	1,3 à 500°C 4 à 1200°C
	Chaleur spécifique (J/kg/K)	700	800	791 à 20°C 1073 à 900°C
	Conductivité thermique (W/m/K)	18 à 20°C 20 à 1000°C	30 à 20°C 20 à 500°C 15 à 1000°C	18,6 à 20°C 12,2 à 600°C 11,1 à 800°C
	Résistance aux chocs thermiques	très bon	très bon	très bon
ELECTRIQUE	Résistivité électrique ($\Omega.m$)	10^{13} à 20°C 10^5 à 1000°C		

Tableau 1-2: Les propriétés des trois types de Si₃N₄

II - FRITTAGE EN PHASE LIQUIDE [6]

Le frittage en phase liquide comporte trois mécanismes essentiels dont l'ordre d'apparition dépend principalement de l'état de surface et de la forme des grains à fritter, ainsi que du liquide produit par les ajouts. Ces mécanismes, qui sont le réarrangement, la dissolution - diffusion - précipitation et la coalescence des grains interviennent avec plus ou moins d'importance et se chevauchent plus ou moins au cours des étapes de réarrangements primaire et secondaire.

Immédiatement après la formation de la phase liquide initiale et sous l'action des forces capillaires, les particules glissent les unes sur les autres, vers un arrangement de plus haut degré de compacité que celui correspondant à la compaction à froid.

Au cours de l'étape de réarrangement secondaire intervient la dissolution de matière dont la force motrice est la différence d'énergie spécifique de surface. Le solide se dissout aux points de contact des particules, diffuse à travers le liquide et précipite sur les surfaces de grands rayons de courbure.

La même force motrice conduit à la dissolution des particules les plus petites et à leur précipitation sur les plus grandes.

Le frittage de Si_3N_4 en phase liquide s'accompagne de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et de la croissance des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$. Ici, la force motrice de la croissance de grain est produite par la dissolution de $\text{Si}_3\text{N}_4 \alpha$ et la précipitation de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ de structure cristalline différente (Voir Annexe I). L'incohérence des réseaux β en croissance sur les réseaux α produit des tensions qui favorisent la croissance de β en lamelles suivant la direction préférentielle $\langle 0001 \rangle$ pour laquelle l'énergie superficielle est minimale [7].

Il apparaît donc clairement que le frittage sans charge de Si_3N_4 nécessite une sélection judicieuse des additifs pour assurer une quantité de liquide convenable pour promouvoir la densification.

III - LES AJOUTS DE FRITTAGE

Les ajouts de frittage incorporés en faible quantité (5 à 10 % en poids) dans la poudre de Si_3N_4 sont en général des oxydes métalliques tels que Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , ... A haute température, leur réaction avec la silice résiduelle toujours présente à la surface des grains de la poudre de Si_3N_4 α et avec les impuretés cationiques éventuelles de la poudre forme un eutectique qui constitue une seconde phase liquide.

Sur le tableau 1-3 figurent quelques températures, parmi les plus basses de formation de liquide initial à partir d'un oxyde et de la silice d'une part et à partir des trois constituants dont Si_3N_4 d'autre part [8]. Ce tableau montre un abaissement considérable du point de fusion (supérieur à 130°C) du système $\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$ en présence d'azote dans le cas de Al_2O_3 , MgO et Y_2O_3 , et il souligne le caractère plus réfractaire du système $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ par rapport au système $\text{MgO} - \text{SiO}_2$.

Additif M_xO_y	$\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$	$\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$	ΔT
CaO	1435	1435	0
MgO	1543	1390	153
Al_2O_3	1595	1470	135
Y_2O_3	1650	1480	170
ZrO_2	1640	1590	50

Tableau 1-3 : Température, en $^\circ\text{C}$, de formation des liquides pour différents ajouts de frittage [8]

La comparaison des cinétiques de la densification et de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ en fonction des additifs permet de mieux préciser leur rôle sur les mécanismes mis en jeu lors du frittage.

IV - MECANISMES DE BASE DU FRITTAGE DE Si_3N_4 EN PHASE LIQUIDE

IV-1. FRITTAGE EN PRESENCE DE MgO .

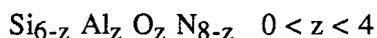
Hampshire et Jack [9] ont montré que la cinétique de densification en présence de MgO est contrôlée par la vitesse des réactions de dissolution et de précipitation sur les interfaces cristal-liquide des particules à partir de la phase liquide. L'oxyde de magnésium produit un grand volume de liquide de faible viscosité rendant l'étape de transport de matière par diffusion dans la phase liquide très facile. Le stade de réarrangement primaire produit à lui seul près de la moitié de la densification qui s'effectue donc plus rapidement que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$.

IV-2. FRITTAGE EN PRESENCE DE Y_2O_3 .

Contrairement à l'oxyde de magnésium, l'oxyde d'yttrium produit des silicates de haute viscosité à travers lesquels la diffusion de matière est très lente, c'est donc la vitesse du transport dans la phase liquide qui contrôle ici la cinétique du frittage. La vitesse de dissolution des particules α et de reprécipitation des particules β étant plus rapide que la vitesse de transport dans la phase liquide, on considère alors que la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ s'effectue plus rapidement que la densification qui nécessite un chemin de diffusion plus long.

IV-3. FRITTAGE EN PRESENCE DE Al_2O_3 et d' AlN .

L'identité des longueurs de liaison Al-O et Si-N (1,75 Å) [10] donc des tétraèdres AlO_4 et SiN_4 , rend possible la substitution simultanée des atomes de silicium par des atomes d'aluminium, et des atomes d'azote par des atomes d'oxygène dans Si_3N_4 . Cela peut être réalisé soit avec AlN , soit avec Al_2O_3 . Le rôle de l'alumine est un peu particulier puisque dans certaines conditions de composition des alliages $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ peuvent conduire à la formation d'un silicate vers 1600°C par une réaction initiale avec la silice résiduelle SiO_2 , puis à la dissolution de Si_3N_4 et à la précipitation d'une solution solide de substitution de formule générale :



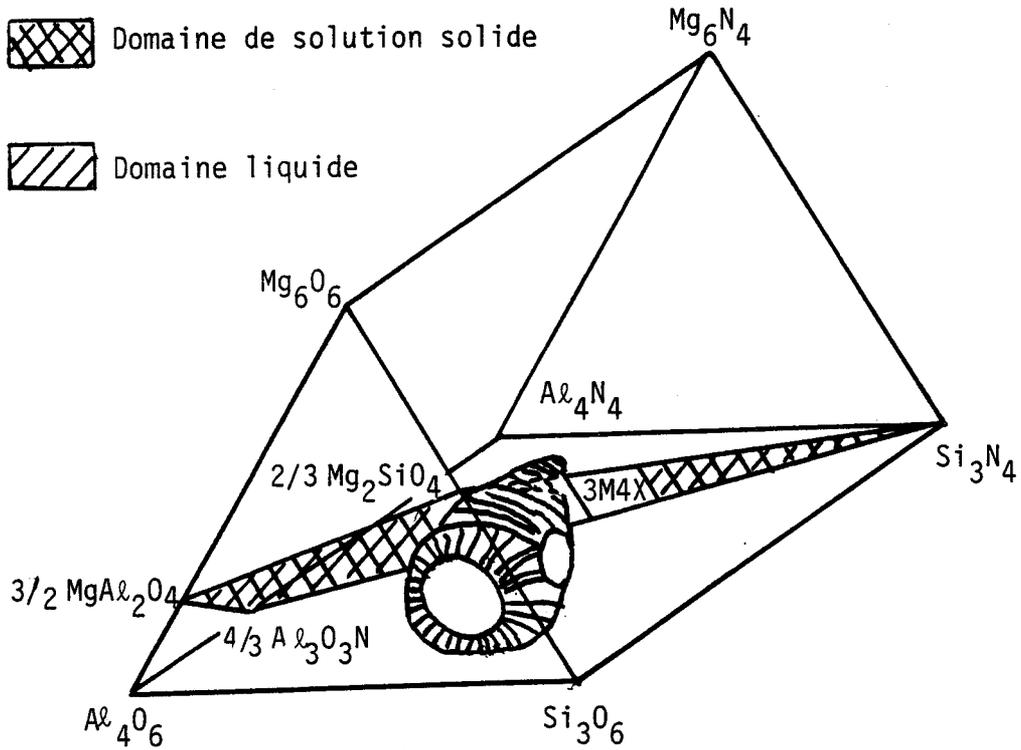


Figure 1-1a : diagramme de phase Mg-Al-Si-O-N illustrant le domaine de formation en liquide à 1700°C [8].

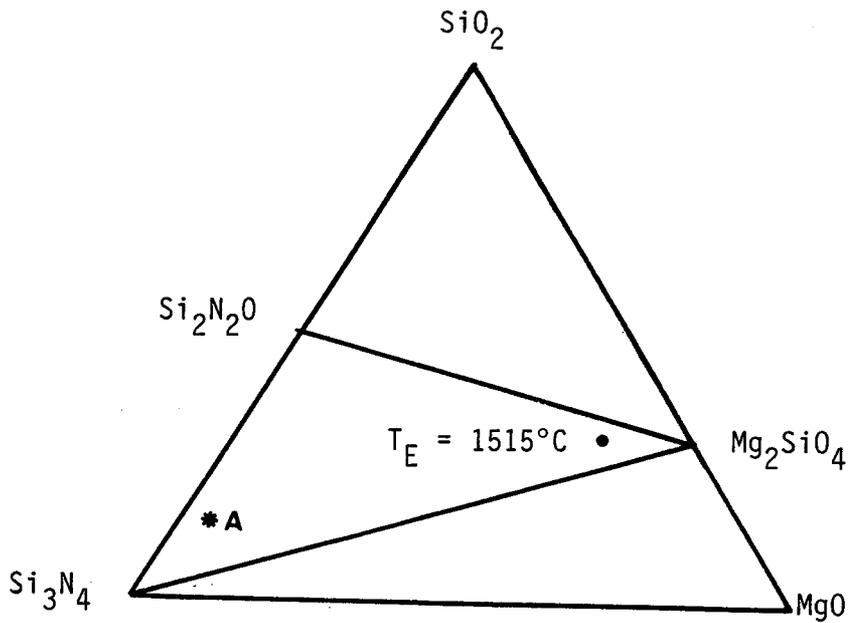


Figure 1-1b : diagramme de phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-SiO}_2$ illustrant l'eutectique ternaire du triangle $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4$ [12].

où il n'y a pas de lacune de substitution de silicium puisque chaque atome de silicium est remplacé par un atome d'aluminium. Le large domaine d'existence de la solution solide entre Al_2O_3 , AlN et Si_3N_4 dans le diagramme SiO_2 - Si_3N_4 - AlN - Al_2O_3 [10] justifie l'utilisation de ces deux types d'ajout.

Le caractère plus ionique de ces alliages comparé à celui de Si_3N_4 augmente encore plus leur aptitude au frittage.

V - ELABORATION DES MATERIAUX ETUDIES

V-1. FRITTAGE EN PRESENCE DE MgAl_2O_4

Le frittage d'une variété que nous appelons A, des matériaux à étudier s'est effectué en présence de MgAl_2O_4 qui permet de tirer parti des avantages respectifs de MgO et de Al_2O_3 . D'une part, on peut favoriser la diminution du taux de covalence de Si_3N_4 puisque la substitution directe de Si par Al et Mg est possible d'après l'existence d'une solution solide de Si_3N_4 avec MgAl_2O_4 [10]. D'autre part, on peut abaisser nettement la température de formation du liquide silicaté initial puisque le diagramme $\text{MgO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ [11] montre que les températures de fusion les plus basses 1345°C se trouvent pour des compositions voisines de celles de la cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Enfin la dissolution de la phase α Si_3N_4 peut s'effectuer dans un liquide oxynitride dont la composition occupe un domaine assez large à 1700°C dans le diagramme Mg-Al-Si-O-N (figure 1-1a) [8]. Aussi, les températures de frittage utilisées avoisinent 1700°C .

Dans le but de comparer nos résultats de fluage avec ceux de la littérature, nous avons fait l'hypothèse simplificatrice qu'après frittage, la majeure partie de l'aluminium se trouve en solution solide dans Si_3N_4 et que le magnésium se situe dans la phase intergranulaire. Dans ces conditions, la composition de notre matériau peut être regardée dans le plan du diagramme ternaire Si_3N_4 - MgO - SiO_2 . Elle se situe alors dans le triangle de compatibilité Si_3N_4 - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - Mg_2SiO_4 . La composition de l'eutectique ternaire de ce triangle est proche de Mg_2SiO_4 et elle correspond à :



dont la fusion se produit à 1515°C (figure 1-1b) [12].

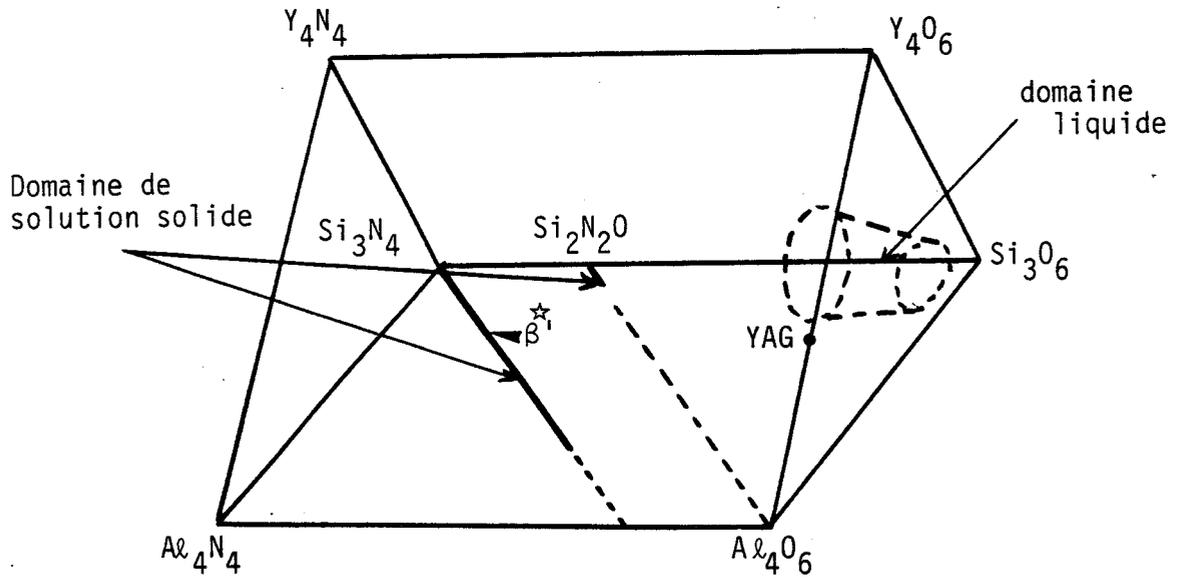


Figure 1-2a : diagramme de phase Y-Al-Si-O-N illustrant le domaine de formation du liquide [14]

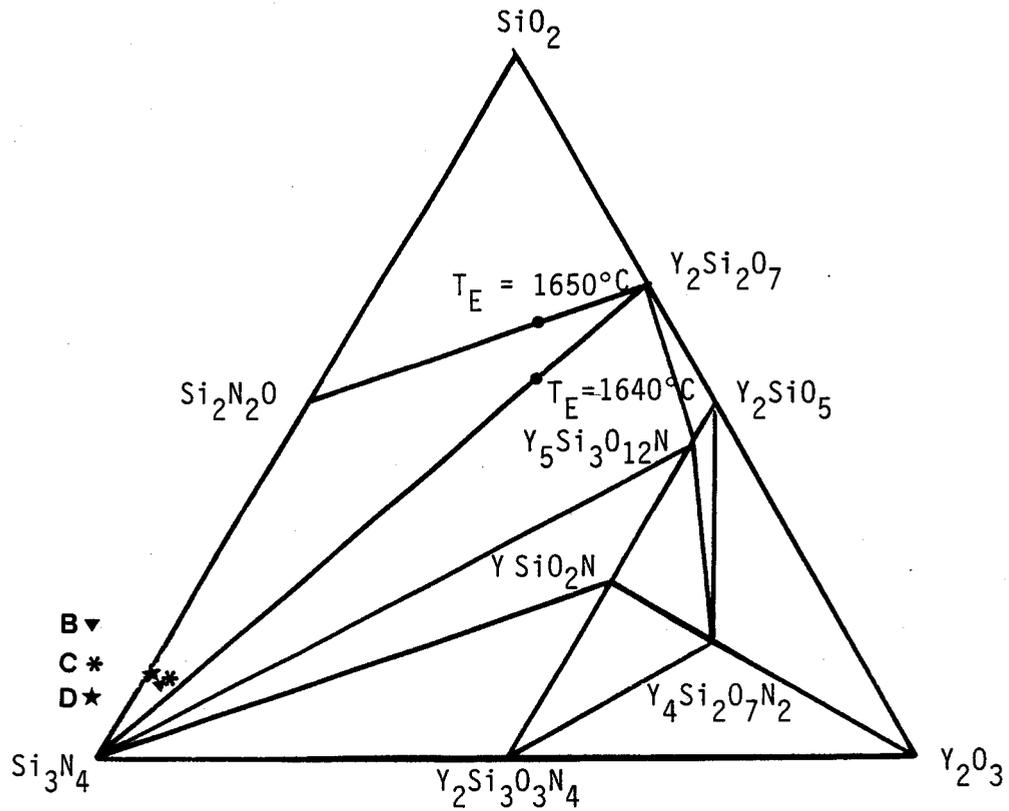


Figure 1-2b : diagramme de phase Si_3N_4 - Y_2O_3 - SiO_2 illustrant les eutectiques binaires des lignes Si_3N_4 - $Y_2Si_2O_7$ et Si_2ON_2 - $Y_2Si_2O_7$ [15, 16].

☆ $Si_3N_4\beta'$ est la dénomination de la structure cristalline du SiAlON obtenue par substitution (Si,Al) et (N,O) du $Si_3N_4\beta$ avec une légère distorsion du réseau.

V-2. FRITTAGE EN PRESENCE DE Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN

Le souci d'améliorer les propriétés mécaniques à chaud a conduit C.T.D. à élaborer des matériaux dont la phase vitreuse finale est plus visqueuse qu'avec MgO et présente une grande aptitude à la cristallisation lors des traitements thermiques de post-frittage. La composition $Y_2O_3-Al_2O_3-AlN$ joue parfaitement ce rôle mais la forte viscosité des silicates d'yttrium nécessite des températures de frittage élevées : entre $1750^\circ C$ et $1850^\circ C$ [13]. La présence de Al dans le système $Y-Al-Si-O-N$ élargit le domaine de formation du liquide oxynitride tel que le montre la figure 1-2a [14].

L'aluminium est apporté sous forme Al_2O_3 et AlN ce qui permet de faire varier le rapport O/N qui a une influence sur la composition de la phase vitreuse et sur la nature de la phase secondaire au cours du fluage [14].

Comme le minimum du liquidus entre $Y_2O_3-SiO_2$ se situe à environ $1600^\circ C$ pour la composition $Y_2O_3 \cdot 2 SiO_2$ [13], le stade de réarrangement s'effectue dans un liquide de composition initiale voisine de celle du dissilicate d'yttrium. Après traitement de post frittage ou lors du fluage il se produit une cristallisation de la phase vitreuse.

La projection de la composition de trois autres variétés de matériaux à étudier, que nous appelons B, C, et D sur le diagramme $Si_3N_4-Y_2Si_2O_7-SiO_2$ de la figure 1-2b [15, 16] est située dans le triangle $Si_3N_4-Y_2Si_2O_7-Si_2N_2O$. Les températures de fusion des eutectiques $1650^\circ C$ et $1640^\circ C$ situés respectivement sur les lignes $Si_2N_2O-Y_2Si_2O_7$ et $Si_3N_4-Y_2Si_2O_7$ sont relativement élevées [15]. D'autre part les compositions comprises dans ce système cumulent à la fois résistance à l'oxydation et bonnes propriétés mécaniques [17]. L'utilisation de ce diagramme nous permet de comparer les résultats de fluage avec ceux de la littérature.

Si la densification de nos matériaux a pu être réalisée en présence des ajouts de frittage à des températures comprises entre 1680 et $1850^\circ C$, c'est aussi parce que la décomposition du Si_3N_4 a pu être inhibée en frittant dans une atmosphère contrôlée.

V-3. ATMOSPHERE DE FRITTAGE

Deux phénomènes compétitifs prennent place durant le frittage : la densification par retrait et la décomposition thermique qui limite la densité finale. Le nitrure de silicium se décompose à 1900°C [3] mais des réactions avec les ajouts et les impuretés de la poudre peuvent provoquer une évaporation précoce de Si ou SiO₂. Les solutions apportées pour empêcher cette décomposition sont l'utilisation d'une pression d'azote (1 MPa) comme atmosphère de frittage et l'enlèvement des pièces à fritter dans un lit de poudre à base de Si₃N₄. Ce lit de poudre assure ainsi une protection passive en diminuant la diffusivité des espèces gazeuses et une protection active en se décomposant avant les pièces à fritter. Il génère en effet les mêmes espèces gazeuses que ces dernières (N₂, SiO₂...) et maintient ainsi une pression partielle qui retarde la décomposition des échantillons.

Conclusion

Le S.S.N. est un matériau qui bénéficie des formes complexes du R.B.S.N. tout en ayant la résistance mécanique élevée du H.P.S.N. Après avoir pris soin de prévenir la décomposition du Si₃N₄, sa densification a pu être réalisée par frittage en phase liquide. Ce mode de frittage fait intervenir le mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation. L'étape qui contrôle le frittage peut varier selon la nature plus ou moins visqueuse du milieu de transport des espèces diffusantes.

Comme bien souvent dans le cas des céramiques, les mécanismes mis en jeu lors du frittage et ceux opérant lors du fluage sont basés sur les mêmes concepts. Il n'est donc pas surprenant de retrouver dans le chapitre suivant, parmi les mécanismes envisagés pour le fluage, un modèle fondé sur la dissolution - diffusion - précipitation.

CHAPITRE 2

MECANISMES DE DEFORMATION

Selon la taille de grain et la nature des secondes phases intergranulaires, le fluage des matériaux céramiques procède principalement par la diffusion de matière sous contrainte, la dissolution - diffusion - précipitation à travers la phase vitreuse et le glissement aux joints de grains.

Cette étude ayant trait à la déformation de polycristaux à grains fins dénués de dislocations, nous examinerons tout d'abord les modèles de fluage - diffusion et nous discuterons le rôle du glissement aux joints qui lui est couplé.

Compte tenu de l'existence d'une phase vitreuse résiduelle issue du frittage en phase liquide de nos matériaux nous présenterons un modèle adapté à ce type de microstructure et basé sur le mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation.

Un des aspects importants de la déformation des céramiques à phase secondaire vitreuse sera ensuite abordé, il concerne les phénomènes de visco-élasticité qui conduisent à des observations microstructurales caractéristiques.

La contribution au fluage des mécanismes de cavitation éventuels sera discutée finalement.

I - FLUAGE DIFFUSION DES POLYCRISTAUX A GRAINS FINS

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

I-1. MODELE DE NABARRO-HERRING

Ce modèle dérive du fluage Nabarro [18] qui part du principe que la concentration d'équilibre thermique des lacunes est différente au voisinage de surfaces différemment orientées dans un champ de contrainte non hydrostatique : le cas typique est celui d'un cristal cubique de taille d soumis à un régime de contrainte équivalent à un cisaillement pur ; l'enthalpie de formation de lacunes augmente de la quantité $\sigma\Omega$ sur les faces en compression (Ω : volume atomique).

Le gradient de concentration apparue $\frac{2 \sigma \Omega}{kT d}$ provoque un flux de lacunes des faces en traction vers les faces en compression et donc un flux de matière en sens opposé conduisant à une déformation macroscopique du cristal.

Herring [19] applique ce résultat au cas des polycristaux à grains fins dans lesquels les joints de grains jouent le rôle de sources et puits de lacunes. Dans son calcul, il utilise le gradient de potentiel chimique des lacunes et aboutit à une équation d'état du fluage - diffusion de la forme :

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

où D_v est le coefficient d'autodiffusion en volume et d la taille de grain.

I-2. MODELE DE COBLE

Le traitement de Coble [20] est en fait une extension, au cas du transport de matière préférentiel le long des joints de grains eux-mêmes, du fluage Nabarro-Herring par diffusion de matière intergranulaire.

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

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

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

La dépendance linéaire de la vitesse de fluage - diffusion avec la contrainte appliquée montre que pour les faibles contraintes, ce mode de fluage dominera les autres mécanismes possibles qui font intervenir les dislocations et pour lesquels la vitesse de fluage est proportionnelle à σ^n , $n > 1$.

Le fluage étant thermiquement activé, la vitesse de fluage est d'autant plus grande que la température est élevée, et l'énergie d'activation correspond à celle de la diffusion intra ou intergranulaire.

La proportionnalité de la vitesse de déformation à d^{-2} ou d^{-3} prévoit que ce type de fluage est d'autant plus important que le grain est fin.

Enfin, la diffusion aux joints et la diffusion intragranulaire agissant en parallèle, les lois obtenues laissent prévoir que le fluage diffusion de type Coble est d'autant plus important que la température est moins élevée (en admettant que $E_j < E_v$).

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'échantillon n'est obtenu que si la déformation s'accompagne aussi de glissement aux joints.

Dans certains cas, un mécanisme de réarrangement par intercalation de grains semble mieux à même de décrire la déformation non affine des grains individuels par rapport à la déformation macroscopique.

I-3.1. Compatibilité de la déformation

Le modèle de Nabarro-Herring et Coble suppose que le transport de matière se fait en régime permanent et que la déformation de l'agrégat polycristallin est

uniforme. D'autre part, les grains doivent rester en contact au cours de la déformation. Le maintien de la cohésion du polycristal n'est possible que si le transport de matière s'accompagne de déplacement relatif des grains le long des joints de grains.

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 des irrégularités du joint lui-même, soit à plus longue distance aux noeuds triples des joints de grains, (plutôt que par la viscosité intrinsèque du joint), Raj et Ashby [21] ont montré que 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 glissement de compatibilité accommodé par le fluage - diffusion des grains que réciproquement, se traduit par une équation d'état de la forme généralisée :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega D_v}{kT d^2} \left(1 + \frac{\pi \delta D_i}{d D_v} \right)$$

I-3.2. Intercalation de grain

Il reste à discuter, dans les conditions de fluage - diffusion, de la réalité d'une déformation uniforme, telle qu'à partir d'une structure de grain équiaxe 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'est généralement pas observée [22].

C'est dans cet esprit que Cannon [23] a montré qu'un glissement d'un type différent de celui nécessaire à la simple condition de compatibilité, contribue aussi à la déformation totale. Cette dernière différence concerne la topologie du glissement et non les mécanismes microscopiques mis en jeu.

La caractéristique essentielle de ce type d'écoulement réside dans le fait que certains grains de l'agrégat peuvent changer de voisins. Ce type de glissement de réarrangement contrôlé par la diffusion de matière entre les joints peut conduire à la superplasticité structurale des céramiques [24, 25].

II - FLUAGE PAR DISSOLUTION - DIFFUSION - PRECIPITATION

Dans les céramiques polycristallines contenant une seconde phase vitreuse résiduelle dans laquelle le cristal est partiellement soluble, le mécanisme de dissolution-précipitation sur les interfaces cristal - verre intervient dans le fluage.

Raj et Chyung [26] ont analysé la vitesse de déformation en termes de transport de matière à travers la phase vitreuse. Ils ont fait l'hypothèse d'une structure de joints de grains en filots séparés par des canaux de phase vitreuse comme modèle atomique du phénomène (figure 2-1).

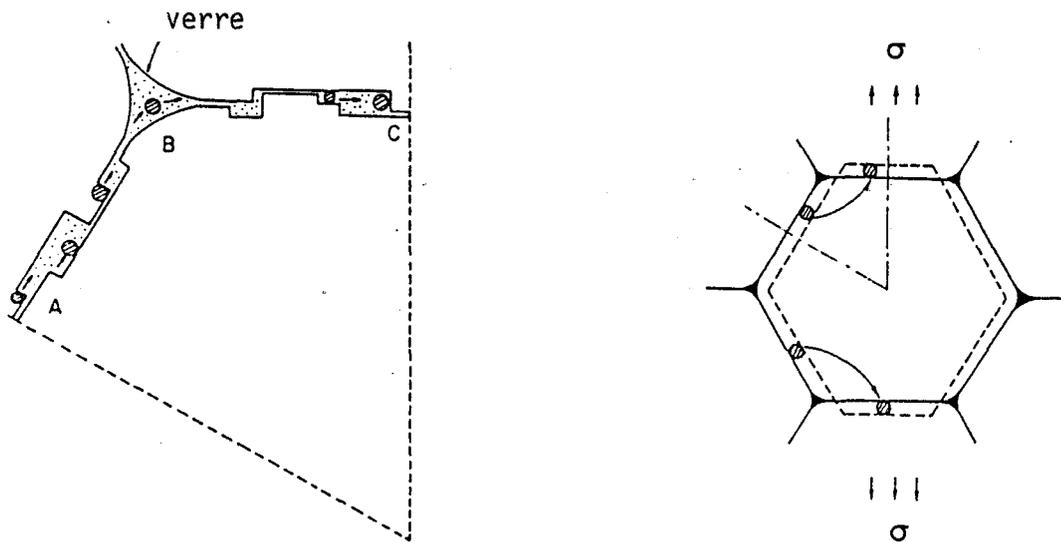


Figure 2-1 : Illustration du processus atomique par lequel les atomes sont transportés d'une facette de grain vers une autre.

Dans cette structure semi-continue, la contrainte appliquée supportée par les filots assure la persistance d'un gradient de potentiel chimique, force motrice du transport de matière à travers la phase visqueuse. Au contraire, si le milieu fluide est supposé continu, un tel gradient ne peut subsister à long terme puisqu'un éventuel écoulement de ce fluide conduit à égaliser les différences de potentiel chimique.

Au niveau des grains d'un polycristal soumis à une contrainte de traction uniaxiale σ , le processus atomique par lequel les atomes du cristal sont transportés d'une face à l'autre des grains à travers une phase liquide est analogue à celui de la croissance cristalline et consiste en deux étapes séquentielles : le transfert à travers l'interface cristal - fluide d'une part, la diffusion de matière au sein du milieu visqueux d'autre part.

En toute exactitude, la vitesse de fluage $\dot{\epsilon}_T$ qui résulte de ces deux étapes en série de vitesse respective $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$ s'écrit :

$$\dot{\epsilon}_T = \frac{\dot{\epsilon}_1 \dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2} = \dot{\epsilon}_1 (1 + \dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)^{-1}$$

En pratique, l'une des deux vitesses est généralement bien plus grande que l'autre et la cinétique de fluage stationnaire peut donc être contrôlée soit par les réactions d'interface, soit par la diffusion.

Lorsque la vitesse de fluage est contrôlée par la réaction de dissolution - précipitation elle est alors déterminée par la vitesse normale de l'interface en traction due au dépôt des atomes. Elle s'écrit donc :

$$\dot{\epsilon}_T \equiv \dot{\epsilon}_1 = \frac{v}{d} = \frac{\sigma \Omega}{2(1-x) kT} \frac{\dot{c} k_1}{d}$$

La vitesse de réaction $k_1 = \Omega N_0 v_t$ est proportionnelle au volume molaire Ω , à la concentration surfacique de sites disponibles N_0 pour le transfert d'atomes thermiquement activé et de fréquence $v_t = v \exp - \frac{\Delta H_t}{kT}$.

Lorsque la vitesse de fluage est contrôlée par la diffusion à travers le fluide visqueux elle se déduit simplement de l'équation de Coble :

$$\dot{\epsilon}_T \equiv \dot{\epsilon}_2 = \frac{14 \pi \sigma \Omega}{(1-x)kT} \frac{x h_0 \bar{c} D}{d^3}$$

Le terme $x h_0 \bar{c} D$ qui se substitue à la diffusivité au joint δD_j de l'équation de Coble est proportionnelle à l'épaisseur effective du film vitreux $x h_0$, à la concentration molaire moyenne du soluté dans la phase visqueuse \bar{c} et la diffusivité du milieu de viscosité $\eta = \frac{kT}{6\pi \Omega^{1/3} D}$. Le terme $(1-x)$ représente la fraction surfacique du joint supportant la contrainte normale.

III - MECANISME DE DEFORMATION VISCOELASTIQUE

Lange et al. [27] ont étudié le comportement en fluage par compression du nitrure de silicium fritté sous charge. Ils ont observé que les contraintes résiduelles accumulées pendant le fluage se relâchent lors de la décharge des échantillons et cela se manifeste par un recouvrement de la déformation.

Les contraintes résiduelles proviennent des aspérités aux joints de grains, entre autre, les marches qui s'emboitent comme l'illustre la figure 2-2 suivante :

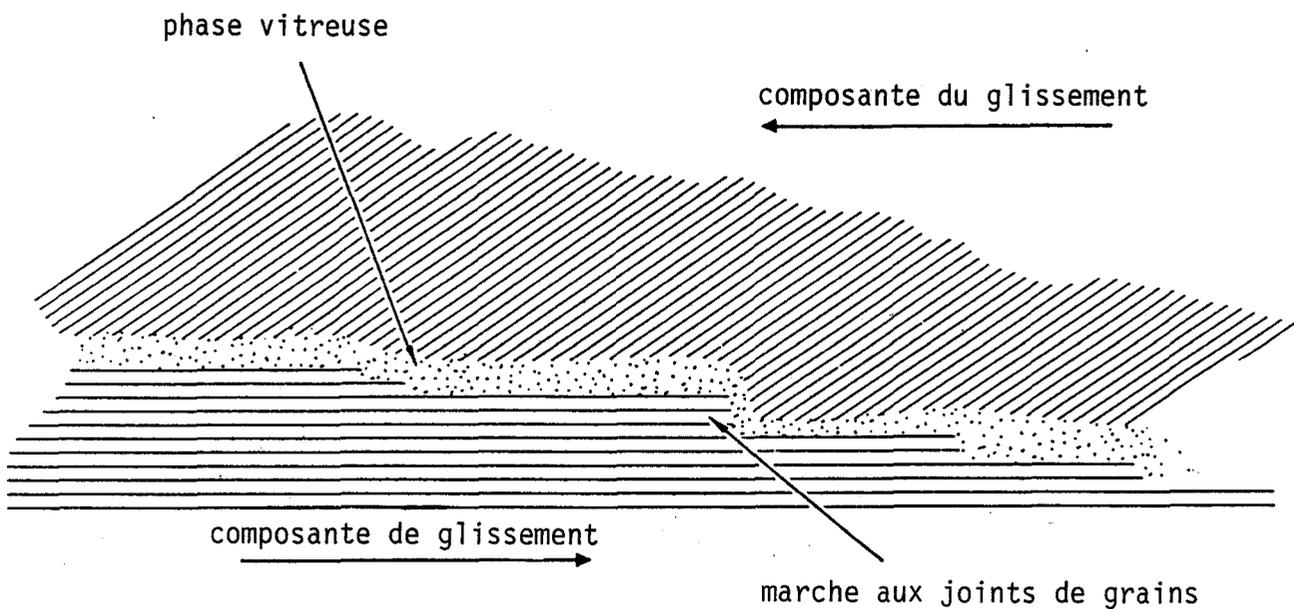


Figure 2-2 : Schéma d'un joint de grains contenant des marches qui s'emboitent

Ce modèle de recouvrement de la déformation, communément observé dans les verres et les vitrocéramiques [28] est d'origine viscoélastique. La réponse viscoélastique des alliages Si_3N_4 provient d'une part de la viscoélasticité intrinsèque de la phase intergranulaire vitreuse et d'autre part du glissement aux joints de grains accommodé par la déformation élastique du matériau adjacent aux aspérités entre les grains.

Un modèle simplifié a été élaboré pour exprimer la déformation viscoélastique en fonction du temps. La vitesse de glissement d'un grain par rapport à un autre est gouvernée par la viscosité η et l'épaisseur h_0 du fluide qui les sépare et le module élastique E du matériau. Cette situation est modélisée par un solide de Kelvin qui consiste en un ressort représentant l'aspérité élastique sur

le joint, en parallèle avec un frotteur rendant compte de la viscoélasticité de la seconde phase intergranulaire.

Dans ce schéma, la cisssion τ appliquée (reliée à la contrainte externe σ) sur le joint de grain est égale à la somme des contraintes dues au ressort et au frotteur.

$$\tau = E R_1 \varepsilon_{ve} + \eta R_2 \dot{\varepsilon}_{ve}$$

Les paramètres R_1 et R_2 qui figurent dans l'équation différentielle de la déformation viscoélastique ε_{ve} sont :

- le rapport R_1 de l'aire des aspérités (A) à celle des joints (D^2) : $R_1 = \frac{A}{D^2}$
- le rapport R_2 de la longueur des joints (D) à l'épaisseur du film vitreux (h_0) :
 $R_2 = \frac{D}{h_0}$.

Dans ces conditions, le temps de relaxation caractéristique d'un évènement viscoélastique élémentaire s'exprime par $\theta = \frac{\eta R_2}{E R_1}$.

Le matériau sous contrainte contient en fait un grand nombre de ces éléments de Kelvin, chacun d'eux agissant avec son propre de temps de relaxation ; et la somme de ces éléments produisant une réponse viscoélastique caractérisée par un spectre de relaxation.

IV - FLUAGE - RUPTURE

La formation de fissures dans les matériaux céramiques contribue généralement à leur déformation globale. Une phase vitreuse intergranulaire, même en faible quantité peut influencer fortement le mécanisme de rupture de ces matériaux. Ce paragraphe vise à décrire le processus de formation et de propagation des microfissures en fluage. Les expressions des vitesses de déformation associées à la croissance visqueuse ou diffusive des cavités seront présentées suivant la microstructure rencontrée.

IV-1. PROCESSUS DE FORMATION DES FISSURES [29].

IV-1.1. Initiation de la cavitation

Le liquide, souvent localisé dans les poches des joints triples peut être soumis à une pression hydrostatique de traction pour finir par caviter. Cette dépression provient de l'augmentation du volume des espaces libres interstitiels à la suite du glissement aux joints comme illustré sur la figure 2-3b.

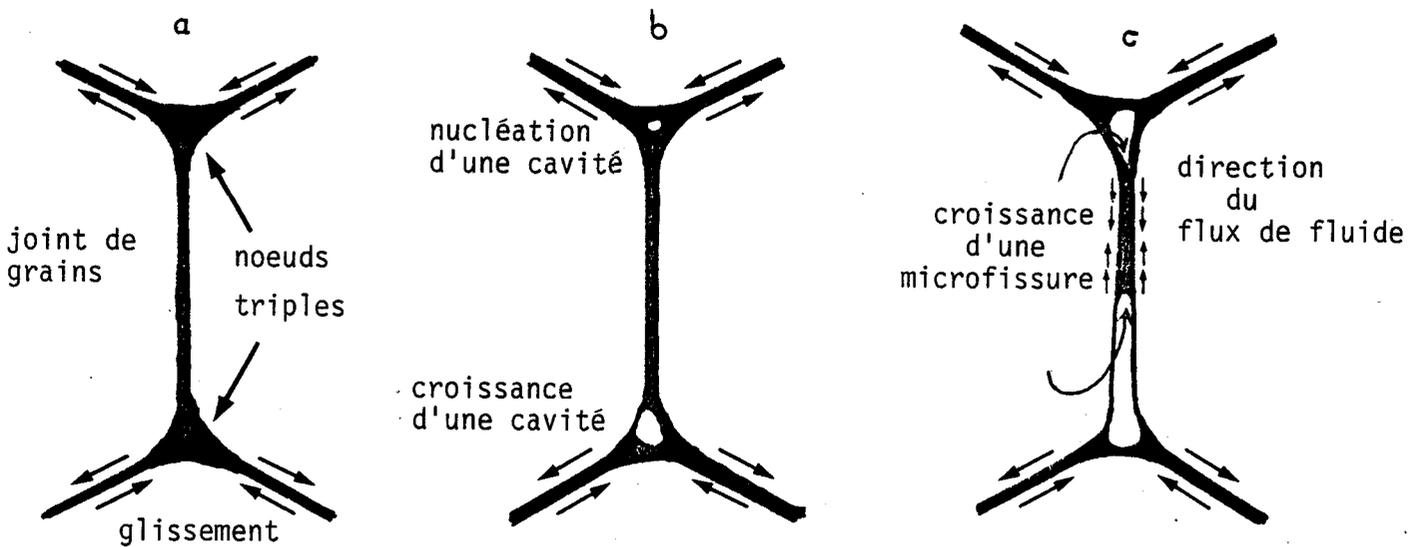


Figure 2-3 : description schématique de la création des microfissures

Ces espaces libres peuvent être comblés éventuellement par une augmentation de la quantité de verre issue de la dissolution locale du cristal. Cela peut alors conduire dans le cas d'une structure équiaxe à grains très fins à un comportement superplastique du matériau (figure 2-4)

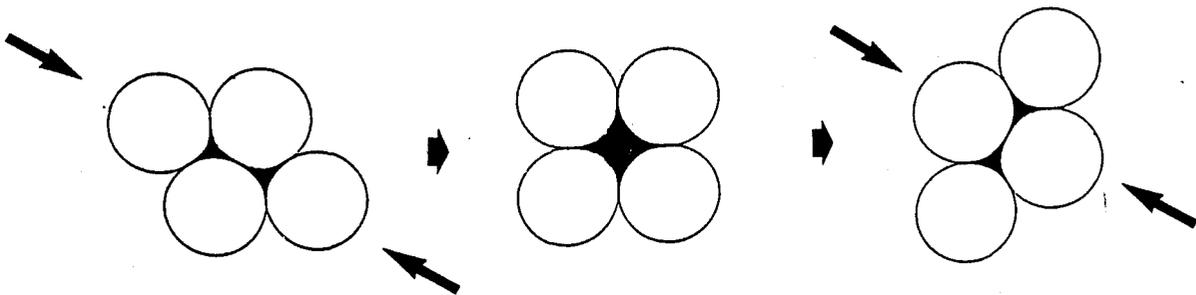


Figure 2-4 : compensation de l'augmentation de volume de l'espace interstitiel par dissolution locale du cristal, conduisant à un comportement superplastique.

IV-1.2. Croissance des cavités et microfissuration

Lorsqu'une contrainte de traction est appliquée sur l'interface joint de grains - liquide, les grains peuvent se séparer et il se produit alors une croissance latérale des bulles en forme de disque dans le film visqueux. La microfissuration dans le joint est bien plus lente que la croissance de la cavité au sein du noeud triple vitreux.

Ces trois étapes de la formation des microfissures : germination, croissance et propagation des cavités sont schématisées sur la figure 2-3.

IV-2. VITESSE DE FLUAGE ASSOCIEE A LA CAVITATION

Après avoir décrit le mécanisme de fissuration au sein du matériau à l'échelle du grain nous allons préciser la vitesse de déformation macroscopique qui lui est associée. Evans et Rana [30] ont établi à partir d'un modèle statistique de distribution des fissures, l'expression de la vitesse de fluage cavitation correspondant à différents types de microstructure.

IV-2.1. Matériaux à phase vitreuse continue

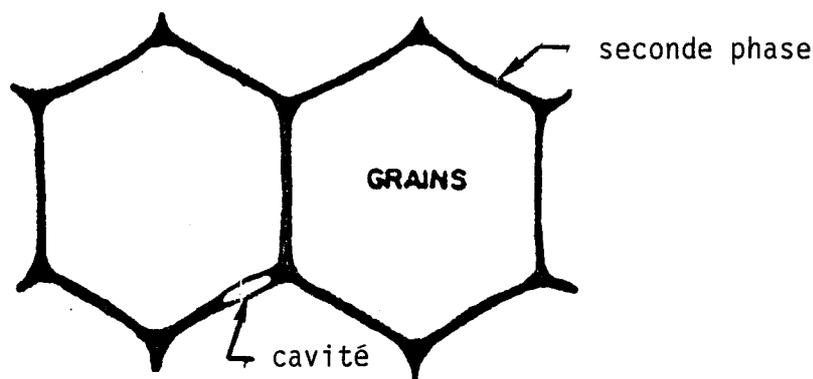


Figure 2-5 : Schéma d'une cavité dans une microstructure à phase vitreuse continue

Les grains sont complètement enrobés d'une seconde phase amorphe de 5 à 100 Å d'épaisseur (figure 2-5). La croissance des cavités dépendant fortement de la seconde phase vitreuse, se produit par déformation visqueuse.

L'expression générale de la vitesse de déformation est de la forme :

$$\dot{\epsilon}_1 = A_1 \sigma^{n+1} \exp\left(\frac{-n Q_\eta}{kT}\right)$$

où n est un facteur de forme provenant du traitement statistique et où Q_η est l'énergie d'activation de l'écoulement de viscosité $\eta = \eta_0 \exp \frac{Q_\eta}{kT}$.

Ce modèle a été appliqué aux résultats de Lange [31] sur le H.P.S.N fritté avec MgO et dans cet exemple $n = 1$ et donc :

$$\dot{\epsilon}_1 = A_1 \sigma^2 \exp - \frac{Q_\eta}{kT}$$

IV-2.2. Matériaux à phase vitreuse isolée

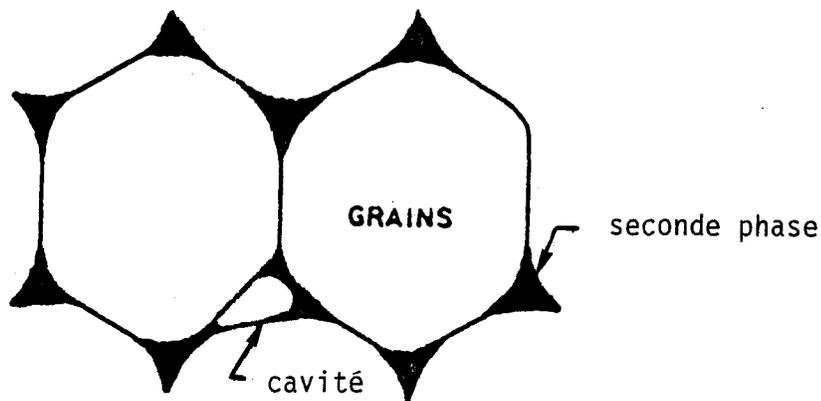


Figure 2-6 : Schéma d'une cavité dans une microstructure à phase vitreuse isolée

La phase amorphe participe à l'extension de la cavité car elle constitue un chemin de diffusion rapide des atomes et elle modifie également les conditions d'équilibre en tête de fissure. Néanmoins, les cavités se propagent le long des facettes des grains par migration diffusive des atomes le long des joints.

Pour ce type de microstructure, la vitesse de déformation dépend plus fortement de la contrainte :

$$\dot{\epsilon}_2 = A_2 \sigma^{3n+1} \exp - \frac{n Q_1}{kT}$$

Q_1 est l'énergie d'activation de la diffusivité du solide dans le liquide.

Il faut remarquer ici que la prise en compte d'une microstructure en îlots associée au mécanisme de dissolution - précipitation peut conduire à un mode de cavitation plus complexe se produisant par migration des atomes de la cavité vers le joint par diffusion en surface en série avec la diffusion à travers la phase vitreuse.

Conclusion

Nous avons examiné les principaux mécanismes responsables du fluage des polycristaux contenant une phase vitreuse et qui sont :

- la viscoélasticité recouvrable
- le fluage diffusionnel et cavitationnel non recouvrables.

L'allure schématique des courbes $\varepsilon(t)$ pour chaque mode est représentée sur la figure 2-7. Le comportement général en fluage est la superposition des mécanismes de base et ainsi une courbe de fluage typique présente trois stades.

- un fluage primaire dominé par la déformation viscoélastique,
- un fluage secondaire principalement dominé par le fluage diffusionnel (diffusion aux joints ou en volume, réaction d'interface et diffusion dans le verre),
- un fluage tertiaire essentiellement de type cavitationnel, et conduisant généralement à la rupture.

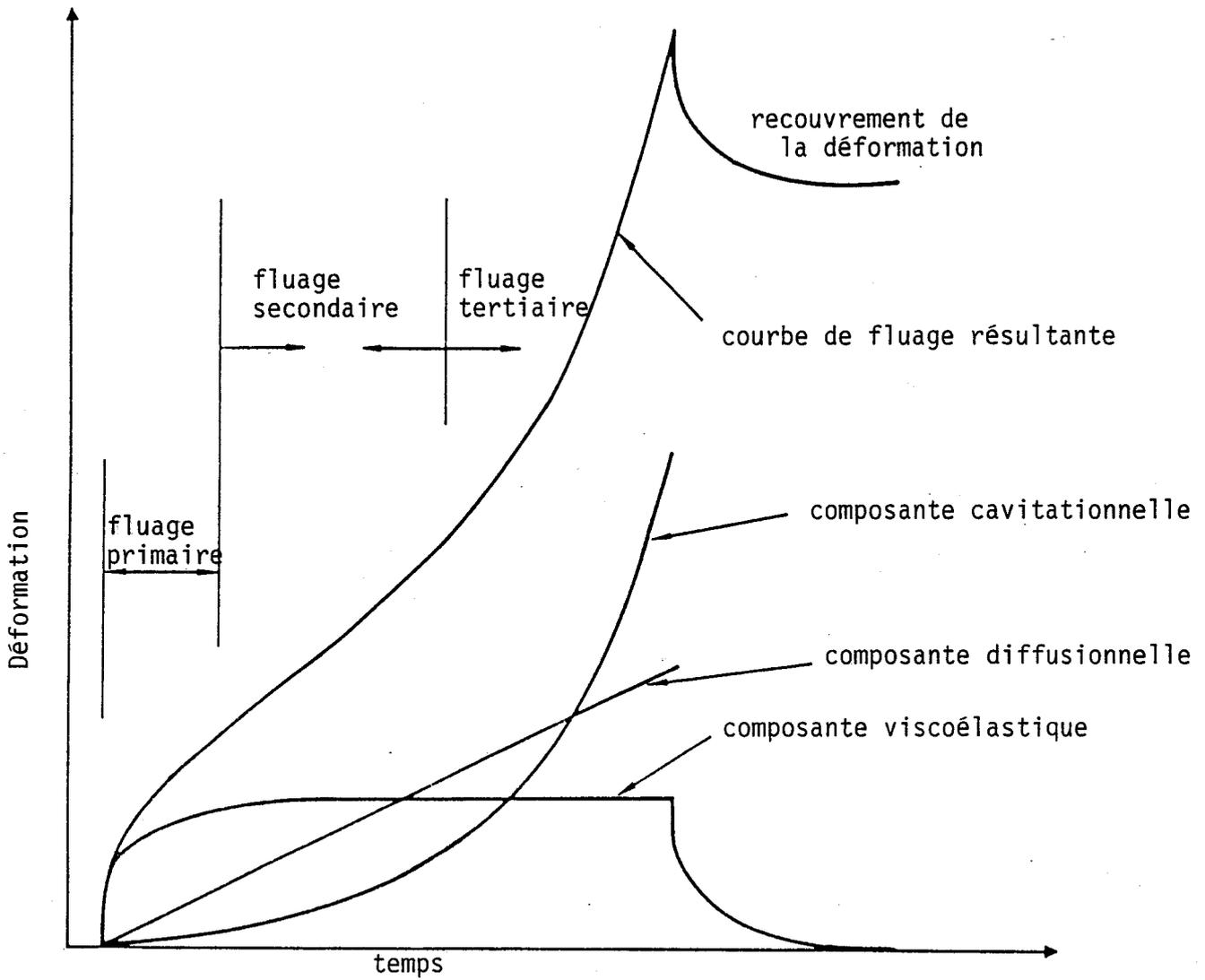


Figure 2-7 : Allure générale d'une courbe de fluage et ses différentes composantes [27]

CHAPITRE 3

PROCEDURE EXPERIMENTALE

L'étude des mécanismes de fluage du Si_3N_4 nécessite des temps de préparation et de déformation très longs, ce qui demande beaucoup de précautions au cours des manipulations.

Nous allons dans un premier temps définir les caractéristiques de nos matériaux en précisant surtout leur composition chimique, ce qui permet de les situer dans les diagrammes ternaires utilisés couramment dans la littérature.

L'obtention d'informations non ambiguës à partir des essais de fluage exige une attention particulière dans la caractérisation microstructurale et analytique du matériau avant et après la déformation. Nous allons donc décrire nos méthodes de préparation des échantillons destinés aux diverses observations.

Les principaux matériels mis en oeuvre au cours de cette étude et qui sont constitués des dispositifs de fluage à haute température sous air et sous argon sont présentés en fin de chapitre.

I - CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES

Quatre variétés de matériaux élaborés par frittage sans charge ont été fournies par C.T.D. sous forme de barrettes de $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ de dimension. Elles diffèrent les unes des autres soit par leur méthode de mise en forme, soit par les ajouts de frittage utilisés.

Dans le tableau 3-1 sont résumés la dénomination, les ajouts de frittage et la méthode de mise en forme ainsi que la densité et la résistance en flexion trois points à température ambiante de chaque variété.

Dénomination		Ajouts de frittage (% en poids)	Méthode de mise en forme	densité*	Flexion** 3 points 20°C (MPa)
C.T.D.	Dans cette étude				
NS-2-22	A	5% MgAl ₂ O ₄	pressage	3,07±0,02	884
NS-13-2	B	5% Y ₂ O ₃ 2,5% Al ₂ O ₃ 2,5% AlN	pressage	3,10±0,02	722
NSC-9	C	5% Y ₂ O ₃ 2,5% Al ₂ O ₃ 2,5% AlN	coulage	3,20±0,02	800
NSC-15/2	D	2,5% Y ₂ O ₃ 2,5% Al ₂ O ₃	coulage	3,18±0,02	770

Tableau 3-1 : Caractéristiques des matériaux à étudier

* Ces densités sont celles que nous avons mesurées sur les barrettes par pesage hydrostatique avant fluage.

** Les résistances en flexion trois points ont été mesurées par le laboratoire de C.T.D.

Nuance	Composition cristalline $\beta/\beta+\alpha$ (% en poids)	Composition Chimique (% en poids)								
		Si	N	O	Al	C	Fe	Ca	Mg	Cl
A	6	59,48	38	1,85	0,16	0,07	0,38	0,04	0,015	
B	3	60	38,3	1,49	0,005	0,1	0,01	0,005		0,01
* C et D	3,9	59,84	38,21	1,60	0,05	0,09	0,121	0,016	0,005	0,007

Tableau 3-2 : Composition de la poudre de Si_3N_4 de départ pour chaque variété

* La poudre des nuances "C" et "D" est un mélange de 30% de la poudre de la nuance "A" et de 70% de la poudre de la nuance "B".

Les coordonnées des points représentatifs de chaque composition dans les diagrammes ternaires Si_3N_4 - SiO_2 -MgO et Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 ont été obtenues à partir des pourcentages moléculaires déterminés en annexe II et figurant aux tableaux 3-3. Ces diagrammes présentés sur les figures 1-1b et 1-2b du premier chapitre vont nous permettre de comparer nos résultats à ceux de la littérature.

composé / matériau	Si_3N_4	SiO_2	MgO
A	82,12	13,55	4,33

Tableau 3-3a : Pourcentage moléculaire en Si_3N_4 - SiO_2 - MgO de la variété A

composé / matériau	Si_3N_4	SiO_2	Y_2O_3
B	86,69	10,54	2,77
C	86,26	10,98	2,76
D	87,49	11,12	1,40

Tableau 3-3b : Pourcentage moléculaire en Si_3N_4 - SiO_2 - Y_2O_3 des variétés B, C et D

Pour prendre en compte les atomes d'aluminium contenus dans les matériaux, nous avons calculé le taux de substitution maximum du $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ par Al et O pour chaque variété. Il s'agit d'un taux maximum car une certaine quantité d'aluminium pourrait contribuer à la formation de la phase intergranulaire ; les résultats sont présentés dans le tableau 3-4.

Matériaux	Taux	Formules
A	0,21	$\text{Si}_{5,79} \text{Al}_{0,21} \text{O}_{0,21} \text{N}_{7,79}$
B	0,29	$\text{Si}_{5,71} \text{Al}_{0,29} \text{O}_{0,29} \text{N}_{7,71}$
C	0,30	$\text{Si}_{5,7} \text{Al}_{0,30} \text{O}_{0,30} \text{N}_{7,7}$
D	0,14	$\text{Si}_{5,86} \text{Al}_{0,14} \text{O}_{0,14} \text{N}_{7,86}$

Tableau 3-4 : Taux de substitution maximum du $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ pour chaque matériau

II - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES.

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

II-1. PREPARATION DES LAMES MINCES POUR OBSERVATION EN M.E.T.

Nous avons caractérisé la microstructure des échantillons avant et après déformation au M.E.T. (JEOL 200 CX) travaillant sous une tension de 200 kV. La préparation des lames minces se divise en deux étapes : préamincissement mécanique et amincissement final par bombardement ionique.

II-1.1. Préamincissement mécanique

Des lames à faces parallèles de 200 à 300 μm d'épaisseur sont découpées dans les échantillons à l'aide d'une scie diamantée. Ces lames sont ensuite taillées en pastilles de diamètre inférieur à 3 mm par polissage sur un papier abrasif suivant leur pourtour.

Le préamincissement par polissage mécanique à l'aide d'un papier abrasif à grains très fins (6 μm) conduit à des lames à faces parallèles de 30 μm d'épaisseur. La bonne planéité et le contrôle de l'épaisseur de ces lames sont obtenus en les collant au fond d'une petite cuvette de profondeur connue réalisée dans des plaquettes de verre.

La cuvette de la plaquette porte échantillon est faite par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique concentré, d'une fenêtre de 1cm^2 pratiquée au centre de la plaquette. Le reste de la surface du verre étant protégé par une laque spéciale (W. CANNING and Co Ltd, Lacomit). On peut maîtriser la profondeur des cuvettes par des durées d'attaque appropriées et déterminées après étalonnage de la vitesse de dissolution du verre. L'utilisation du baume de Canada pour le collage des lames au fond de la cuvette permet de réaliser des films très minces et résistants qui se décollent aisément par un simple chauffage (115-120°C). La figure 3-2 représente cette première étape de l'amincissement des lames de M.E.T.

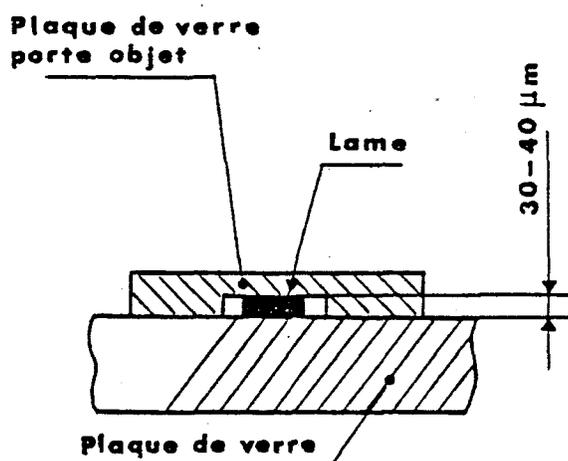


Figure 3-2 : Phase de pré-amincissement mécanique sur plaque de verre.

Après cet amincissement mécanique, on procède à un bombardement ionique pour atteindre une épaisseur inférieure à quelques milliers d'Ångström.

II-1.2. Amincissement final par bombardement 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. Il permet en outre de conserver une direction donnée telle que l'axe de compression.

Lors de l'amincissement ionique, un gaz est ionisé sous faible pression et les ions ainsi créés bombardent la lame mince dont les atomes sont éjectés au cours de la collision. Les lames amincies jusqu'à l'apparition d'un trou en leur milieu sont rendues ainsi transparentes au faisceau d'électrons.

Sur l'amincisseur ionique GATAN, les conditions d'amincissement les mieux adaptées au Si_3N_4 sont les suivantes :

- tension d'accélération 5 kV
- courant ionique 50 μA
- angle du faisceau 12° puis 8° en fin d'amincissement
- durée variant de 10 à 20 heures dans le cas de bombardement simultané sur les 2 faces.

Un film de carbone est ensuite vaporisé sur les lames amincies pour les rendre superficiellement conductrices. On évite ainsi les problèmes de charges électriques qui provoquent d'importantes déflexions du faisceau électronique.

II-2. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR OBSERVATION AU M.E.B.

Les observations du faciès de rupture et de la surface des échantillons après traitement thermomécanique ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage (CAMBRIDGE).

Les échantillons sont juste métallisés par vaporisation d'un film d'or après collage sur un porte objet de M.E.B.

II-3. PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR OBSERVATION AU M.O.

Les observations ont été effectuées par réflexion au M.O (ZEISS). Pour des sections d'éprouvettes déformées, un polissage parfait au papier carborundum 1200 puis un nettoyage aux ultrasons sont nécessaires pour éliminer les traces de scie et les débris laissés par le cuivre.

III - PREPARATION DES ECHANTILLONS POUR LES ANALYSES

Des modifications dans la composition chimique et la nature des phases contenues dans les matériaux déformés ont été mises en évidence respectivement par analyse à la sonde ionique et analyse par diffraction des R.X. Ces analyses ont été réalisées grâce à la collaboration de laboratoires extérieurs.

III-1. ANALYSE DES PHASES CRISTALLINES PAR DIFFRACTION DES R.X.

Ces analyses ont été effectuées dans le Laboratoire de Métallurgie (Université des Sciences et Techniques de Lille), sur un diffractomètre (KRISTALOFLEX 810 SIEMENS) d'anticathode de cobalt ($K_{\lambda_1} = 1,79021 \text{ \AA}$, et $K_{\lambda_2} = 1,79285 \text{ \AA}$).

Les échantillons à analyser sont préalablement fixés sur un porte objet adapté au diffractomètre. Nous avons utilisé pour cela, de la cire amorphe pour éviter que des pics de phases cristallines parasites viennent s'ajouter au spectre de l'échantillon à analyser. La maléabilité de la cire facilite d'autre part l'ajustement du niveau de la surface de l'échantillon comme indiqué sur la figure 3-3.

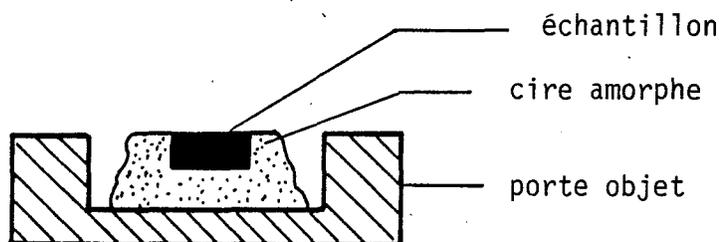


Figure 3-3 : Présentation de l'échantillon dans un porte objet pour analyse par diffraction des R.X.

III-2. ANALYSE IONIQUE

Les analyses ioniques ont été faites dans le Laboratoire de Physique des Matériaux de Bellevue (Meudon) par M. Schumacher et Mme Miloche sur une microsonde ionique (CAMECA - IMS 3 F).

Les conditions d'analyse nous ont été communiquées :

- les sections droites des éprouvettes de fluage de 3 mm d'épaisseur sont polies à la pâte diamantée jusqu'à la granulométrie $2 \mu\text{m}$.
- une couche d'or de 100 \AA est déposée en surface pour faciliter l'écoulement des charges durant l'analyse.
- l'échantillon est déplacé sous un faisceau primaire d'ions C_5^+ ou O_2^- avec un pas de $10 \mu\text{m}$. L'analyse se fait sur une surface de diamètre $8 \mu\text{m}$ à partir des ions secondaires positifs recueillis.

Le procédé d'analyse est schématisé sur la figure 3-4.

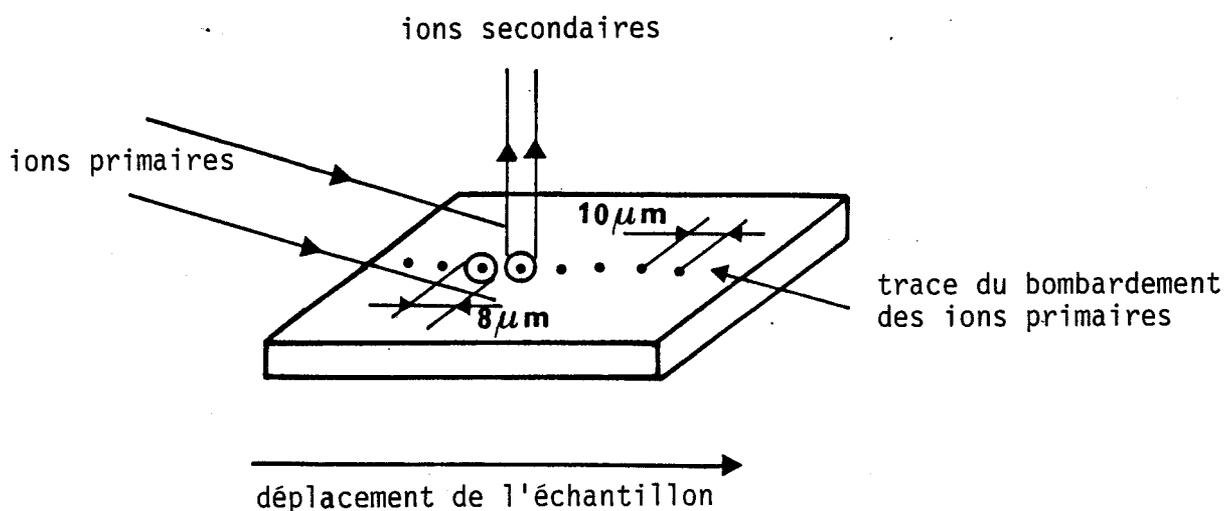
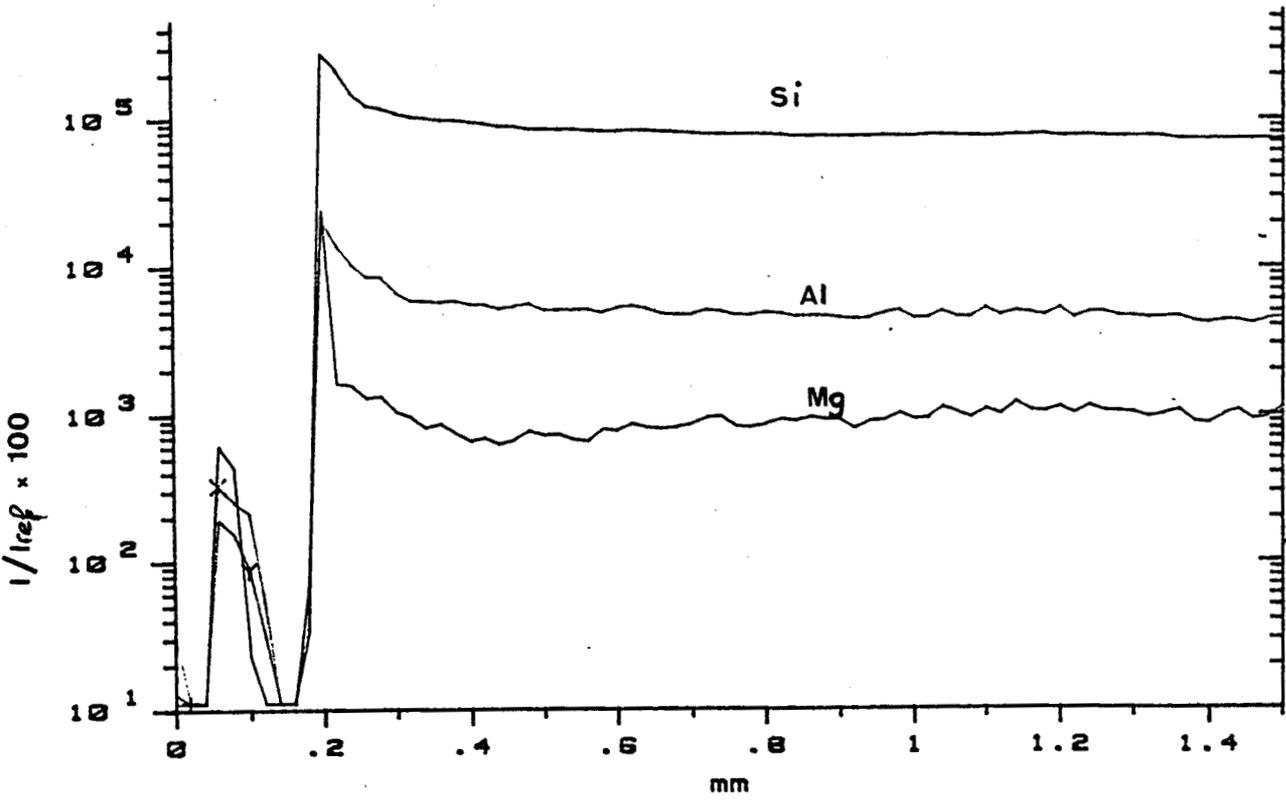
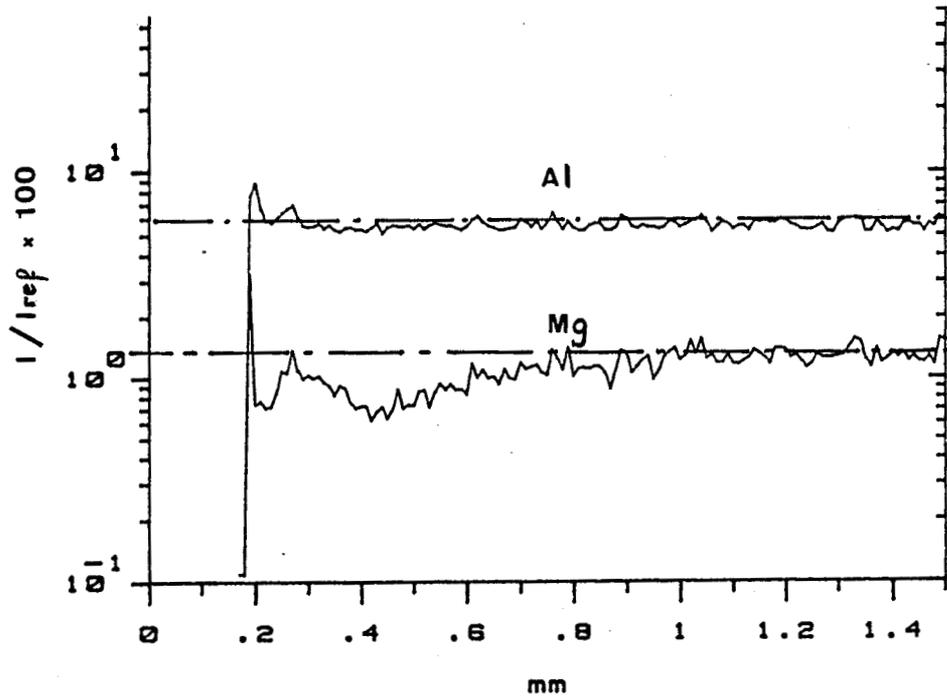


Figure 3-4 : Schéma du procédé d'analyse à la sonde ionique

L'analyse proprement dite est faite seulement après plusieurs passages pour enlever l'or.



a. Dérive de l'ensemble des signaux non normalisés



b. Signaux normalisés par rapport au Si

Figure 3-5 : Effet de la normalisation des signaux par rapport au signal du Si.

Les ions primaires O^- plutôt que C_s^+ s'avèrent les mieux adaptés à nos échantillons pour deux raisons :

- ils permettent de s'affranchir des variations éventuelles du rendement d'ionisation des éléments analysés, avec la teneur en oxygène de l'échantillon.
- ils permettent de compenser les effets d'accumulation de charge sur la surface.

Le caractère isolant de Si_3N_4 se répercute sur la dérive de l'ensemble des signaux, due à des modifications de l'émission ou de la collection des ions. Les signaux en Si, Al, Mg sont présentés sur la figure 3-5a. Comme le signal en Si est constant sur toute la traversée de l'échantillon, les signaux en Al, Mg et Y seront normalisés par rapport au Si. On aura ainsi palié à la dérive générale des signaux, ce qui facilite la comparaison des différents signaux relatifs aux cations des ajouts de frittage.

IV - APPAREILLAGE DE DEFORMATION A HAUTE TEMPERATURE

Les déformations sous charge uniaxiale permettent d'obtenir un état de contrainte et de déformation bien homogène au sein de l'échantillon. Ainsi, nous avons choisi la déformation par compression, méthode pour laquelle on utilise des formes d'éprouvettes et d'appareillage relativement simples.

La conduite des essais mécaniques s'effectue à haute température, surtout en atmosphère oxydante selon un type de sollicitation proche de ceux auxquels sont soumis les céramiques lors de leur utilisation technique. Pour mettre en évidence l'influence de l'atmosphère de fluage sur les mécanismes de déformation plastique de nos matériaux, nous avons mené quelques essais de fluage en atmosphère neutre (argon).

IV-1. MACHINE DE FLUAGE SOUS AIR

Elle est constituée d'un dispositif d'application de la charge et d'un four mis au point par Duclos [32]. A cause des fortes contraintes et températures utilisées pour déformer le Si_3N_4 , nous avons apporté des modifications dans le dispositif d'application de la charge au voisinage de l'échantillon.

IV-1.1. Dispositif d'application de la charge

La figure 3-7a représente schématiquement le dispositif d'application de la charge : l'éprouvette a pour dimension $3 \times 3 \times 9 \text{ mm}^3$ et c'est un bon compromis entre le flambage et le poinçonnement pour obtenir un essai uniaxial homogène. L'éprouvette est donc comprimée entre deux pistons en alumine polycristalline. Le piston inférieur - 1 - est fixe tandis que le piston supérieur - 2 - mobile, transmet la charge à l'éprouvette. Cette charge est matérialisée par des poids suspendus - 3 - à l'extrémité d'un bras de levier - 4 - de facteur multiplicatif réglable.

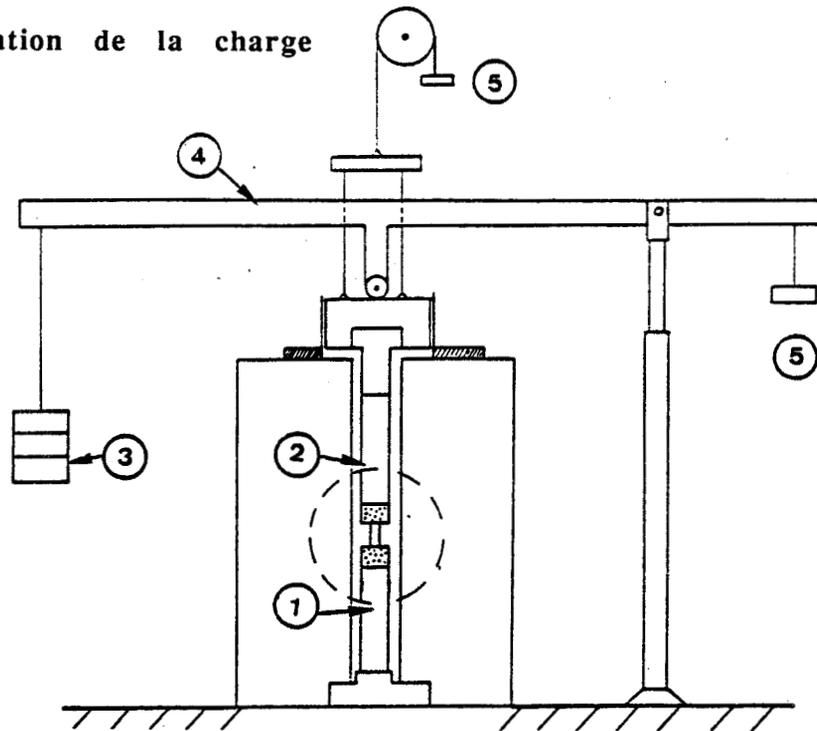
Le montage de la figure 3-7b nous a permis d'assurer :

- l'uniaxialité de la contrainte évitant tout effort parasite de cisaillement,
- la protection des pistons en alumine contre toute diffusion et indentation,
- l'élimination des déformations parasites par indentation des supports d'éprouvettes.

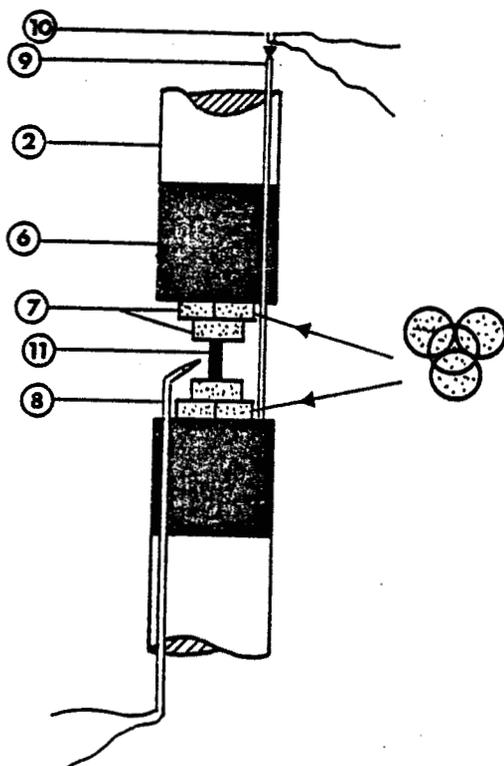
Les sabots en nitrure de silicium - 6 - au contact des pistons en alumine - 1 - et - 2 - ont été obtenus par frittage sans charge en présence de Y_2O_3 (densité = 3,2 - porosité < 1 %). Leur section identique à celle des pistons et leur hauteur (35 mm) évite tout risque d'indentation des pistons en alumine. Les températures et durées des essais atteintes (1400°C , 300 heures) n'ont abouti qu'à une très faible diffusion entre Si_3N_4 et Al_2O_3 . On décolle sans problème les sabots après chaque essai, et un léger polissage au papier carborundum élimine tout produit de réaction.

Les pastilles de SiC fournies par Céramiques et Composites, de densité proche de la densité théorique ($3,2 \text{ g/cm}^3$) conservent une résistance à la rupture élevée à 1400°C (400 MPa) sous air. Trois pastilles de SiC disposées en trèfle - 7 - permettent de réduire les contraintes transmises par l'éprouvette au niveau des sabots de Si_3N_4 . Lors des essais de fluage, nous n'avons pas remarqué de réaction entre le SiC et le Si_3N_4 . L'indentation éventuelle du SiC et/ou du sabot de Si_3N_4 toujours très faible est corrigée après comparaison de la déformation mesurée au micromètre à celle enregistrée.

a. Dispositif d'application de la charge

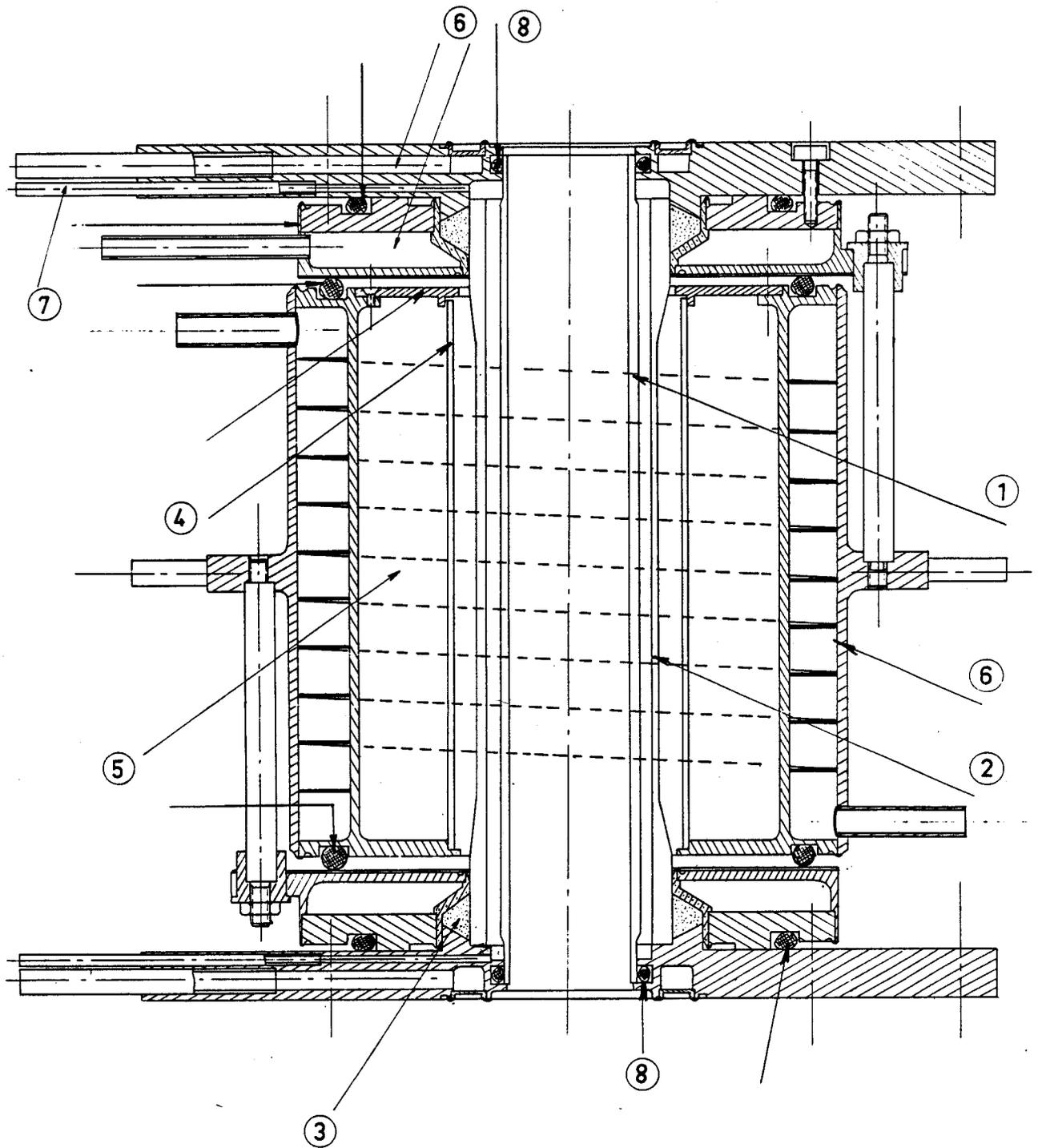


b. Montage au voisinage de l'échantillon



- (1) piston inférieur
- (2) piston supérieur
- (3) charge
- (4) bras de levier
- (5) contrepoids
- (6) sabot en nitrure de silicium
- (7) pastilles en carbure de silicium
- (8) thermocouple Pt / Pt10%Rh
- (9) tige de rappel
- (10) capteur de déplacement
- (11) échantillon

Figure 3-7 : Machine de fluage sous air.



- 1 - Moufle Oxyde
- 2 - Résistor
- 3 - Contacts Graphite
- 4 - Ecran Graphite
- 5 - Feutre isolant
- 6 - Circulation d'eau
- 7 - Circulation d'argon
- 8 - Joints Silicone

Figure 3-8 : Schéma du four fonctionnant sous air

[32]

IV-1.2. Four

Le four tubulaire s'intégrant à ce dispositif est schématisé sur la figure 3-8. Son élément chauffant, une résistance en graphite cylindrique permet d'atteindre 1750°C. Il est protégé de l'air par un moufle cylindrique en alumine - 1 - qui forme une barrière entre l'atmosphère oxydante de la zone de travail et la circulation d'argon dans lequel il baigne.

IV-2. MACHINE DE FLUAGE SOUS ARGON

Elle a été réalisée par P. François dans le cadre du présent travail. Pour obtenir un ensemble parfaitement isolé de l'atmosphère ambiante, cette machine de fluage a nécessité une conception assez différente de celle fonctionnant sous air.

IV-2.1. Dispositif d'application de la charge

L'éprouvette est comprimée entre deux pistons en alumine polycristalline. Pour éviter les déformations parasites et la détérioration de ces pistons, nous avons utilisé le montage de la figure 3.9 b constitué de la superposition des divers éléments de part et d'autre de l'éprouvette, destinés à réduire les contraintes transmises au piston.

- I - Un sabot en graphite de densité 1,82, de contrainte à la rupture par compression 120 MPa, de même section que les pistons et de hauteur 40 mm (Carbone Lorraine). - II - Une pastille en graphite pyrolitique de densité 2,2 de contrainte en compression 350 MPa, de dimension ϕ 25 mm sur $h = 15$ mm (Carbone Lorraine). - III - Une pastille de SiC analogue à celles utilisées en fluage sous air.

La base du piston inférieur (figure 3-9a) - 2 - est encastrée dans un socle - 3 - solidaire du bâti fixe. La charge, matérialisée par des poids en suspension - 4 - et amplifiée par un bras de levier gradué - 5 - est transmise à l'éprouvette par l'intermédiaire d'une tige-poussoir - 6 - reliée au piston supérieur - 1- . L'extrémité supérieure du porte charge peut se déplacer le long du bras de levier sous l'action d'un moteur, ce qui permet de maîtriser et de faire varier progressivement la charge appliquée sur l'éprouvette. Le

réglage du parallélisme des faces de compression des deux pistons se fait par un dispositif situé à la base du piston inférieur - 7 - tandis que la distance entre les deux pistons est modifiable à l'aide d'un système vis - écrou - 8 - qui limite la position la plus basse du piston supérieur.

IV-2.2. Système de mesure de la déformation

La déformation est déterminée au moyen d'un système d'extensiométrie constitué d'une tige de rappel en alumine polycristalline de 3 mm de diamètre et d'un capteur de déplacement du type inductif L.V.D.T. La figure 3-9 b montre que la tige de rappel - IV - logée le long d'une rainure du piston et du sabot inférieurs repose sur un capteur de déplacement - V - tandis que son autre extrémité reste en contact avec le sabot fixé au piston supérieur. Le capteur mesure ainsi le déplacement relatif des deux pistons, la tige de rappel venant compenser les éventuelles dilatations thermiques des pistons.

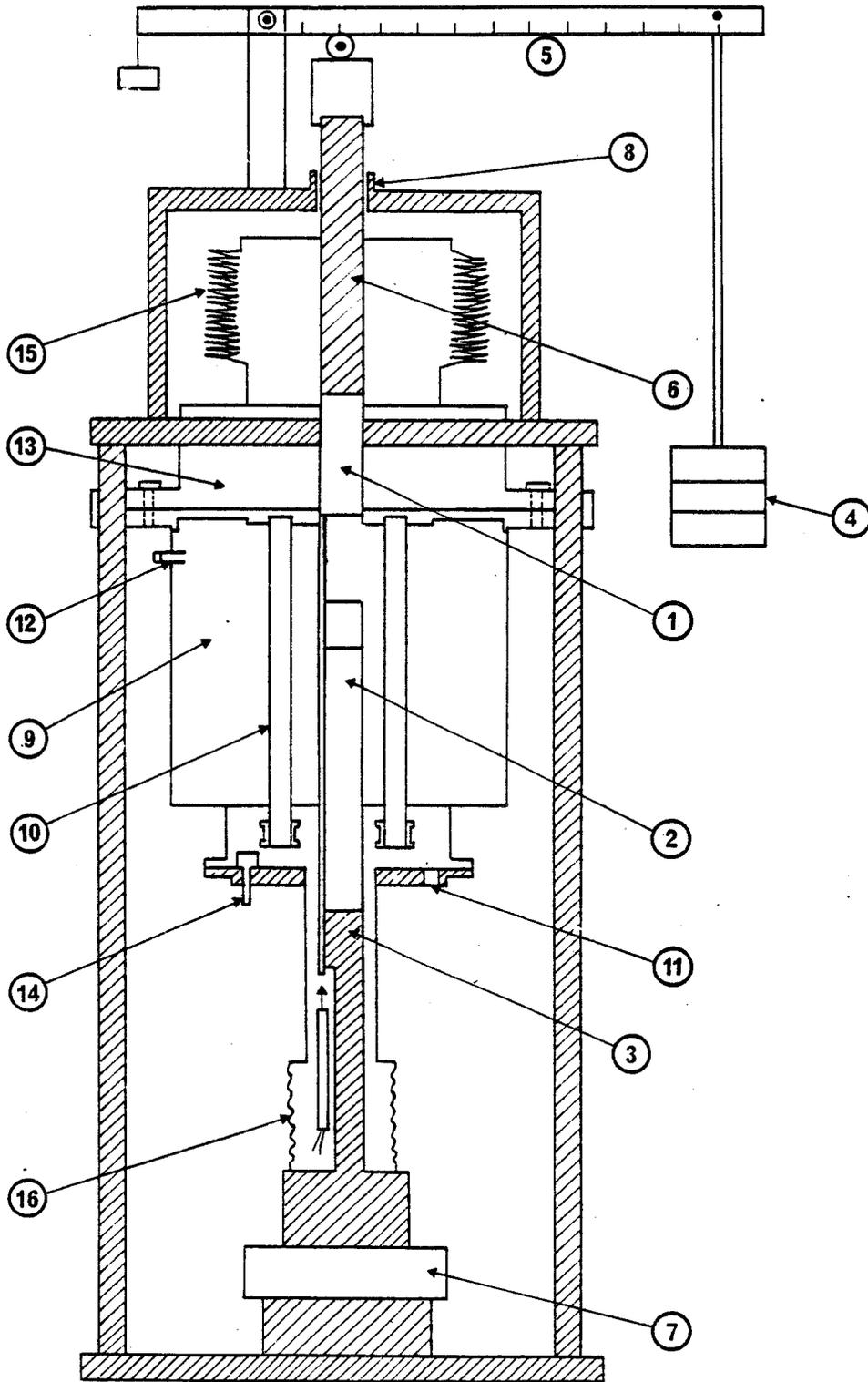
La tension réponse issue du capteur, proportionnelle au déplacement est consignée sur un enregistreur potentiométrique (SEFRAM).

IV-2.3. Régulation et mesure de la température

L'ensemble décrit ci-dessus est associé à un four - 9 - dont l'élément chauffant est constitué de 4 résistances cylindriques ($\phi = 2$ cm) en carbure de silicium, disposées verticalement autour des pistons - 10 -. La température (dont le maximum est 1500°C) est enregistrée tout au long d'un essai. Elle est maintenue par un ensemble de régulation et programmation (EUROTHERM), piloté par un thermocouple Tungstène 5% Rhénium / Tungstène 26 % Rhénium. La soudure chaude du thermocouple est placée à proximité de l'échantillon comme indiquée sur la figure 3-9b - VI - .

IV-2.4. Système de maintien de l'étanchéité du four (figure 3-9 a).

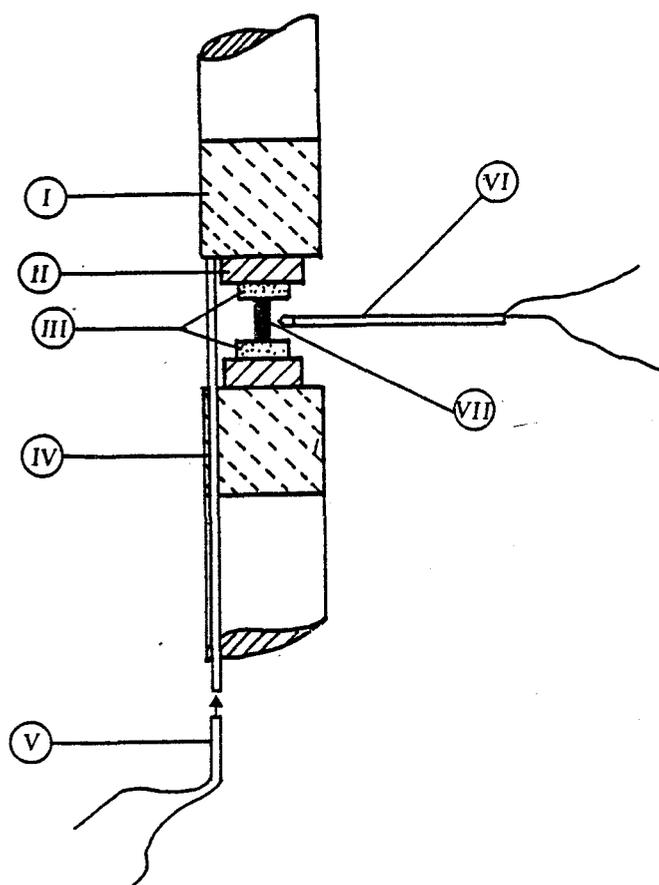
Une circulation permanente d'argon de la base - 11 - au sommet du four - 12 - établit une atmosphère neutre de fluage. L'étanchéité de l'enceinte est préservée par des joints aux endroits tels que la fermeture du four - 13 - les sorties et entrées d'argon, les arrivées du courant - 14 - ...



- | | |
|---|--|
| (1) : Piston supérieur | (9) : Four tubulaire |
| (2) : Piston inférieur | (10) : Résistor en carbure de silicium |
| (3) : Embase de compression | (11) : Entrée d'argon |
| (4) : Charge | (12) : Sortie d'argon |
| (5) : Bras de levier | (13) : Fermeture du four |
| (6) : Axe de compression | (14) : Electrode |
| (7) : Dispositif de réglage du parallélisme des pistons | (15) : Soufflet supérieur |
| (8) : Ecran de réglage de la hauteur du piston | (16) : Soufflet inférieur. |

Figure 3-9 a : Machine de fluage en atmosphère contrôlée

Un soufflet métallique solidaire au sommet du four et du piston supérieur permet la mobilité de ce dernier tout en assurant l'étanchéité à cet endroit - 15 -. De même, le mouvement vertical du four pour l'ouvrir (position basse) et pour le fermer est complètement libre grâce au soufflet - 16 - qui empêche également toute fuite de gaz pendant les essais.



- I - Sabot en graphite haute densité
- II - Pastille en graphite pyrolitique
- III - Pastille en carbure de silicium
- IV - Tige de rappel
- V - Capteur de déplacement LVDT
- VI - Thermocouple W 5% Re / W 26 % Re
- VII - Echantillon

Figure 3-9h : Montage au voisinage de l'éprouvette (fluage sous Argon)

CHAPITRE 4

ETUDE MECANIQUE

Après une présentation de la méthode d'exploitation des courbes de fluage nous commentons dans ce chapitre les résultats obtenus sur deux types de matériaux, différents entre eux par leur ajout de frittage respectif.

La première partie est consacrée à l'étude du fluage du matériau fritté en présence de $MgAl_2O_4$ et la seconde partie, à celle de deux variétés de matériaux frittés en présence d'ajouts à base de Y_2O_3 . Dans chacune de ces études, sera faite une évaluation des conditions limites d'utilisation des matériaux et une détermination des paramètres du fluage, pour en déduire le mécanisme de déformation. La seconde partie traite en plus les conditions d'amélioration de la résistance en fluage.

I - EXPLOITATION DES COURBES DE FLUAGE

Le principe des essais de fluage est de mesurer la vitesse de déformation d'une éprouvette soumise à une contrainte et à une température données. Ceci a pour but de déterminer successivement l'influence de la contrainte et celle de la température sur la vitesse de déformation et d'en déduire le mécanisme de déformation plastique du matériau. Nous allons voir dans un premier temps la méthode d'obtention de la courbe de fluage $\varepsilon(t)$, ensuite, nous parlerons de la détermination de l'exposant de contrainte et de l'énergie d'activation puis de l'allure typique des courbes de fluage.

I - 1. DEPOUILLEMENT DES COURBES $\Delta l(t)$.

Lors d'une expérience de fluage en compression on enregistre à tout instant la variation de longueur relative Δl de l'éprouvette.

La déformation rationnelle ε est calculée point par point par :

$$\varepsilon = \int_{l_0}^{l_t} \frac{dl}{l} = \text{Ln} \frac{l_t}{l_0} = \text{Ln} (1 - \varepsilon_0)$$

où $\varepsilon_0 = \frac{|\Delta l|}{l_0}$ est la déformation rapportée à la longueur initiale de l'éprouvette

La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}_s$ du fluage stationnaire est obtenue par la détermination de la pente de la portion linéaire de la courbe $\varepsilon(t)$.

Dans la suite du travail, la vitesse de déformation du stade stationnaire $\dot{\varepsilon}_s$ sera notée $\dot{\varepsilon}$.

En ce qui concerne la contrainte, sa valeur vraie compte tenu de la variation de section de l'éprouvette au cours de la compression est de la forme :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} (1 - \varepsilon_0)$$

où S_0 est la section initiale de l'éprouvette.

Pour les faibles taux de déformation (< 10 %) on peut supposer la contrainte constante pendant la totalité de l'essai.

I-2. DETERMINATION DES PARAMETRES DU FLUAGE

De façon classique, la vitesse de déformation a été analysée selon une loi typique des mécanismes de déformation à haute température :

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

où $A(s)$ dépend principalement de la microstructure et de la composition, et l'exposant de contrainte n et l'enthalpie libre d'activation ΔG caractérisent le mécanisme microscopique qui contrôle la déformation.

I-2.1. Détermination de l'exposant de contrainte n .

A partir de l'expression $\dot{\epsilon}$ sous forme d'une loi rhéologique de type puissance, $\dot{\epsilon} = B \sigma^n$ où B est une fonction de la structure et de la température, on déduit que :

$$n = \left[\frac{\Delta \text{Ln } \dot{\epsilon}}{\Delta \text{Ln } \sigma} \right]_{T, A(s)}$$

Il existe deux méthodes de détermination de n :

a) La méthode conventionnelle pour des états ayant des microstructures et compositions supposées comparables. On effectue une succession d'essais isothermes à différentes contraintes constantes. Les vitesses de déformation prélevées à des instants similaires et les contraintes correspondantes sont reportées sur un diagramme $(\log \sigma, \log \dot{\epsilon})$. On en déduit la valeur de n par la pente de la droite obtenue.

b) La méthode différentielle où l'identité de structure est beaucoup plus probable. Cette méthode consiste à effectuer sur un essai de fluage isotherme des sauts de contraintes, puis à prélever les vitesses correspondantes. On obtient alors une valeur de n pour chaque saut. On peut également placer les points $(\sigma, \dot{\epsilon})$ dans un diagramme $(\log - \log)$, puis en déduire la pente de la droite obtenue. On peut mettre alors en évidence l'évolution du mécanisme de déformation durant un même essai de fluage en observant les éventuels changements de pente.

I-2.2. Détermination de l'enthalpie d'activation ΔH

La déformation plastique a été établie comme un processus thermiquement activé et l'évaluation de l'énergie d'activation complète les données nécessaires à l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de déformation.

L'énergie d'activation est déduite de l'expression $\dot{\epsilon}$ sous forme d'une loi d'Arrhénius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp \left(- \frac{\Delta G}{kT} \right)$$

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

$$\Delta H = \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma, A(s)} = -k \left[\frac{\partial \text{Ln } \dot{\epsilon}}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_{\sigma, A(s)}$$

Cette relation suppose que $\dot{\epsilon}_0$ ne dépend pas de la température et cette approximation n'induit en fait qu'une faible erreur.

Comme l'exposant de contrainte n , ΔH peut être déterminée de façon conventionnelle à partir de différents essais de fluage isocontraintes à différentes températures, ou de façon différentielle à partir des sauts de température effectués sur un essai à contrainte constante. On reporte sur un diagramme $\left(\frac{1}{T}, \text{Ln } \dot{\epsilon} \right)$ les valeurs de $\dot{\epsilon}$ mesurées pour chaque température et pour une contrainte donnée, la pente de la courbe obtenue correspond à $-\frac{\Delta H}{k}$.

L'enthalpie d'activation déterminée conventionnellement n'est qu'apparente puisqu'elle provient de plusieurs éprouvettes de structure et composition probablement différentes.

I-3. ALLURE TYPIQUE DES COURBES DE FLUAGE

I-3.1. Détermination de la vitesse de fluage

La figure 4-1. montre l'allure typique d'une courbe de fluage de la variété A. A 1200°C, sous 100 MPa, nous observons le stade primaire de durée 20 à 30 heures puis le stade secondaire où la vitesse ne cesse de décroître lentement au cours du temps. La courbe $\dot{\epsilon}(t)$ facilitera la comparaison des vitesses de déformation de plusieurs éprouvettes entre elles, et la localisation de la vitesse de fluage quasi-stationnaire à prélever. L'état strictement stationnaire visible dans la partie horizontale de la courbe de vitesse, n'est atteinte qu'après 200 heures de fluage.

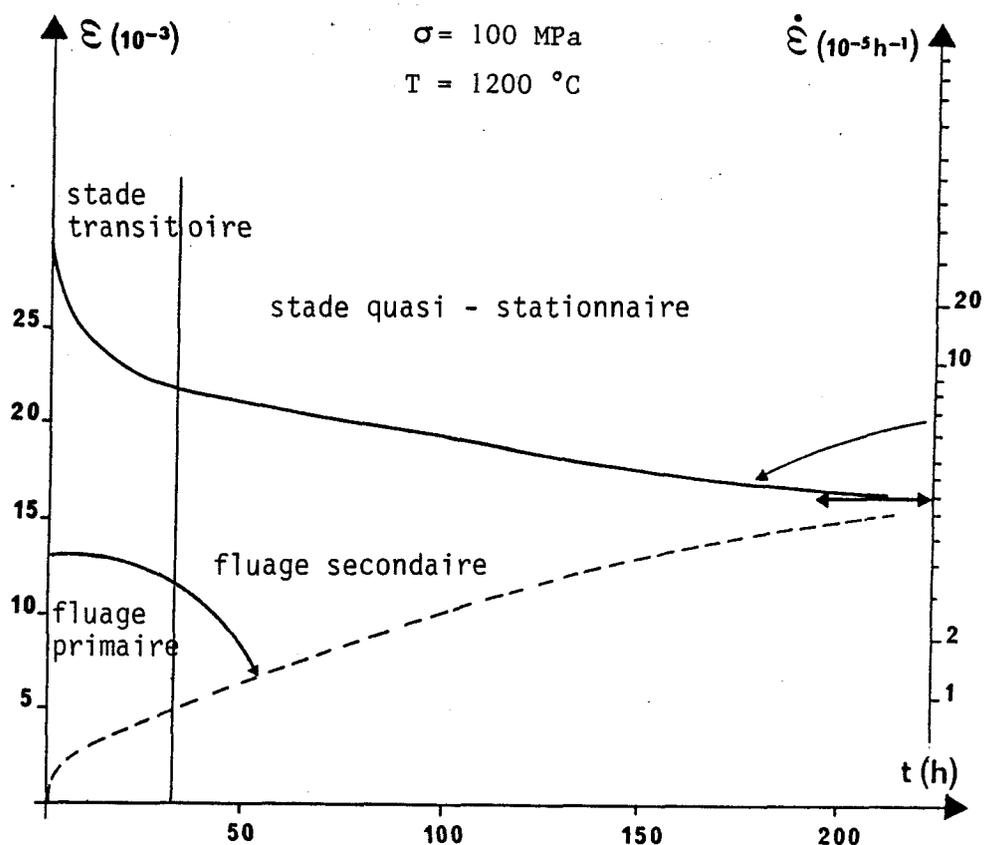


Figure 4-1 : Allure typique d'une courbe de fluage de la nuance A

I-3.2. Contribution viscoélastique au fluage

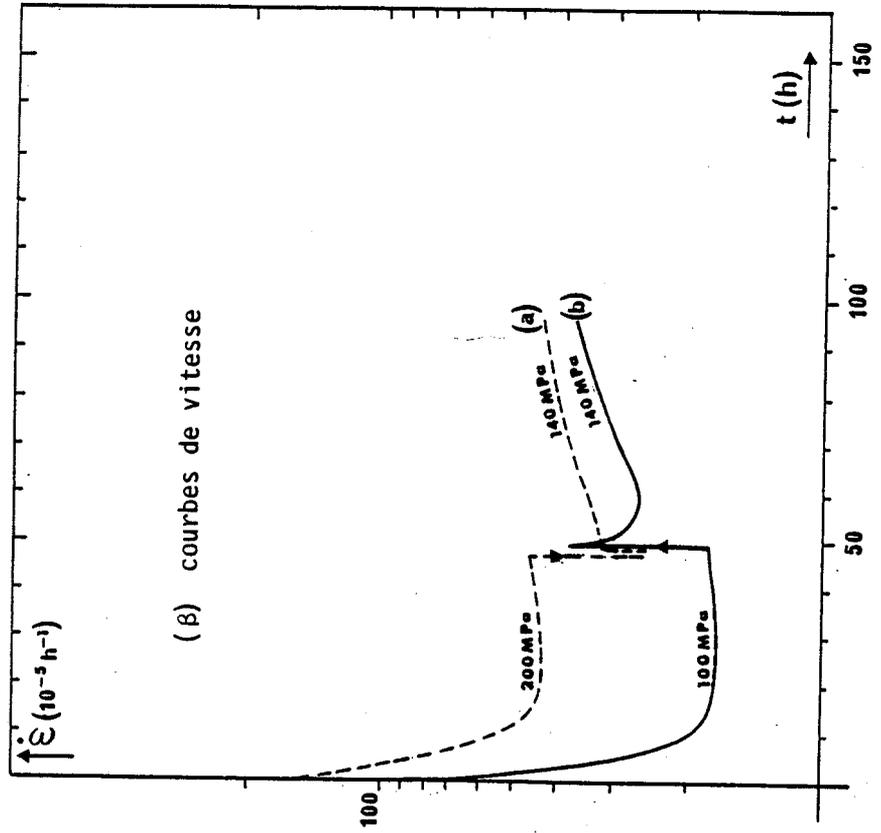
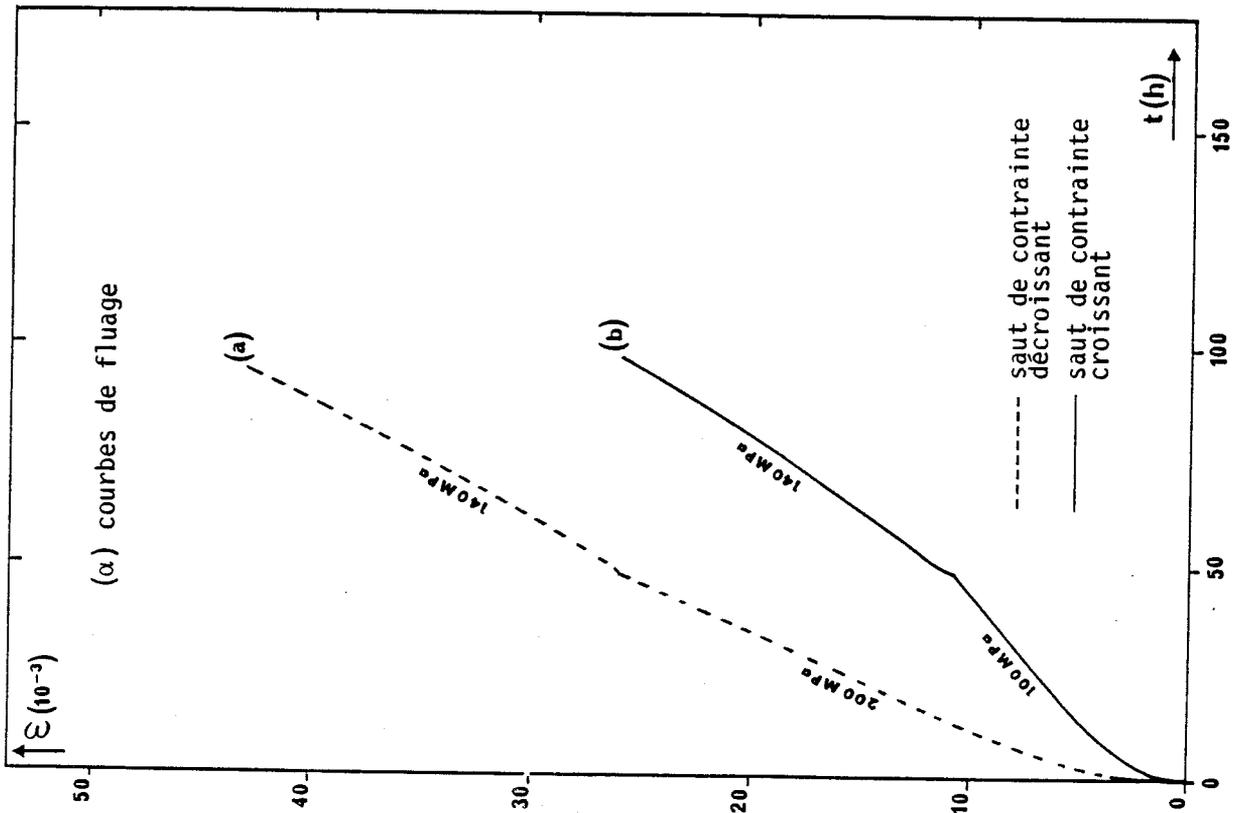
Le comportement viscoélastique est lié à la redistribution des contraintes dans les matériaux à phase vitreuse aux joints de grains, et se produit systématiquement dès l'application d'une charge en début de fluage et dès la modification de la contrainte appliquée sur l'éprouvette en cours de fluage.

Une observation de la manifestation de ce comportement sur les courbes de fluage est présentée sur la figure 4-2 pour un chargement et un déchargement de l'éprouvette. L'évolution des vitesses de fluage en fonction du temps montre les faits suivants :

a) Une augmentation de contrainte à partir de 100 MPa vers 140 MPa provoque un stade transitoire analogue à celui du début du fluage. La vitesse de déformation correspond alors à un glissement intergranulaire visqueux et diminue progressivement du fait de l'accommodation élastique par les aspérités aux joints de grains.

b) Une diminution de la contrainte provoque une annulation de la vitesse de déformation ; un recouvrement viscoélastique de la déformation résulte de la relaxation des contraintes internes emmagasinées dans le matériau. La vitesse remonte ensuite progressivement vers la vraie valeur correspondant à la contrainte appliquée et qui est atteinte seulement 10 heures après le saut.

Figure 4-2 : Observation du fluage viscoélastique après les sauts de contrainte
T = 1340°C



II - ETUDE DU FLUAGE DU MATERIAU FRITTE EN PRESENCE DE MgAl₂O₄ (A)

Le spinelle, MgAl₂O₄ est un ajout efficace pour le frittage de Si₃N₄ ; le matériau obtenu fait preuve de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante. Cependant, à haute température la fusion du verre laissé par le liquide de frittage entre les joints de grain en affecte la résistance mécanique. Cette partie concerne l'étude du fluage par compression sous air à partir de 1200°C et la détermination du mécanisme qui gouverne la déformation de ce matériau.

Les paramètres de fluage traduisent l'effet de la contrainte et de la température sur la vitesse de déformation. Leur détermination a été effectuée à partir d'un ensemble de courbes qui illustrent également le comportement général en fluage du matériau étudié.

II-1 PRESENTATION DES COURBES DE FLUAGE

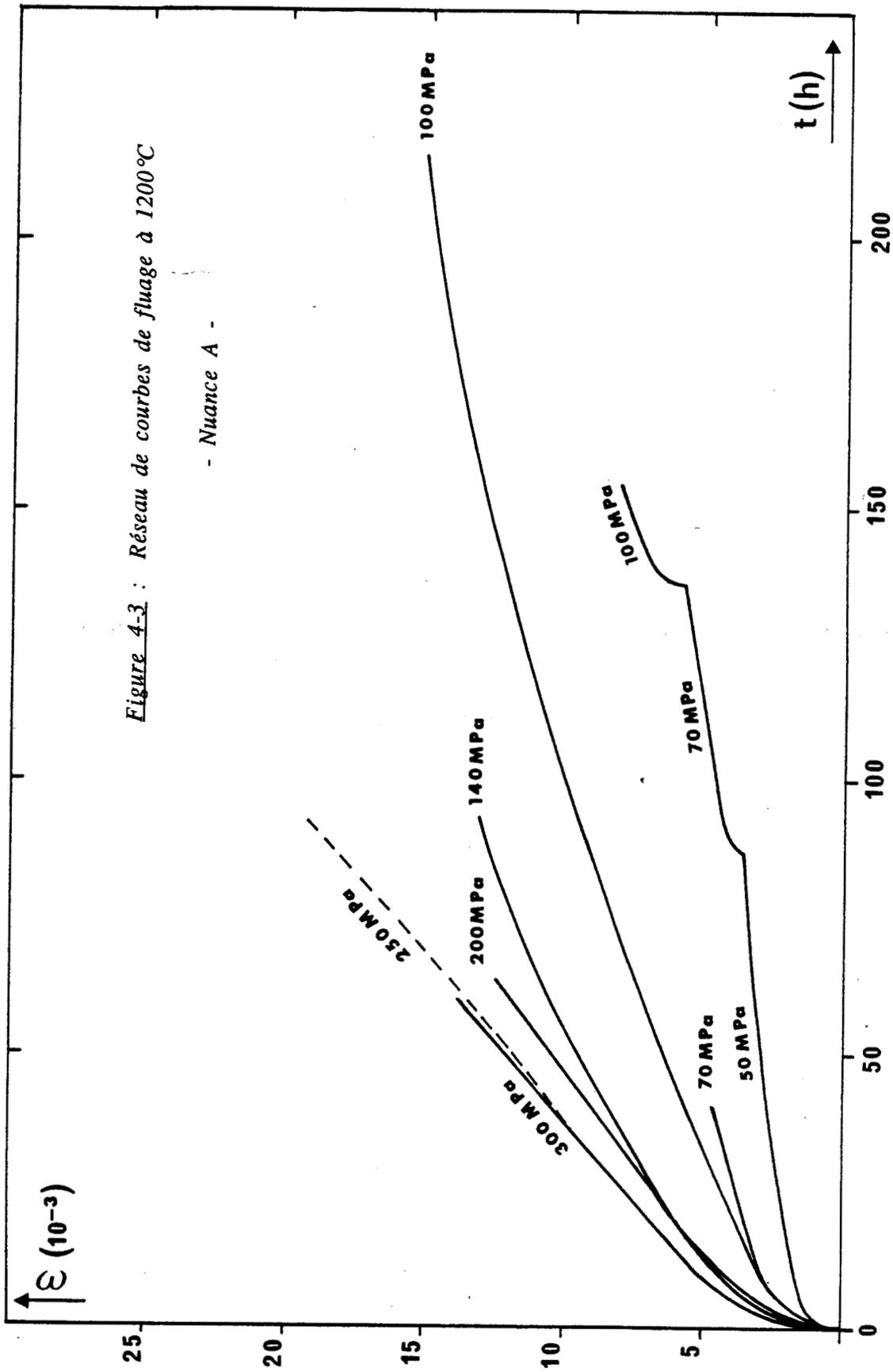
Des échantillons ont été déformés à 1200, 1266, 1320°C sous différentes contraintes allant de 50 à 300 MPa. Les réseaux de courbes correspondants présentés sur les figures 4-3, 4-4, 4-5 montrent qu'aux trois températures, le fluage passe par un stade primaire de durée variable (20 à 30 heures), puis secondaire pour toutes les contraintes. Le stade tertiaire apparaît à partir de 200 MPa à 1266°C et 1320°C et se termine par la rupture de l'éprouvette après environ 5 % de déformation à 1266°C et 10 % à 1320°C.

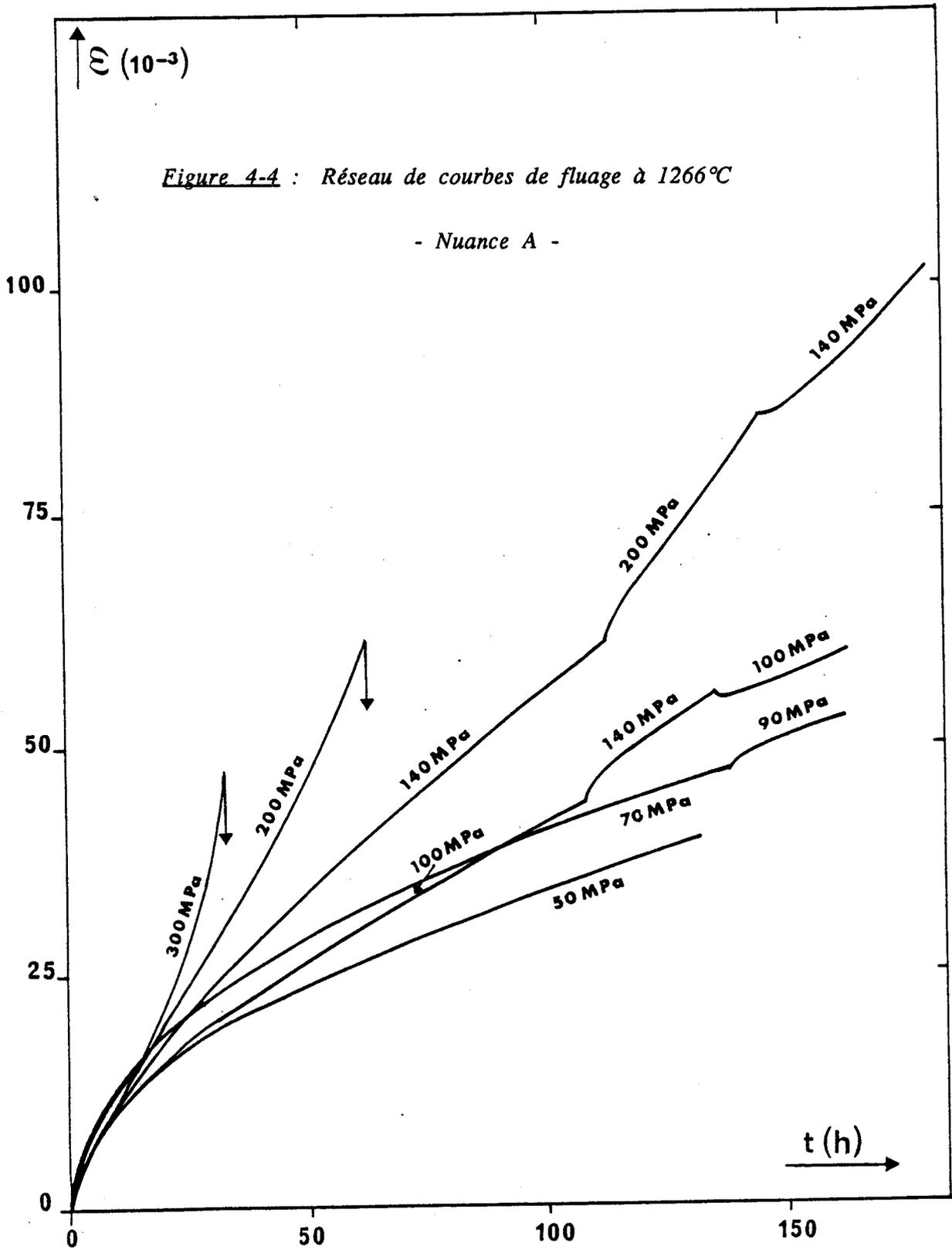
A partir de ces courbes, nous avons déterminé les exposants de contrainte (n) et l'enthalpie d'activation (ΔH) du fluage.

II-2. EXPOSANTS DE CONTRAINTE

Les exposants de contrainte à 1200, 1266, 1320°C mesurés à partir des vitesses de déformation stationnaire sont déduits des droites $\dot{\epsilon}(\sigma)$ de la figure 4-6 a.

Aux trois températures, l'exposant de contrainte conventionnel n_c avoisine l'unité, et vaut respectivement 1,1 - 1,0 - 1,2.





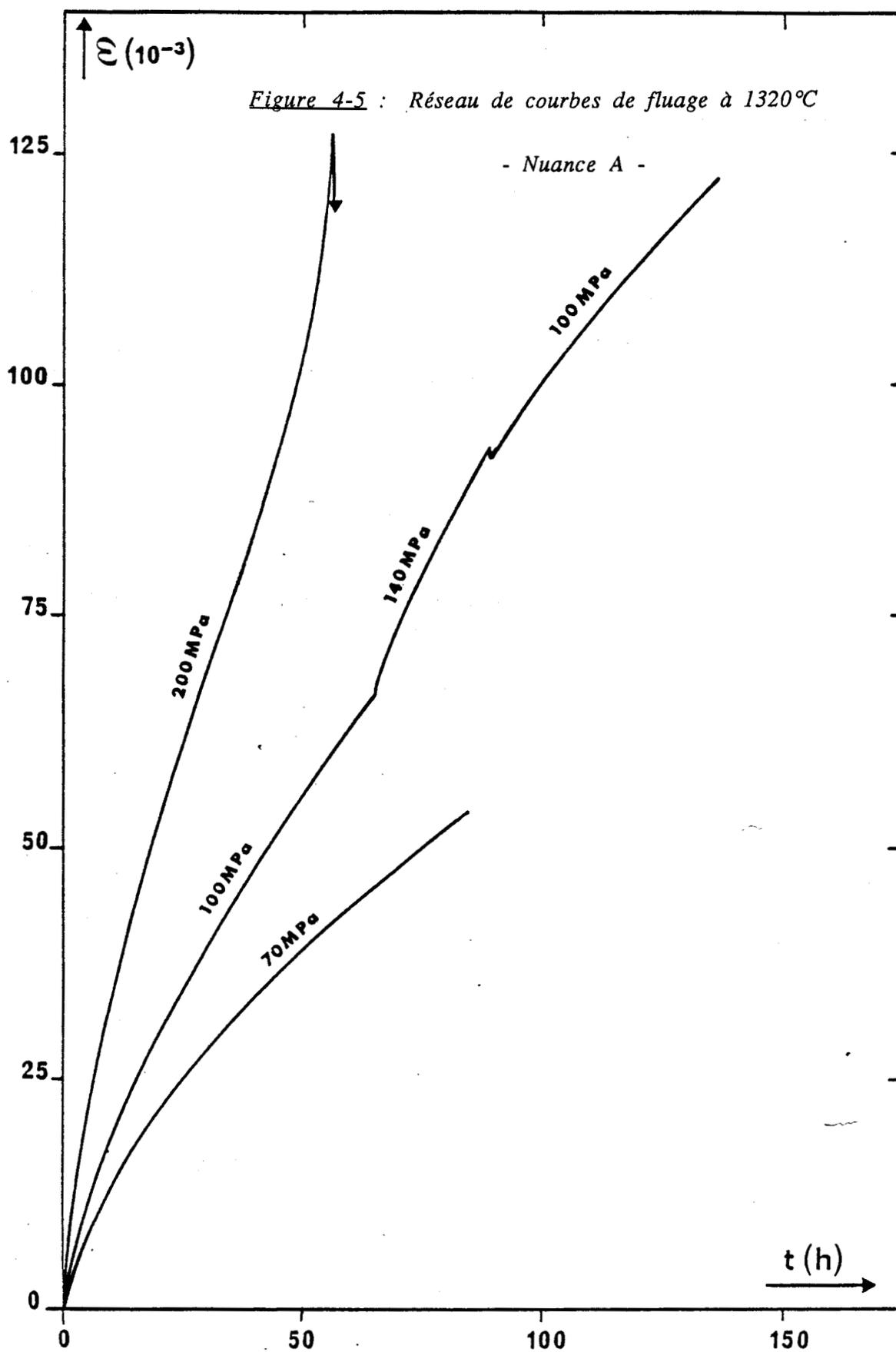
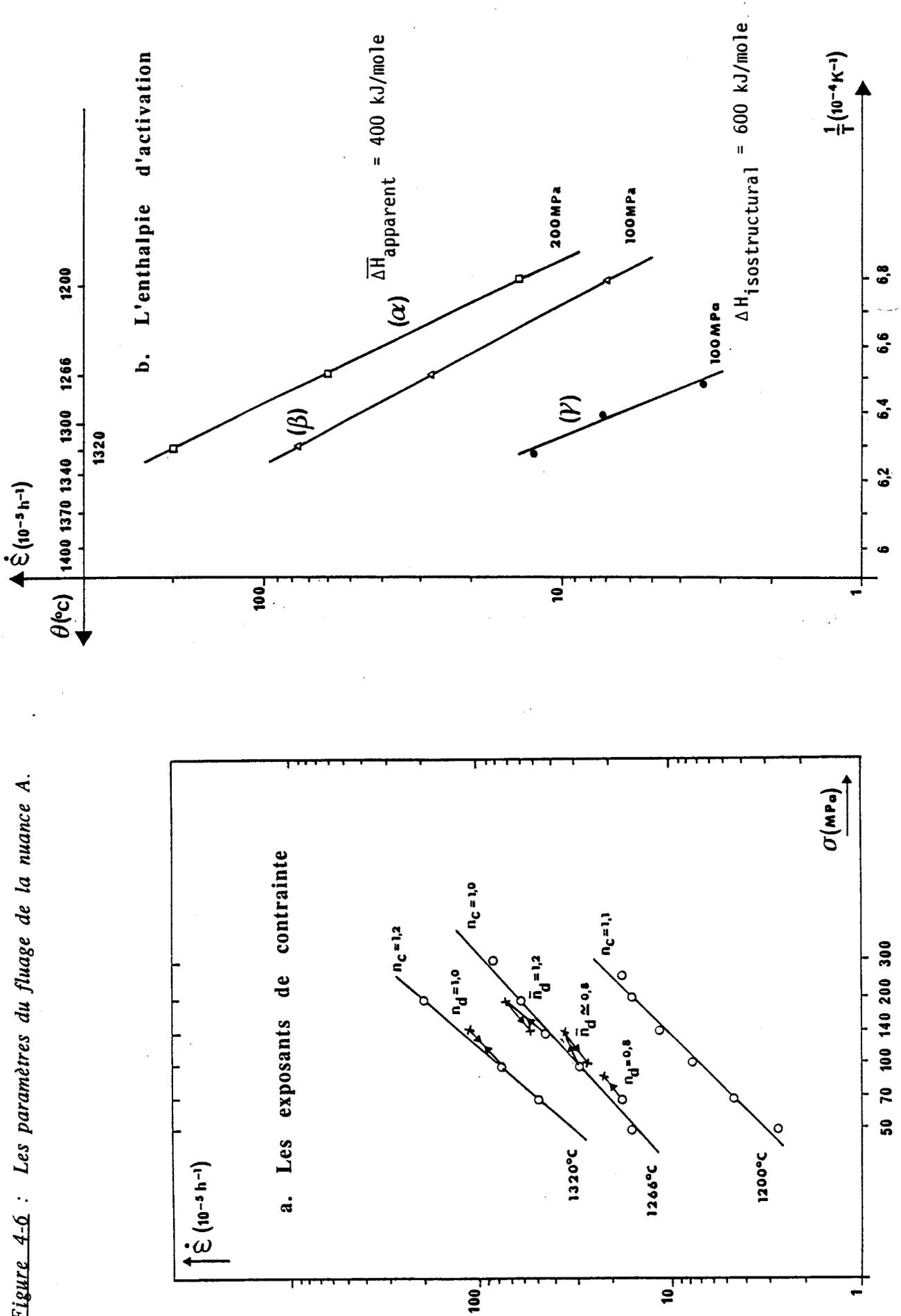


Figure 4-6 : Les paramètres du fluage de la nuance A.



Ces valeurs constituent une moyenne à une température donnée sur le domaine de contrainte étudié. Cependant, elles ne peuvent traduire précisément, ni l'existence d'une accélération du fluage à 1266°C pour les fortes contraintes, ni inversement, la persistance d'un fluage quasi-stationnaire à 1320°C pour $\sigma < 200$ MPa. Par la suite, une détermination de l'exposant de contrainte par la méthode différentielle n_d devrait permettre une telle distinction.

A partir des sauts de contrainte effectués sur la plupart des essais de fluage précédents, les exposants de contrainte différentiels représentés par la pente des segments fléchés sur la figure 4-5 ont donné les valeurs suivantes :

$$\begin{array}{ll} \text{à } 1266^\circ\text{C,} & n_{d_{70 \rightarrow 90 \text{ MPa}}} = 0,8 \\ & n_{d_{100 \rightarrow 140 \text{ MPa}}} = 0,8 \\ & n_{d_{140 \rightarrow 200 \text{ MPa}}} = 1,2 \\ \text{à } 1320^\circ\text{C,} & n_{d_{100 \rightarrow 140 \text{ MPa}}} = 1 \end{array}$$

A 1266°C, ces exposants n_d traduisent une évolution progressive de la déformation du mécanisme diffusionnel pour les sauts de contrainte $\sigma \leq 140$ MPa au mécanisme conduisant à la rupture pour le saut 140 - 200 MPa.

II-3. ENTHALPIE D'ACTIVATION

Ce paramètre varie également selon la méthode de détermination. L'enthalpie d'activation apparente a été évaluée conventionnellement à partir des vitesses de déformation quasi-stationnaire d'éprouvettes différentes. Les droites $\dot{\epsilon} \left(\frac{1}{T} \right)$ sur la figure 4-6b (α, β) ont fourni une valeur de $\Delta H_{app} = 400$ kJ/mole. Cette valeur déterminée de façon phénoménologique sur des microstructures non seulement différentes mais en pleine évolution, ne peut servir pour l'identification du mécanisme du fluage stationnaire. Par la suite, nous avons procédé à la détermination différentielle de ΔH , après un temps de fluage suffisamment long par des sauts de température sur une même éprouvette. L'enthalpie d'activation isostructurale obtenue (figure 4-6b (γ)) 600 kJ/mole est physiquement plus représentative des mécanismes mis en jeu.

Conclusion

Le domaine stationnaire de fluage de ce matériau n'a pu être atteint lors des essais effectués. Toutefois, un exposant de contrainte proche de l'unité a été mesuré dans le domaine quasi stationnaire, ce qui suggère ici un mécanisme diffusionnel. L'enthalpie d'activation de ce mécanisme est de 600 kJ/mole.

Une limite inférieure de la durée de vie des éprouvettes sollicitées en compression à 1266°C peut être estimée à partir du diagramme $\sigma(t)$ de la figure 4-7. Au-delà de cette limite, la résistance en fluage chute par un mécanisme qui sera décelé par les observations microstructurales.

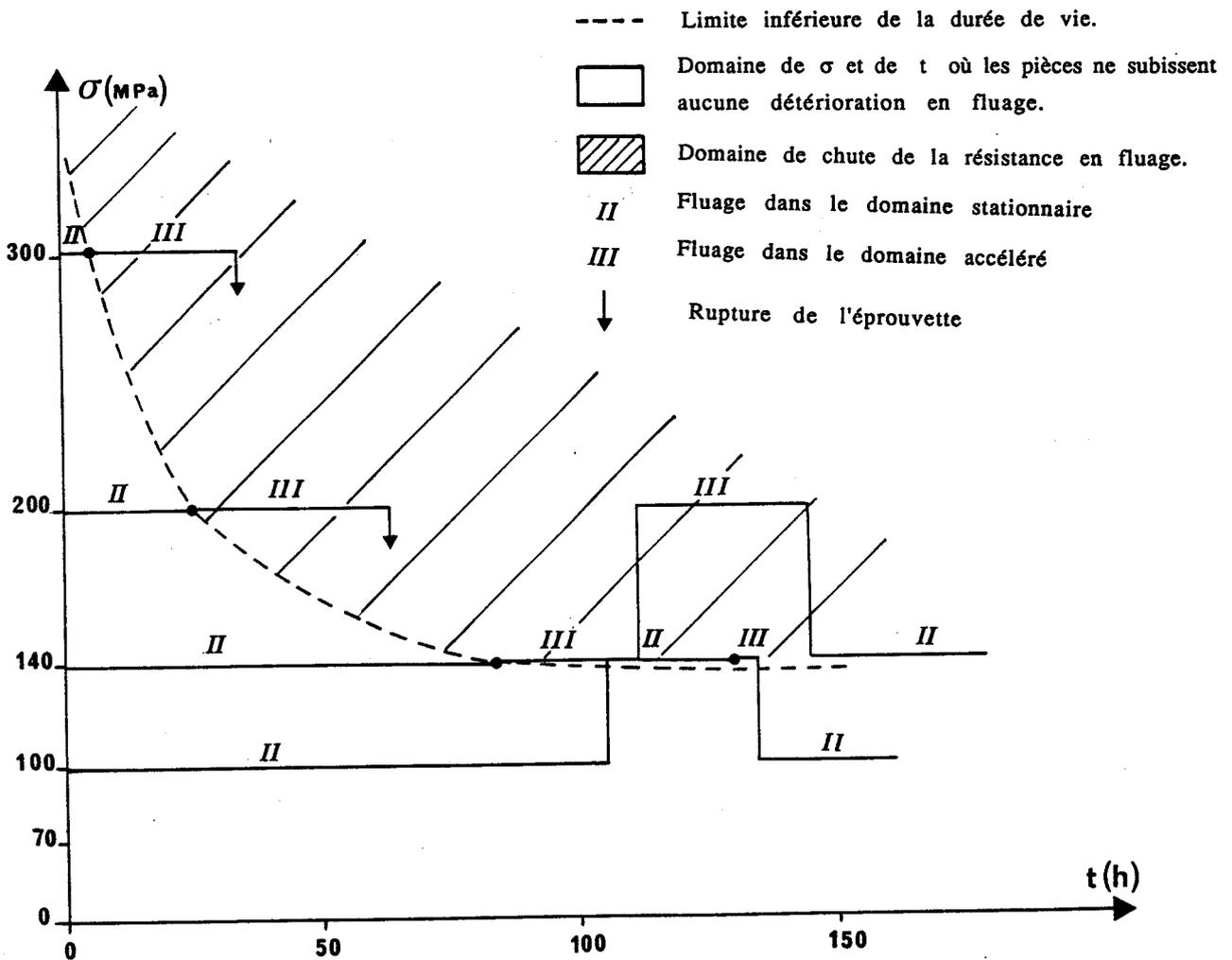


Figure 4-7 : Diagramme $\sigma(t)$ montrant le domaine de contrainte et de durée d'utilisation à 1266°C.

III - ETUDE DU FLUAGE DES VARIETES FRITTEES EN PRESENCE DE Y₂O₃, AlN, Al₂O₃.

La persistance de la phase vitreuse aux joints de grains détériore le matériau soumis à des sollicitations thermomécaniques sévères. Ce problème pourrait être minimisé en utilisant un ajout de frittage à base de Y₂O₃ qui, sous des conditions adéquates, permet la dévitrification du verre intergranulaire. Ce paragraphe concerne l'étude du fluage par compression de deux variétés d'un matériau fritté en présence de Y₂O₃, Al₂O₃ et AlN, qui diffèrent entre elles par leur mode de mise en forme. On essaiera d'en déduire les conditions de traitement thermique et de composition pour obtenir une résistance optimale en fluage sous air.

III-1. VARIETE MISE EN FORME PAR PRESSAGE (B)

Afin de déterminer les propriétés mécaniques du matériau B sous atmosphère oxydante ou non, nous avons effectué une étude détaillée du fluage sous air, suivie d'essais exploratoires sous argon.

III-1.1. Déformation sous air

Nous avons mené l'étude du fluage sous air à partir des contraintes et température 100 MPa, 1300°C pour lesquelles une déformation commence à être détectée. Nous décrivons d'abord le comportement général en fluage entre les températures 1300 - 1400°C et les contraintes 100 - 300 MPa. Nous déterminons ensuite les paramètres du fluage afin de déduire le mécanisme qui gouverne la déformation.

III-1.1.1. Description des courbes de fluage

Dans ce matériau d'élaboration industrielle, l'inhomogénéité de microstructure et de composition au sein d'une même pièce frittée induit des différences de comportement entre chaque éprouvette. On peut toutefois faire ressortir une tendance générale caractéristique du matériau à partir de l'ensemble des expériences de fluage qui consistent en :

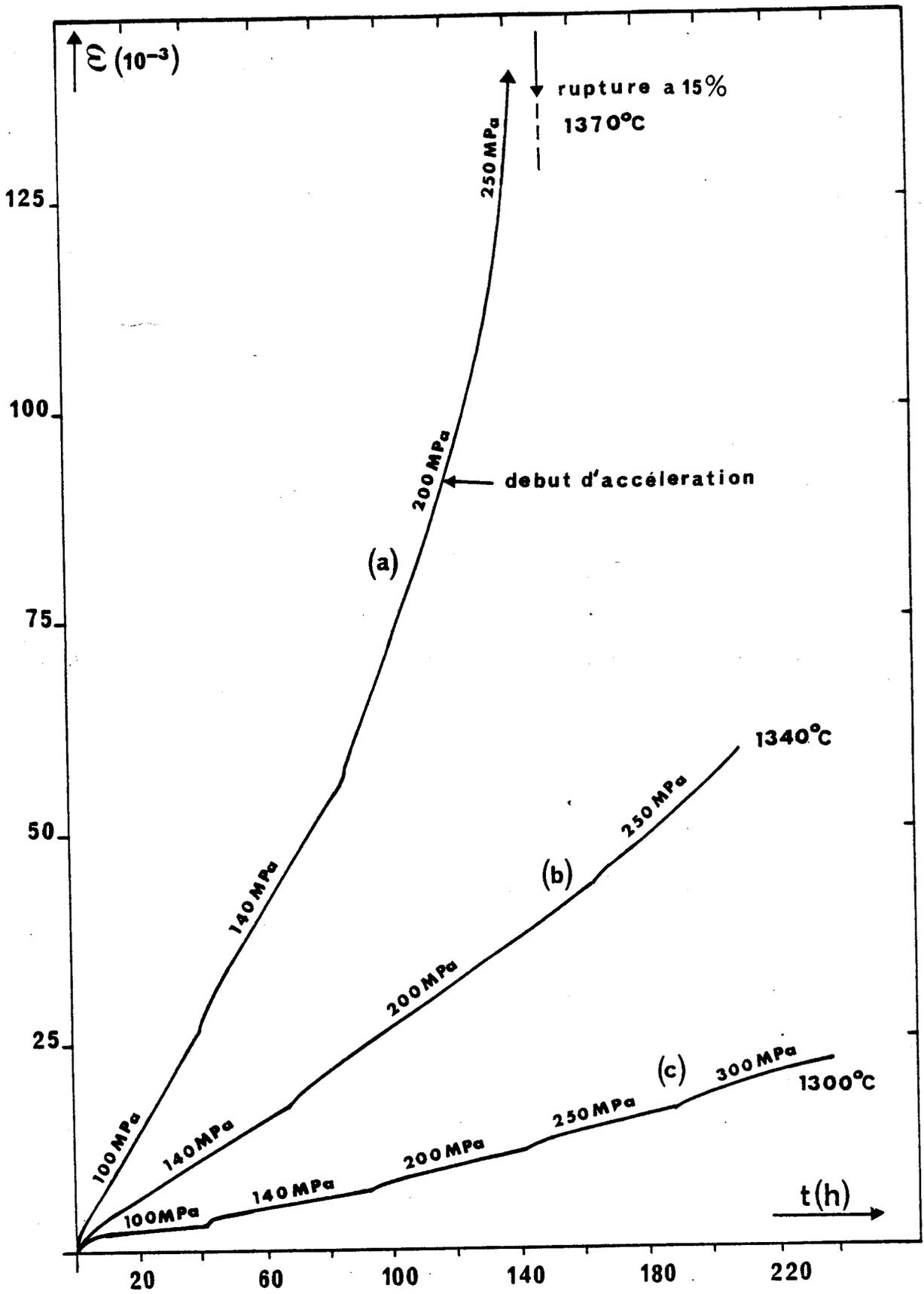


Figure 4-8 : Réseau de courbes de fluage isothermes avec les sauts de contrainte - Nuance B -

Figure 4-2 : Réseau de courbes de fluage iso-contraînte avec les sauts de température - Nuance B -

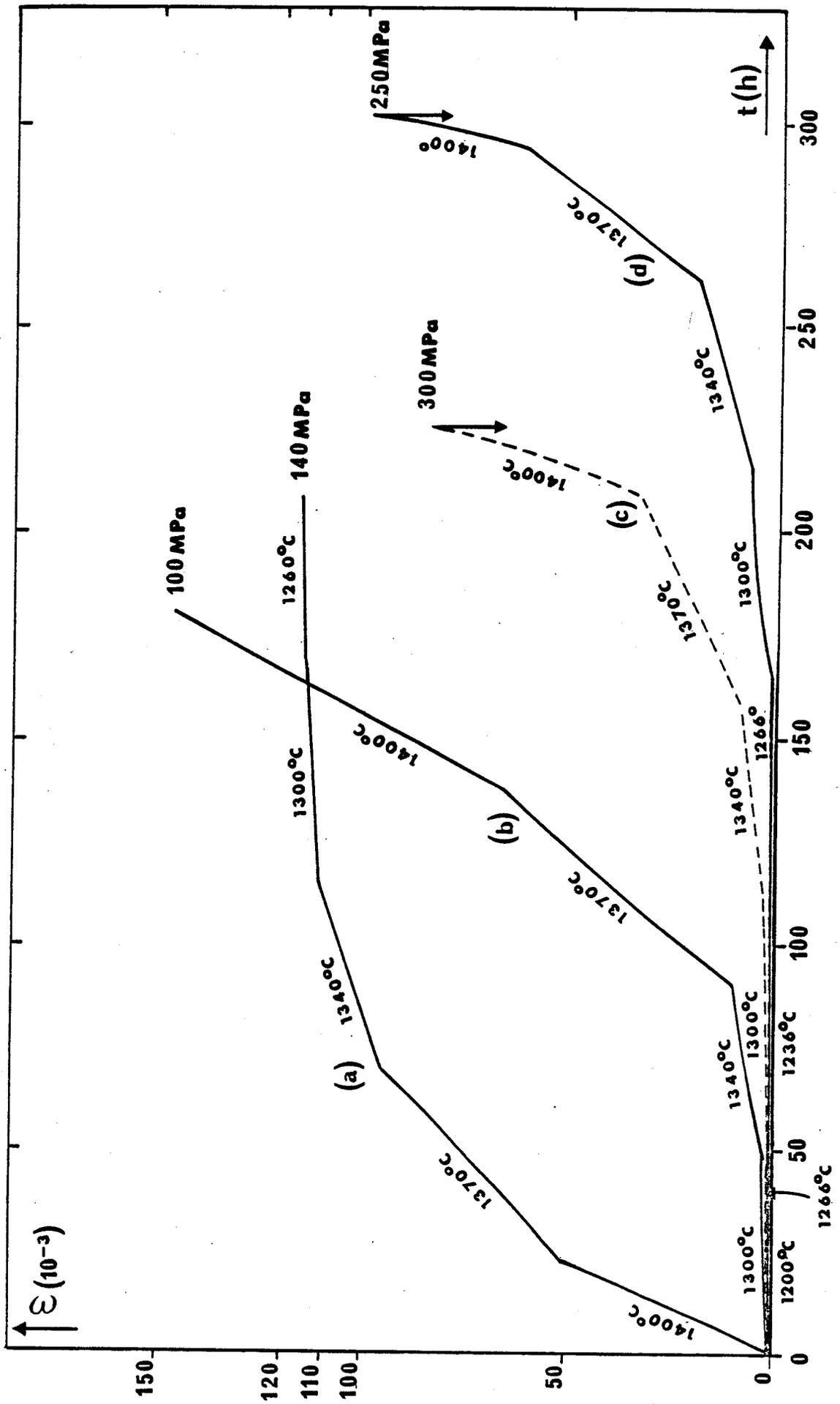
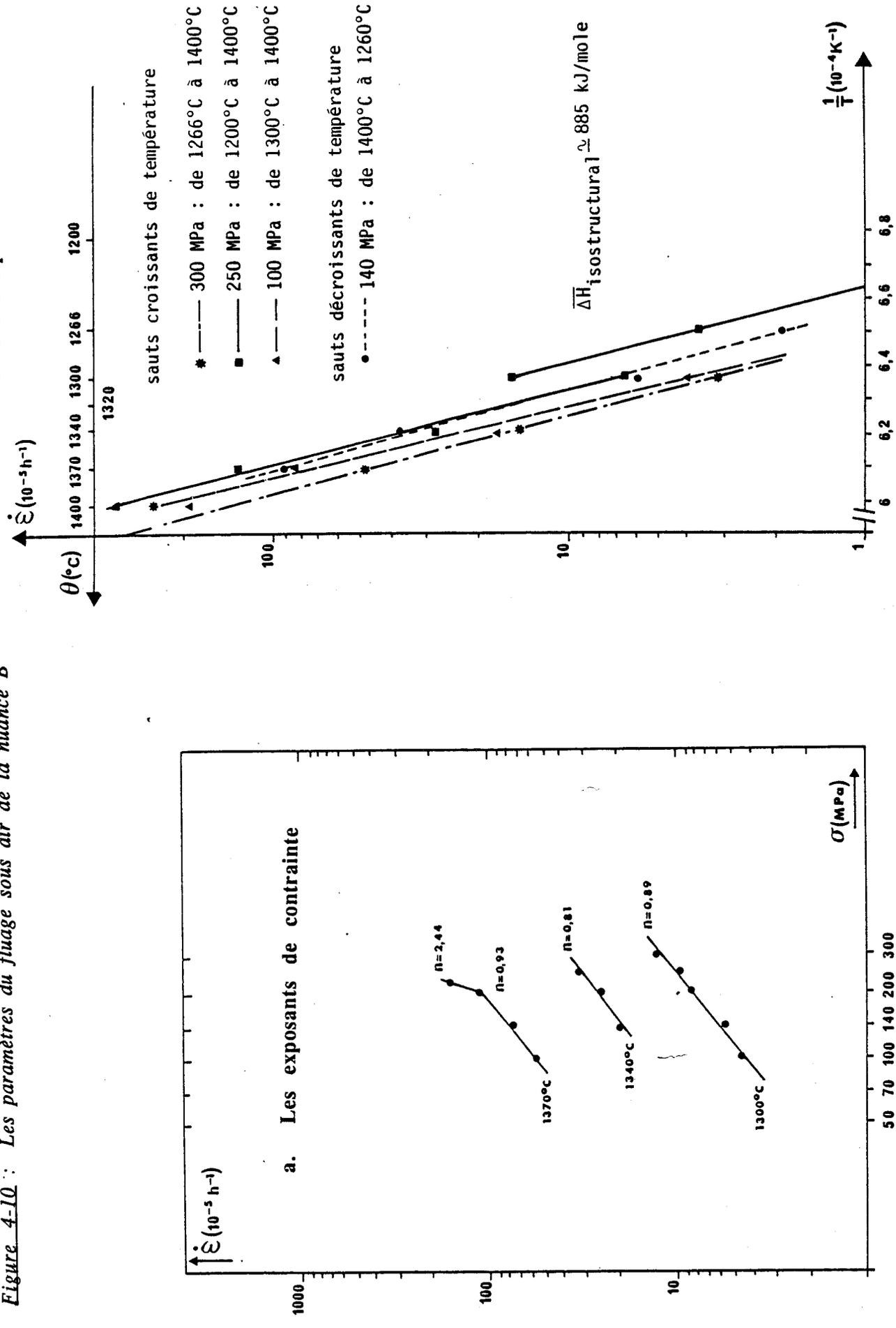


Figure 4-10 : Les paramètres du fluage sous air de la nuance B



- des essais isothermes à 1300, 1340, 1370°C sur lesquels on a effectué des sauts de contrainte de 100 à 300 MPa (figure 4-8),
- des essais isocontraintes à 100, 140, 250, 300 MPa sur lesquels on a effectué des sauts de température de 1300 à 1400°C (figure 4-9).

Le stade transitoire de durée moyenne 5 heures est visible en début du fluage et après les sauts de contrainte dans les essais isothermes. Il est presque inexistant après les sauts de température. Ce stade transitoire est donc rapidement atténué, et il est suivi d'un fluage secondaire plus proche du stationnaire.

La valeur de la vitesse de fluage et l'apparition du stade tertiaire dépend de l'action conjuguée de la contrainte de la température appliquée aux échantillons. Ainsi, l'accélération du fluage se produit dès 1340°C à 250 MPa (courbe b, figure 4-8) et se termine par la rupture à 1370°C sous 250 MPa (courbe a, figure 4-8).

En outre, les caractéristiques du fluage sont également fonction du cycle de température de l'essai. En effet, un traitement thermique à faible température augmente la résistance en fluage à 1370°C sous 250 MPa (courbe d, figure 4-9) et même à 1400°C sous 100 MPa (courbe b, figure 4-10) qui demeure stationnaire après plus de 150 heures de sauts de température croissants. Par contre, le fluage débute à 1400 et 1370°C sous 100 MPa par un stade accéléré et ne se stabilise que pour des températures plus faibles ($T \leq 1340^\circ\text{C}$) ; (courbe a, figure 4-9).

III-1.1.2. Paramètres du fluage

A partir des essais isothermes, les vitesses de déformation et les contraintes correspondantes sont reportées sur la figure 4-10a. Dans le domaine stationnaire, l'exposant de contrainte représenté par la pente du diagramme $\log \dot{\epsilon} - \log \sigma$ est la moyenne de tous les exposants déterminés par la méthode différentielle. Les valeurs trouvées pour les trois températures présentées dans le tableau 4-1 sont proches de l'unité, excepté pour le saut 200 → 250 MPa à 1370°C.

<u>Température</u>	<u>n</u>	<u>sauts de contraintes (MPa)</u>
1300°C	0,89	100 → 140 → 200 → 250 → 300
1340°C	0,81	100 → 140 → 200 → 250
	0,93	100 → 140 → 200
	2,44	200 → 250

Tableau 4-1 : Les exposants de contrainte de la nuance B.

Le mécanisme diffusionnel gouverne donc la déformation dans le stade stationnaire jusqu'à 140 MPa à 1370°C. Au-delà un mécanisme de déformation conduisant à la rupture prend place. Son identification dépendra de l'observation de la microstructure de déformation.

L'enthalpie d'activation déterminée de façon différentielle est indépendante de la contrainte et sa valeur moyenne sur l'ensemble des sauts de température vaut 885 kJ/mole. La figure 4-10b représente des droites $\dot{\epsilon} \left(\frac{1}{T} \right)$ obtenues pour chaque contrainte selon des cycles de température différents. Cette énergie a pu être calculée jusqu'à 1400°C sur l'essai isocontrainte à 100 MPa pour lequel aucune accélération de la vitesse ne s'est manifestée tout au long du fluage.

III-1.2. Déformation sous argon

Quelques essais sous argon ont été menés pour déterminer le rôle de l'atmosphère sur le comportement en fluage du Si₃N₄.

Les courbes de fluage isotherme par sauts de contrainte successifs à 1245°C, 1270°C et 1340°C sont présentées sur la figure 4-11. Dans le domaine de température et de contrainte exploré, le fluage est resté dans la phase stationnaire. Les exposants de contrainte déduits des courbes $\dot{\epsilon}(\sigma)$ sont voisins de l'unité (figure 4-12a). Une simple détermination conventionnelle de l'enthalpie d'activation apparente a été effectuée à partir des courbes de fluage, avec comme résultat : $\Delta H_{app} = 594$ kJ/mole (figure 4-12b).

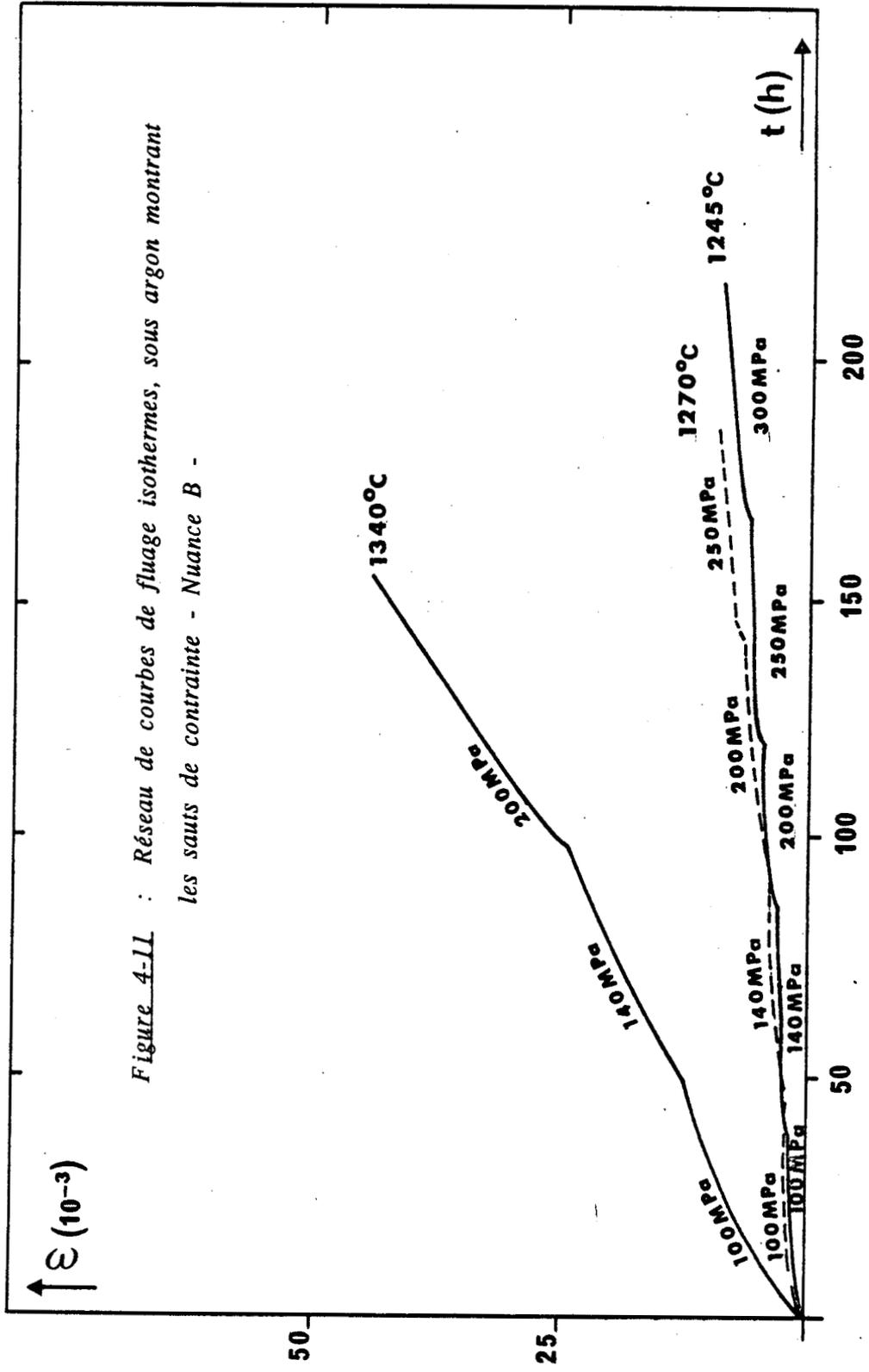
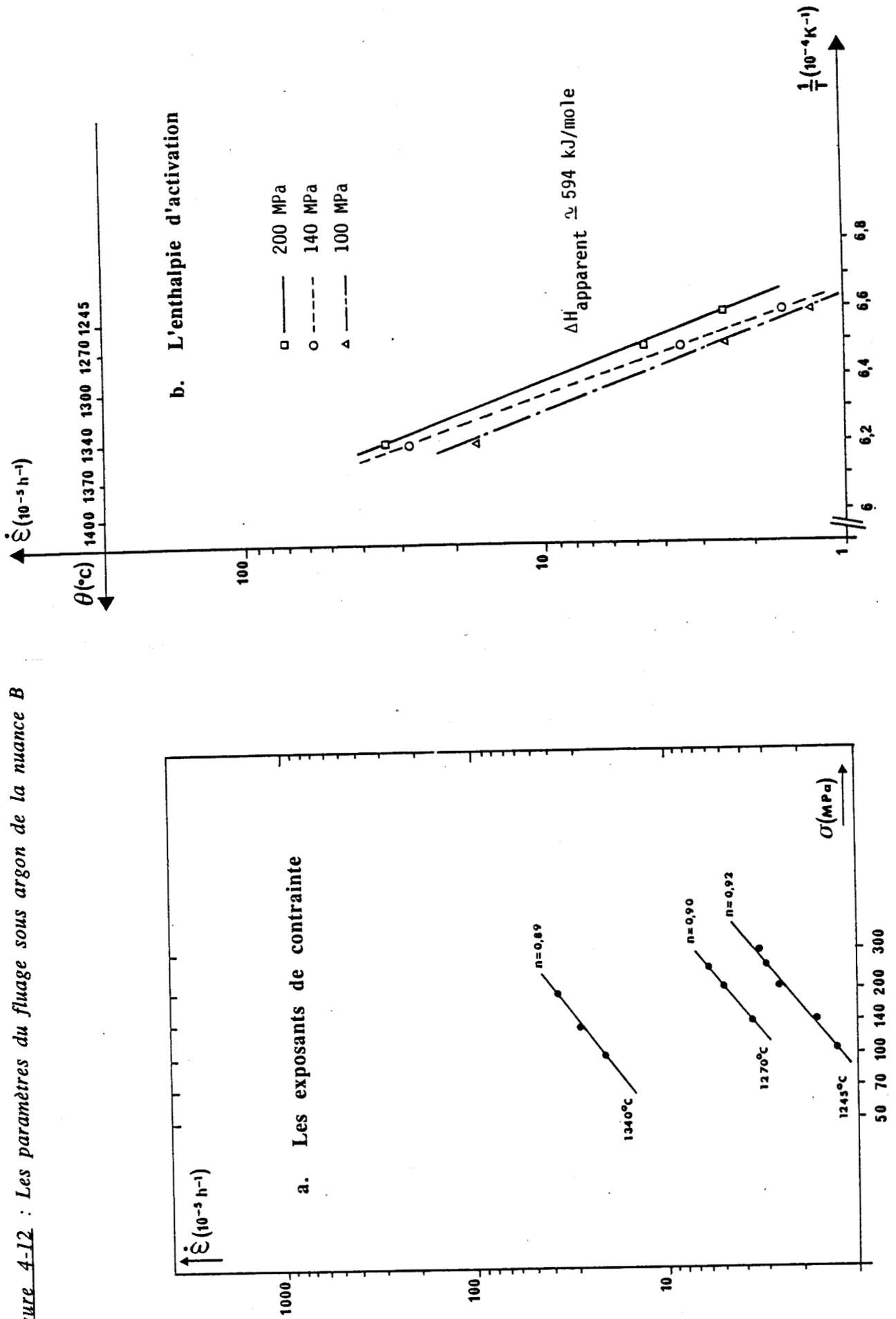


Figure 4-11 : Réseau de courbes de fluage isothermes, sous argon montrant les sauts de contrainte - Nuance B -

Figure 4-12 : Les paramètres du fluage sous argon de la nuance B



La valeur de l'exposant de contrainte, proche de l'unité, indique que le mécanisme de déformation sous argon est du type diffusionnel comme dans l'air. La valeur de l'enthalpie d'activation apparente est seulement indicative car elle est obtenue dans un domaine de plus basse température que dans l'air, là où la précision sur la mesure de la vitesse de fluage est moins grande.

La comparaison des vitesses de fluage sous air et sous argon ne met pas en évidence jusqu'à 1340°C une très grande différence de comportement.

III-1.3. Conclusion

Cette variété de matériau fait preuve d'une bonne résistance en fluage pour les températures inférieures à 1340°C. Au delà, l'accélération de la vitesse de déformation apparaît aux contraintes élevées : 250 MPa à 1340°C et 200 MPa à 1370°C. Toutefois, une amélioration de la résistance en fluage est obtenue après un séjour de 100 à 200 heures aux températures inférieures ou égales à 1340°C.

Dans le domaine stationnaire, la déformation se fait par un mécanisme diffusionnel dans l'air comme dans l'argon avec une enthalpie d'activation de 885 kJ/mole sous atmosphère oxydante.

Ce comportement semble découler de la composition des ajouts de frittage. Nous allons étudier à présent le fluage de la variété C contenant au départ les mêmes ajouts de frittage que B mais dont la mise en forme par coulage en milieu aqueux modifie la composition finale.

III-2. VARIETE MISE EN FORME PAR COULAGE (C)

Après la détermination des paramètres du fluage, nous verrons que l'effet d'un recuit à 1340°C conduit à une évolution bénéfique pour le matériau. Finalement, une comparaison sera faite avec une variété sans AlN.

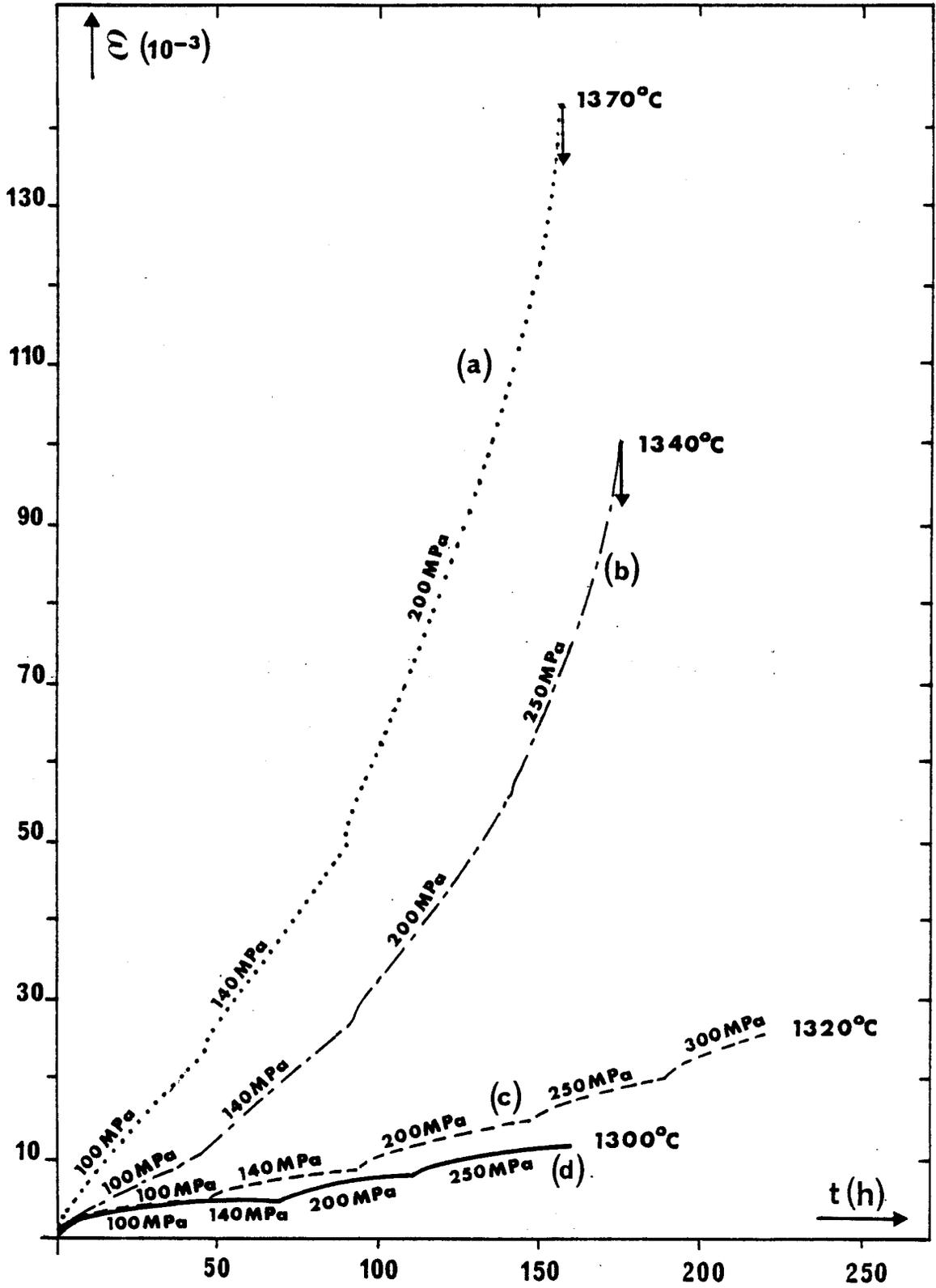


Figure 4-13 : Réseau de courbes de fluage isotherme avec les sauts de contrainte - Nuance C -

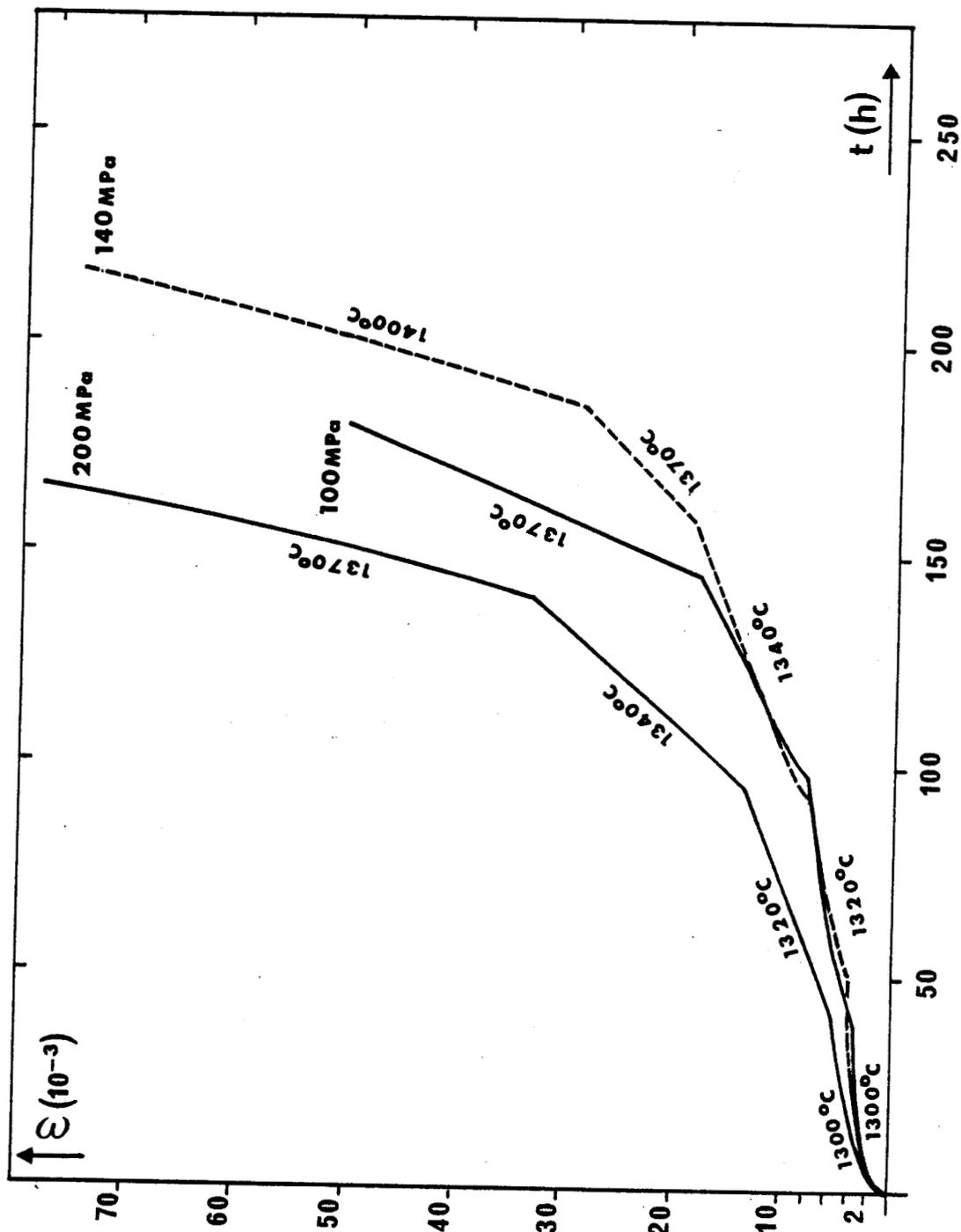


Figure 4-14 : Réseau de courbes de fluage isocontraintes avec les sauts de température. - Nuance C.

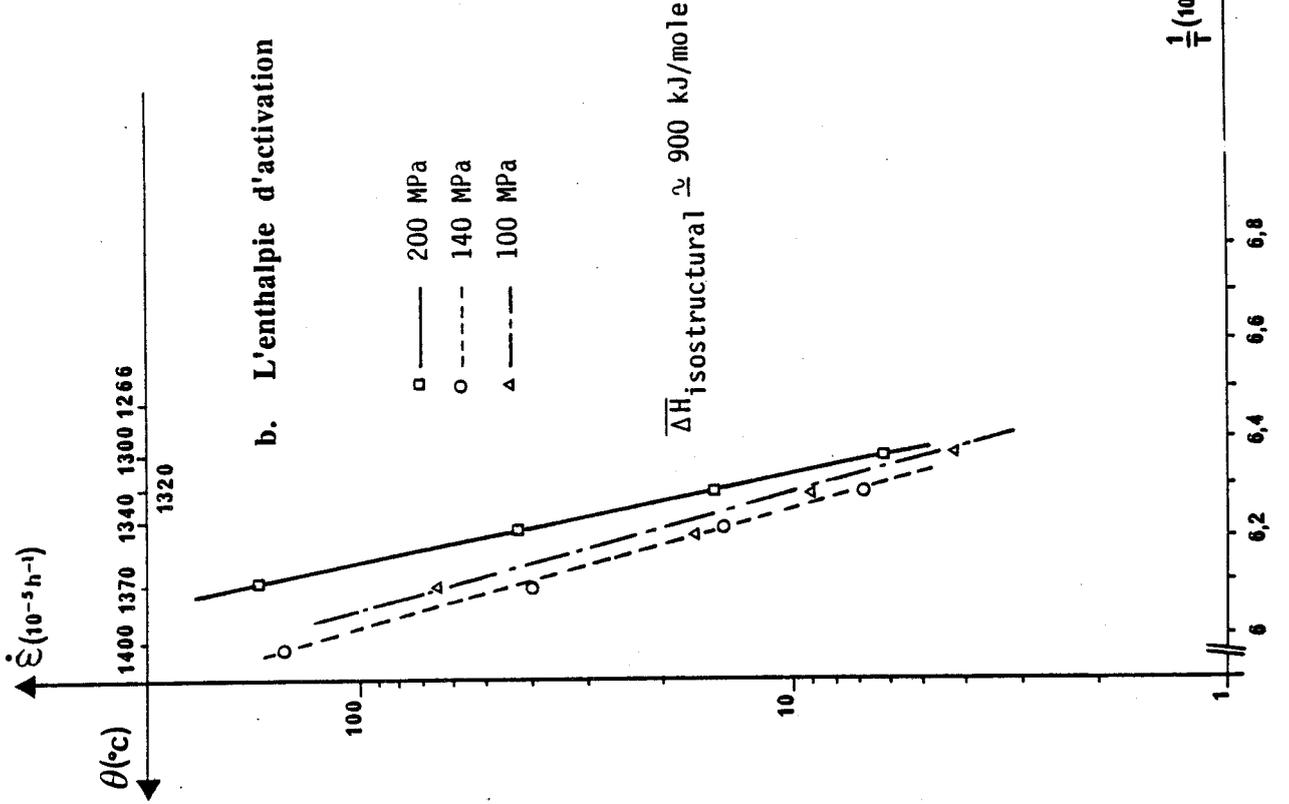
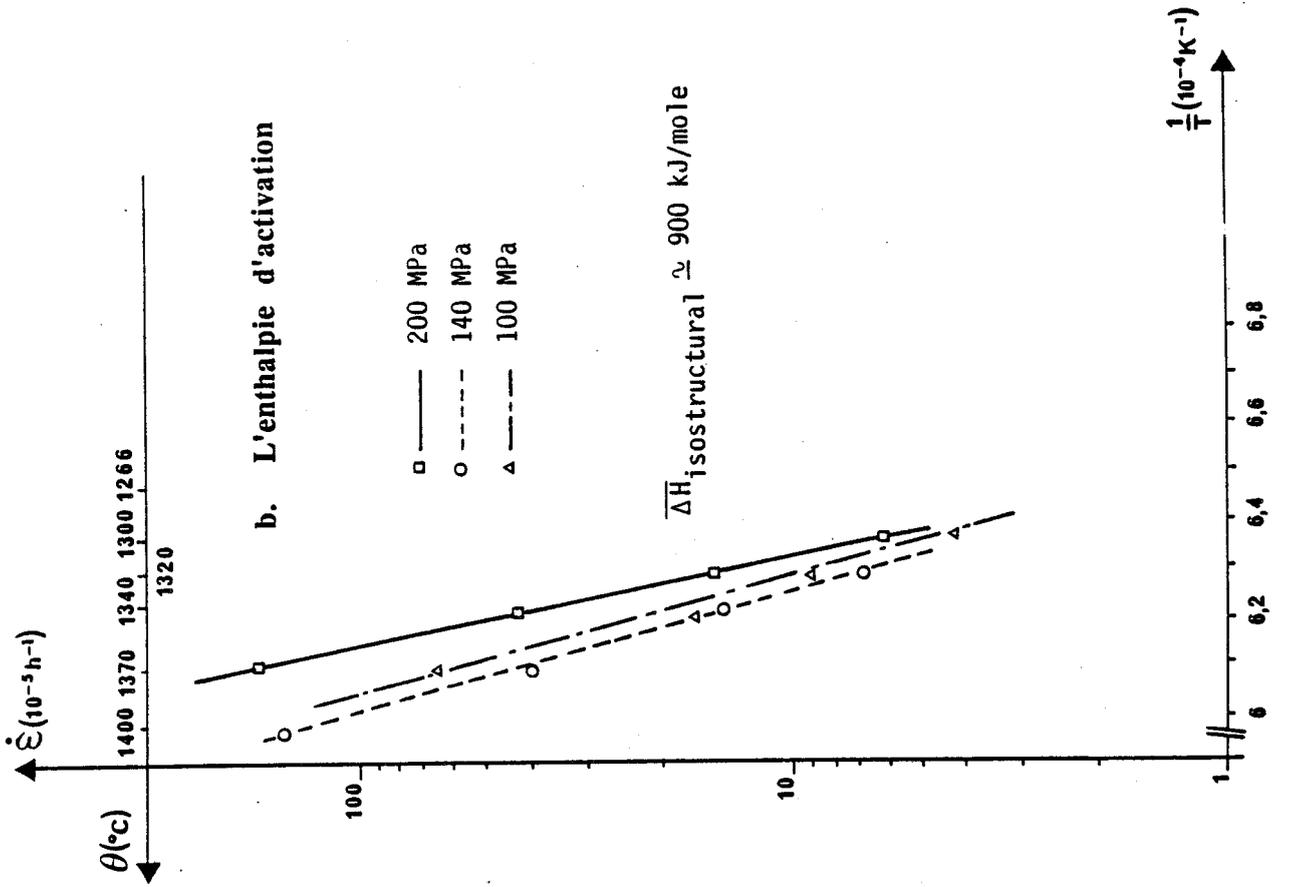


Figure 4-15 : Les paramètres du fluage de la nuance C.

III-2.1. Description des courbes de fluage et détermination des paramètres.

Cette variété se caractérise par une décroissance plus marquée de la résistance en fluage à 1340°C.

La figure 4-13 présente les courbes de fluage isothermes à 1300, 1320, 1340 et 1370°C. Pour $T \geq 1340^\circ\text{C}$, les éprouvettes se déforment très rapidement et finissent par se rompre à 250 MPa pour 1340°C (courbe b) et à 200 MPa pour 1370°C (courbe a). Aux températures $T \leq 1320^\circ\text{C}$, le fluage demeure secondaire et aboutit à des faibles taux de déformation (courbes c et d).

Les exposants de contrainte obtenus à partir des droites $\dot{\epsilon}(\sigma)$ de la figure 4-15a sont présentés dans le tableau 4-2.

<u>Température</u>	<u>n</u>	<u>sauts de contraintes (MPa)</u>
1300°C	1,19	100 → 140 → 200 → 250
1320°C	0,97	100 → 140 → 200 → 250 → 300
1340°C	1,60	100 → 140 → 200 → 250
1370°C	1,50	100 → 140 → 200

Tableau 4-2 : Les exposants de contrainte de la nuance C

Le fluage est diffusionnel à $T \leq 1320^\circ\text{C}$ tandis qu'à 1340°C et 1370°C le mécanisme conduisant à la rupture apparaît depuis le début du fluage.

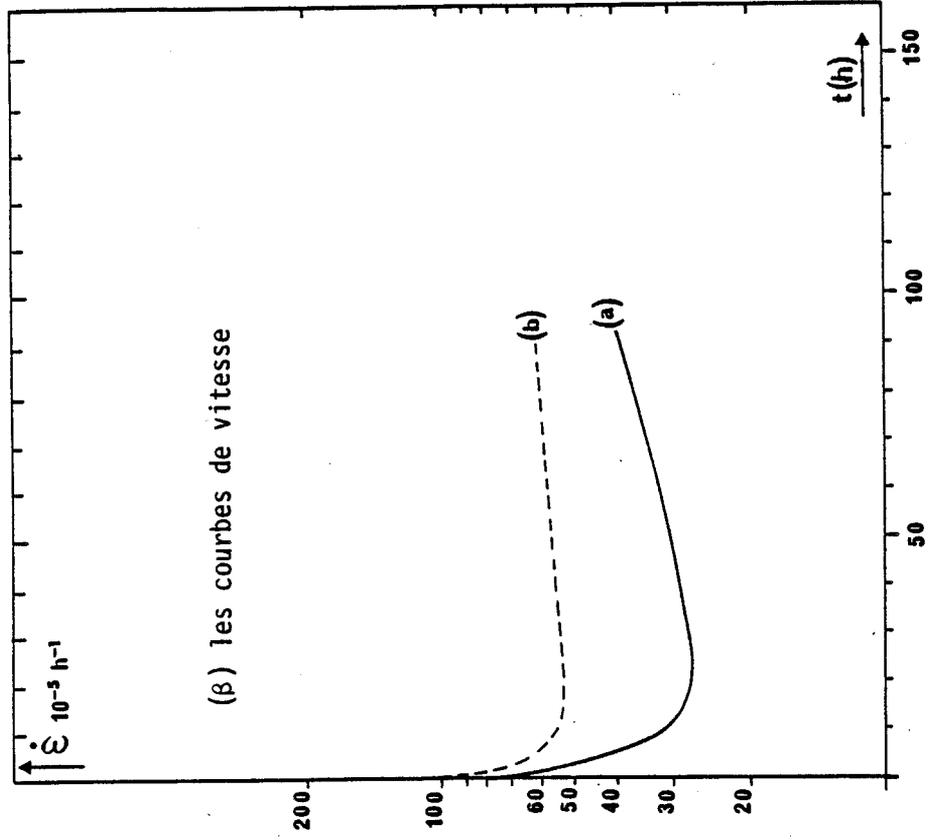
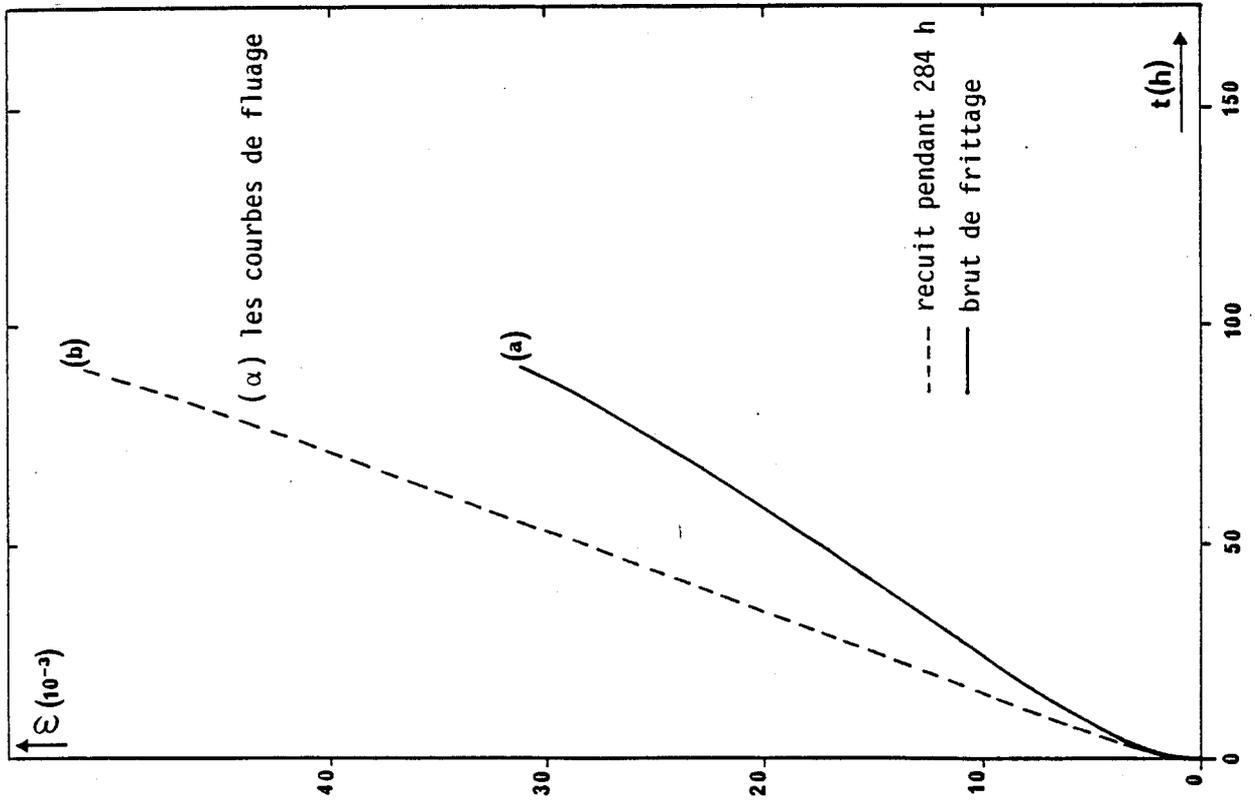
L'enthalpie d'activation a été déterminée à partir des essais de fluage à contraintes constantes 100, 140, 200 MPa, par sauts de température 1300 - 1320 - 1340 - 1370 - 1400°C (figure 4-14). Les valeurs de l'énergie trouvée sur la figure 4-15b varient autour de 900 kJ/mole et sont donc similaires à celles de la variété B mise en forme par pressage.

III-2.2. Effets du recuit à 1340°C

Nous avons vu dans le paragraphe III-1.1.1. qu'un traitement thermique à $T < 1340^\circ\text{C}$ conduit à une amélioration de la résistance en fluage. Un effet similaire se produit lors d'un recuit à 1340°C.

Figure 4-16 : Influence du recuit sur le fluage

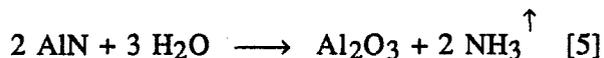
$T = 1340^{\circ}\text{C}$
 $\sigma = 140 \text{ MPa}$



Sur la figure 4-16 sont présentées la courbe de fluage (α) à 1340°C sous 140 MPa d'un échantillon brut de frittage (a) et celle d'un échantillon recuit pendant 284 heures (b). Sur leur courbe de variation de la vitesse en fonction du temps (β), on met en évidence que l'échantillon recuit a un stade transitoire viscoélastique moins important et une tendance à l'accélération moins prononcée. Cela montre l'effet durcissant d'un recuit à 1340°C. En revanche, une diminution de section effective de l'éprouvette due à l'oxydation en surface peut justifier une vitesse de déformation plus élevée.

III-2.3. Comparaison avec la variété frittée sans AlN (D)

La chute de résistance à 1340°C aboutissant à la rupture après 175 heures de fluage est due à une modification de composition induite par le milieu aqueux de la mise en forme par coulage. On assiste en effet à une décomposition à froid de l'AlN dès son contact avec l'eau de la barbotine de coulage, ce qui résulte en un départ d'azote sous forme d'ammoniac suivant la réaction :



On observe alors dans ce cas le fluage d'un matériau à plus bas taux d'azote. Le comportement mécanique de cette variété C est d'ailleurs similaire à celui d'une variété de matériau frittée sans AlN en présence de 2,5 % de Y_2O_3 et 2,5 % de Al_2O_3 . Les courbes de fluage correspondantes sur la figure 4-17 montrent effectivement une accélération encore plus rapide de la déformation à 1340°C, aboutissant à la rupture catastrophique après 110 heures de fluage.

III-2.4. Conclusion

Le même mécanisme que celui de la variété B gouverne le fluage de cette variété C, mais la chute de résistance est plus accentuée à partir de 1340°C. Cela est dû à un plus faible rapport N/O dans sa composition. Un recuit préalable à 1340°C avant la déformation à cette température résulte en une meilleure tenue en fluage, et une atténuation de la déformation viscoélastique. Cela reflète l'appauvrissement en phase vitreuse du matériau au cours des recuits à des températures généralement inférieures ou égales à 1340°C.

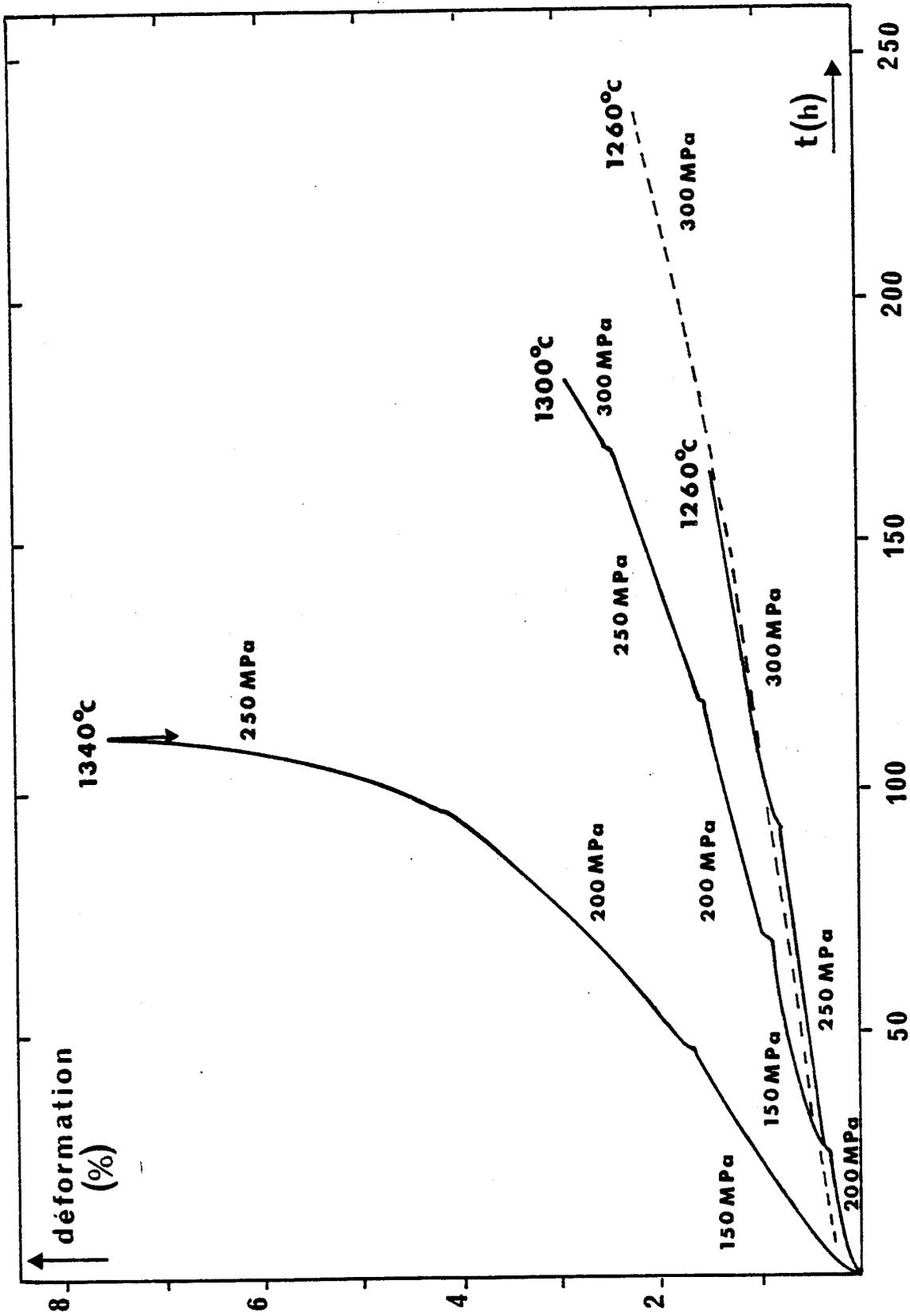


Figure 4-17 : Les courbes de fluage isothermes de la variété frittée sans AlN(D)

Conclusion sur l'étude du fluage des matériaux contenant Y_2O_3 .

Les matériaux densifiés en présence d'ajout à base de Y_2O_3 résistent bien au fluage aux températures inférieures à $1340^\circ C$. A partir de cette température, cette propriété décroît d'autant plus rapidement que le rapport N/O dans la composition est plus faible. On peut jouer sur l'ajustement de la composition en azote et oxygène d'une part et sur les prérecuits à basse température ($T \leq 1340^\circ C$) d'autre part pour améliorer la tenue en fluage à haute température ($T \geq 1340^\circ C$).

Le comportement en fluage à chaud est sûrement lié à une évolution microstructurale du matériau. L'objectif du chapitre suivant est de faire ressortir non seulement la répercussion de la déformation macroscopique au niveau microscopique mais aussi la différence de microstructure entre les deux domaines de température.

CHAPITRE 5

ETUDE MICROSTRUCTURALE

Dans cette partie de l'étude, nous avons observé la répercussion de la déformation macroscopique des matériaux sur leur microstructure. Cela doit nous permettre de déterminer à l'échelle du grain, comment s'opère l'accommodation de la déformation entre grains voisins, et quel rôle jouent les phases secondaires intergranulaires dans la plasticité globale des matériaux étudiés.

Dans ce but nous commençons par discuter la microstructure des échantillons telle qu'elle résulte de leur élaboration et nous la comparons ensuite à celle des échantillons déformés et refroidis sous contrainte.

I - MICROSTRUCTURE DES MATERIAUX BRUT DE FRITTAGE

La microstructure des matériaux étudiés brut de frittage est en général constituée de grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ de forme et de taille assez dispersées, et dénués de dislocations. Toutefois, chaque variété présente des traits caractéristiques liés à la nature des ajouts de frittage utilisés.

I-1. VARIÉTÉ À FRITTEE EN PRESENCE DE MgAl_2O_4

Dans la microstructure de ce matériau nous remarquons nettement l'existence d'une phase vitreuse située généralement aux noeuds multiples des joints de grains des $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ et occupant par endroits de larges poches telles qu'on le voit sur la figure 5-1a. La nature vitreuse de la phase intergranulaire à ces endroits est en effet révélée par le halo de diffusion peu contrasté obtenu par diffraction d'aire sélectionnée en M.E.T. conventionnelle (figure 5-1b).

Nous remarquons en particulier la netteté des facettes des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ baignant dans une phase vitreuse et la forme allongée de ces grains. Leur formation s'est effectuée par précipitation à partir du liquide. La transformation reconstructive $\alpha \rightarrow \beta$ libère l'énergie nécessaire pour la croissance préférentielle des couches hexagonales de Si_3N_4 dans la direction $\langle 0001 \rangle$ ce qui explique la forme prismatique et allongée des grains [7].

D'autre part, la morphologie du noeud triple contenant du verre prouve les bonnes propriétés mouillantes de celui-ci. En effet, la figure 5-1 c, montre que l'angle θ relié aux énergies superficielles solide - solide γ_j et solide - liquide γ_{sl} par la relation $\cos \theta = \gamma_j / \gamma_{sl}$ est inférieure à 30° [33].

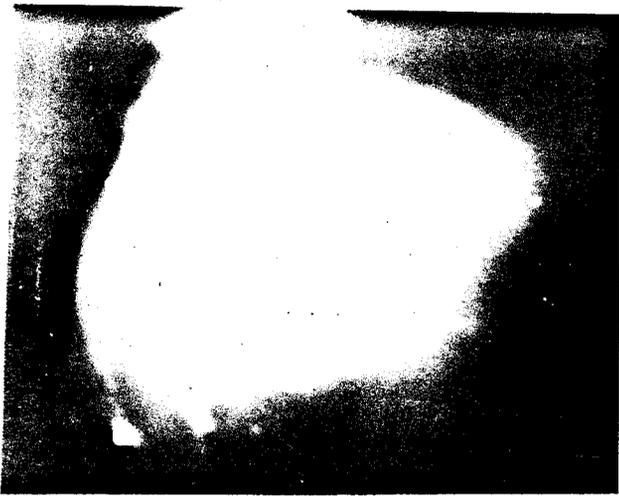
I-2. VARIÉTÉS B et C FRITTEES EN PRESENCE DE Y_2O_3 DE AlN et de Al_2O_3

Ces matériaux contiennent un peu moins de phase vitreuse que précédemment. La microstructure présentée sur la figure 5-2a ne révèle que quelques rares noeuds triples à poche vitreuse. On y observe en outre une seconde phase cristalline en contraste plus sombre, de forme sphérolitique, de taille considérablement plus petite que celle des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$, caractérisant leur cristallisation récente dans le verre.



a. Grain à facettes bien nettes entourée d'une phase vitreuse

2000 Å



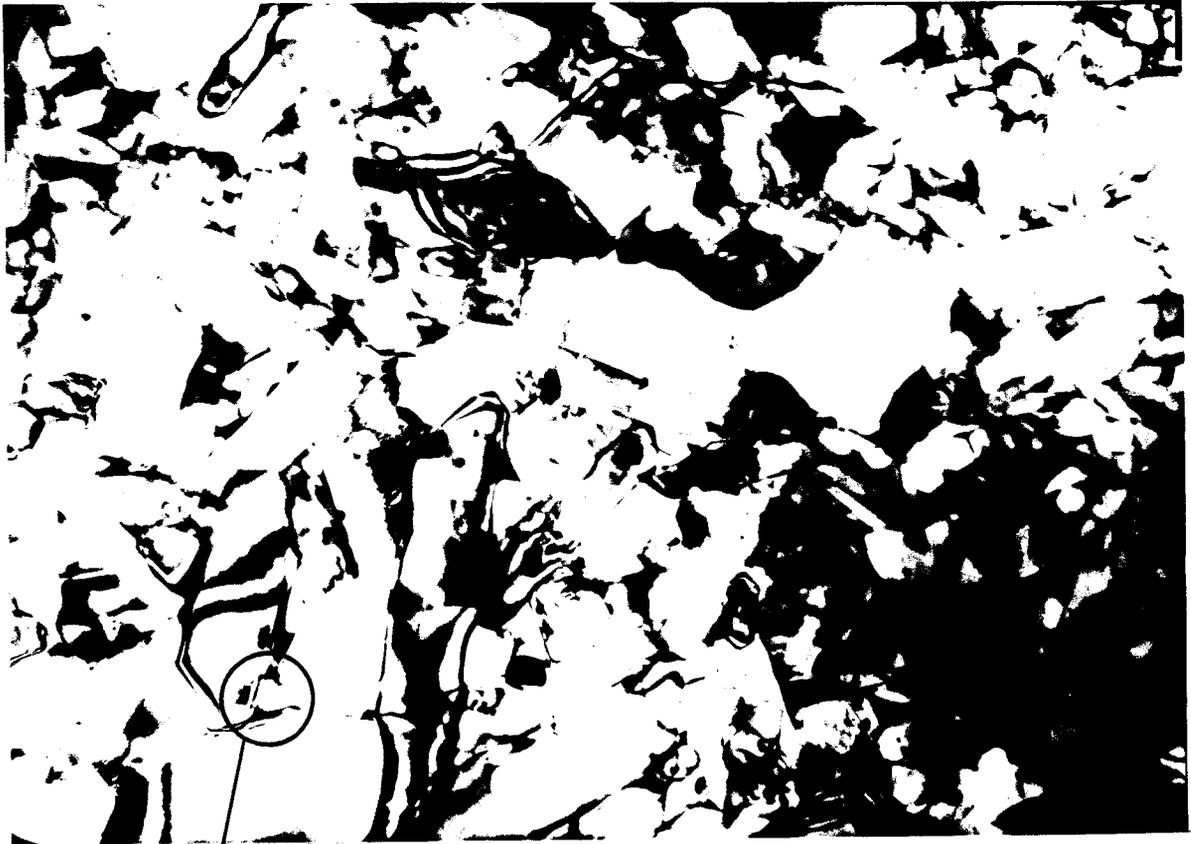
b. Diffraction sur une poche vitreuse



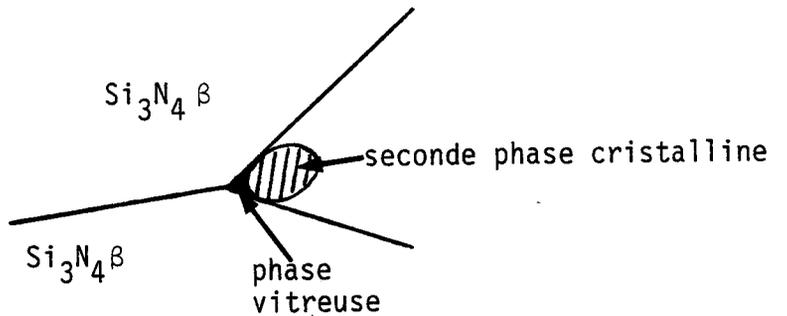
c. Morphologie du noeud triple

1000 Å

Figure 5-1 : Microstructure de la variété frittée en présence de $MgAl_2O_4$ avant fluage



a. Vue d'ensemble de la microstructure 1 μ m



b. Morphologie du noeud triple formé par 2 grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ et 1 grain de seconde phase cristalline

Figure 5-2 : Microstructure de la variété frittée en présence de Y_2O_3 avant fluage

La morphologie du noeud triple, schématisée sur la figure 5-2b, constituée par deux grains de nitrure de silicium et un grain de la seconde phase cristalline montre une plus faible mouillabilité par le verre des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$, comparée à celle de la seconde phase cristalline.

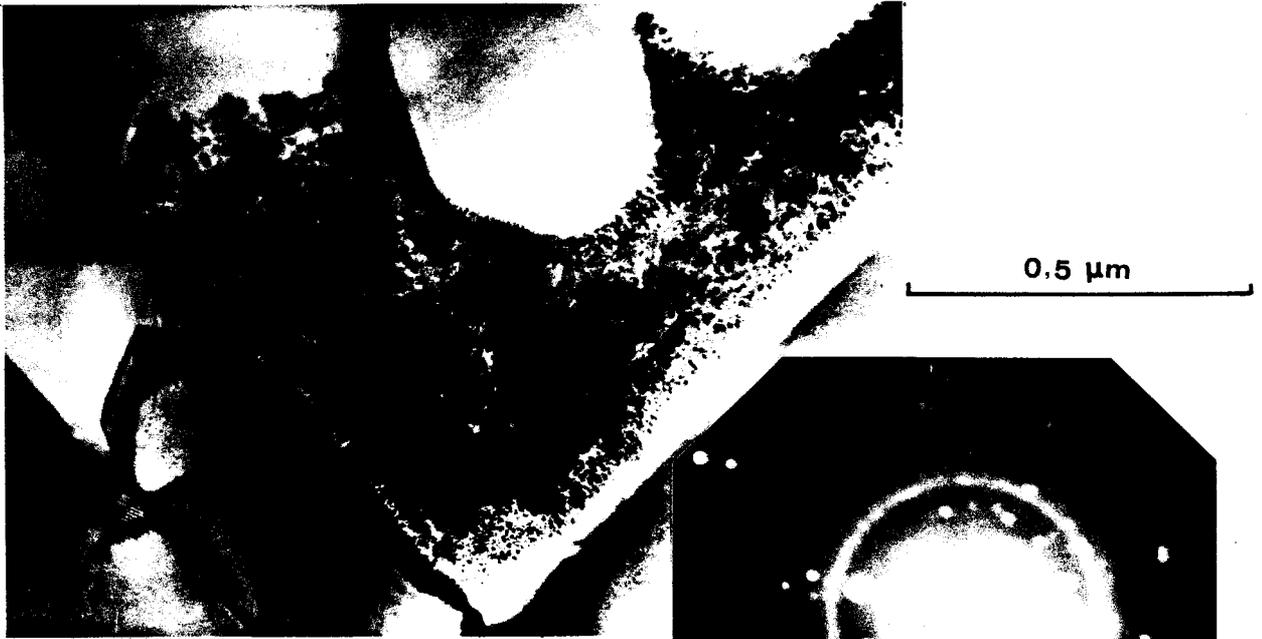
II - CRISTALLISATION DE LA PHASE INTERGRANULAIRE DANS B et C

Au cours des recuits se produit une évolution sensible de la microstructure par augmentation de la quantité et de la taille des phases cristallines secondaires.

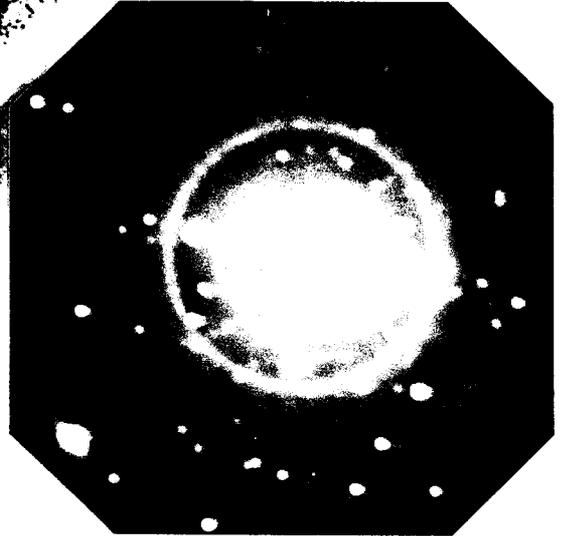
II-1. IDENTIFICATION DE LA PHASE CRISTALLINE SECONDAIRE

Sur un échantillon de type B qui a subi des sauts de température par paliers croissants et décroissants, d'une durée de 40 heures environ chacun (1200 - 1236 - 1266 - 1300 - 1340 - 1266°C), nous avons observé des zones en cours de dévitrification, de forme caractéristique très similaire à celle des secondes phases cristallines présentées dans le matériau (figure 5-3). Les anneaux et les taches de diffraction qui s'ajoutent au halo diffus montrent qu'il s'agit bien ici de zones microcristallines.

La détermination de la structure de la seconde phase cristalline fortement absorbante et qui possède une orientation constante sur de grandes distances a été effectuée à l'aide du réseau réciproque en sélectionnant des zones secondaires de géométrie favorable. On montre ainsi à partir des clichés de diffraction obtenus (figure 5-4) que la seconde phase cristalline intergranulaire est de symétrie cubique centrée. En étalonnant le diagramme avec celui de la matrice $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ on détermine le paramètre de la maille de cette phase grenat, soit $a = 12,25 \pm 0,1 \text{ \AA}$. Ce paramètre est bien compatible avec celui d'un grenat d'yttrium et d'aluminium (Y.A.G) de formule $\text{Y}_6 \text{Al}_{10} \text{O}_{24}$ ($a = 12,01 \text{ \AA}$) [34] ou éventuellement du grenat substitué $\text{Y}_6 \text{Si}_x \text{Al}_{10-x} \text{N}_x \text{O}_{24-x}$ en admettant qu'une substitution par Si et N se fasse à partir de Al et O [14].



a. Zone de dévitrification

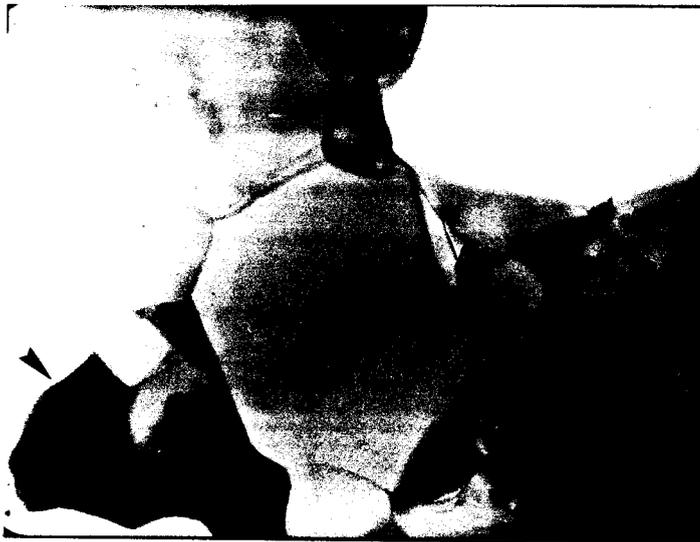


BU
LILLE



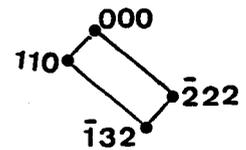
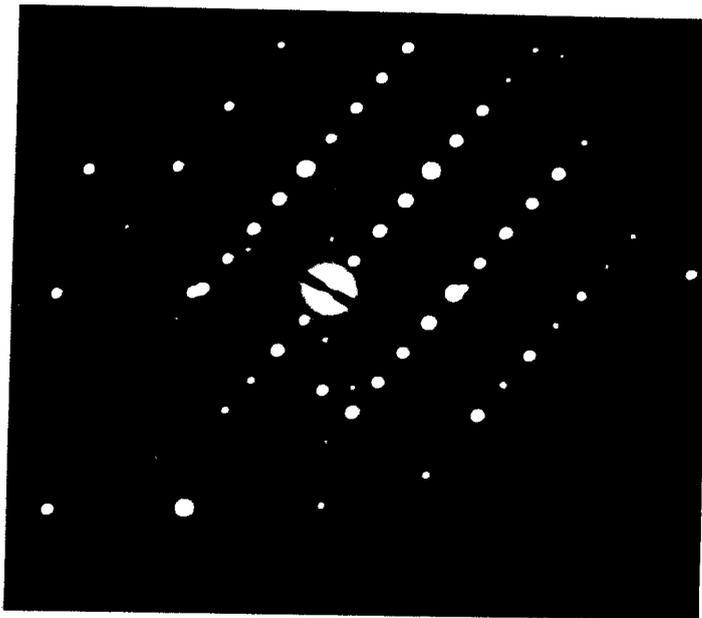
b. Zone cristalline

Figure 5-3 : Similarité de morphologie des zones de dévitrification et des zones cristallines



0,5 μ m

a. grain de Y.A.G.



b. Cliché de diffraction sur le grain de Y.A.G. ci-dessus
Coupe de la zone (1 1 0) d'axe $[1 \bar{1} 2]$

Figure 5-4 : Identification du Y.A.G.

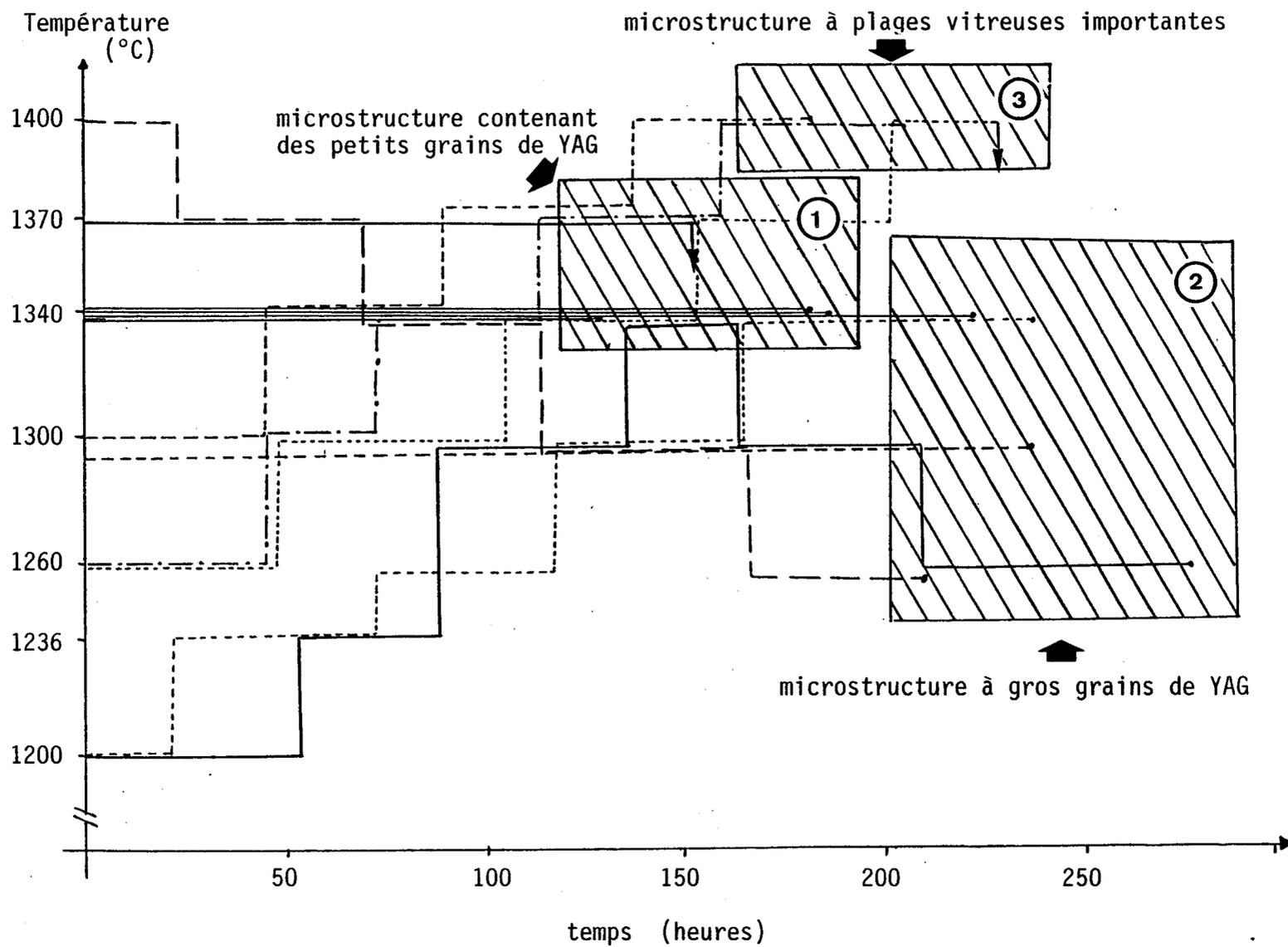


Figure 5-5 : Cycles de température et type de microstructure obtenue

II-2. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE

A partir de l'ensemble des micrographies provenant des échantillons déformés, nous avons déduit que la dévitrification de la seconde phase initiale se produit systématiquement au cours des essais de fluage. Jusqu'à 1370°C, la microstructure présente essentiellement une seconde phase cristalline constituée de grains de Y.A.G., dont la taille et la quantité dépendent du cycle de température appliquée à l'échantillon. Cependant, et de façon assez marquée, les échantillons ayant été portés à 1400°C contiennent encore une phase vitreuse sous forme d'assez grandes poches. Ces poches vitreuses ne sont pas très absorbantes, ce qui semble indiquer qu'elles contiennent une proportion d'yttrium moins grande que dans les zones vitreuses du matériau initial.

La figure 5-5 présente les différents cycles de température subis par les échantillons. Les microstructures obtenues peuvent être classées grossièrement en 3 groupes suivant la température et la durée du cycle thermique.

1) $T \leq 1370^{\circ}\text{C}$ et $t < 200$ heures

Les petits grains de Y.A.G. sont localisés aux noeuds triples des grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ ainsi que le montrent les figures 5-6a et b.

Notons qu'au bout de 153 heures à 1370°C la déformation a atteint 15 % avant la rupture de l'échantillon.

2) $T \leq 1370^{\circ}\text{C}$ et $t > 200$ heures

Les grains de Y.A.G. occupent des zones étendues entourant plusieurs grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ (figure 5-6c et d).

3) $T = 1400^{\circ}\text{C}$

Des zones vitreuses étendues sont ici présentées avec quelques grains de Y.A.G. d'assez petite taille (figure 5-7a). On note cependant que l'échantillon qui a subi un traitement thermique par paliers de température décroissants de 1400 à 1260°C présente une microstructure mixte constituée de grains de Y.A.G. et de zones vitreuses localisées (figure 5-7b).

Figure 5-6 : Microstructure contenant des grains de Y.A.G.



a. $T = 1340^{\circ}\text{C}$ $t = 188$ heures
 $\epsilon = 1,1 \%$

①



b. $T = 1370^{\circ}\text{C}$ $t = 153$ heures
 $\epsilon = 15 \%$

21178



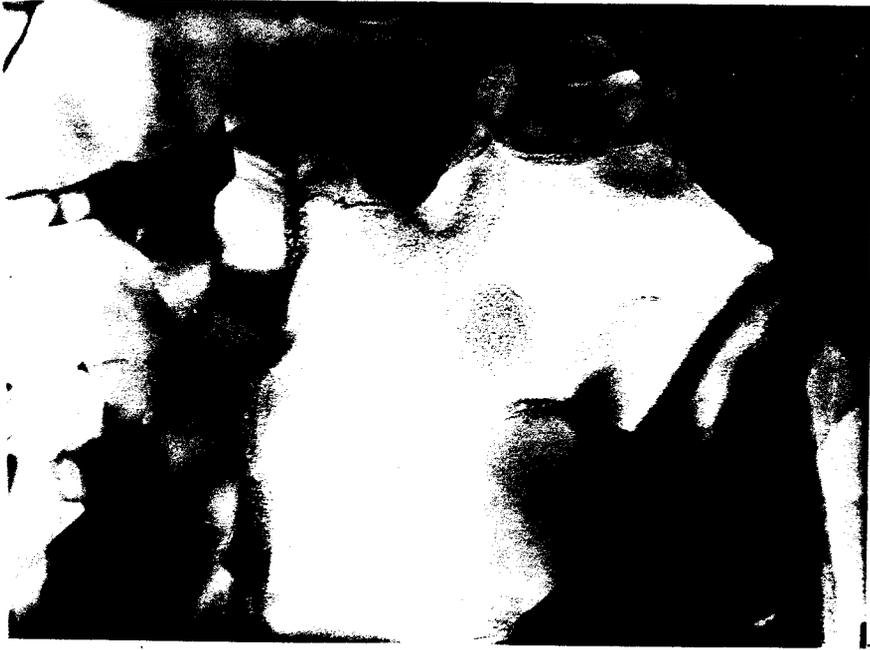
c. $T = 1340^{\circ}\text{C}$ $t = 212$ heures
 $\epsilon = 2 \%$

②



d. $T = 1200 - 1236 - 1266 - 1300 -$
 $1340 - 1300 - 1266^{\circ}\text{C}$
 $t = 210$ h $\epsilon = 0,48 \%$

Figure 5-7 : Microstructure à zone vitreuse



a. Zone vitreuse étendue $T = 1260 - 1300 - 1340 - 1370 - 1400^{\circ}\text{C}$
 $t = 231 \text{ h}$

3



b. Microstructure mixte $T = 1400 - 1370 - 1340 - 1300 - 1260^{\circ}\text{C}$
 $t = 210 \text{ h}$

Les taux de déformation atteints avant la rupture sont relativement faibles (5 à 10 %) pour les échantillons portés à 1400°C.

La présence d'une phase vitreuse résiduelle importante après passage à 1400°C peut être considérée comme le résultat de la formation d'une phase enrichie en SiO_2 fusible à cette température pendant le fluage. Cette hypothèse est soutenue par l'existence d'un eutectique basse température dans le système ternaire $\text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. La température la plus basse qui a été reportée dans la littérature situe cet eutectique au voisinage de 1345°C [35]. Des mesures plus récentes indiquent qu'il se trouve en fait au voisinage de 1380 - 1400°C [36, 37] pour des compositions riches en SiO_2 .

Cependant, on peut également envisager que la phase vitreuse observée provient de la réversion du Y.A.G. cristallin en verre par enrichissement en SiO_2 du coeur de l'échantillon et formation d'un liquide eutectique conformément au diagramme ternaire de la figure 5-8 [37].

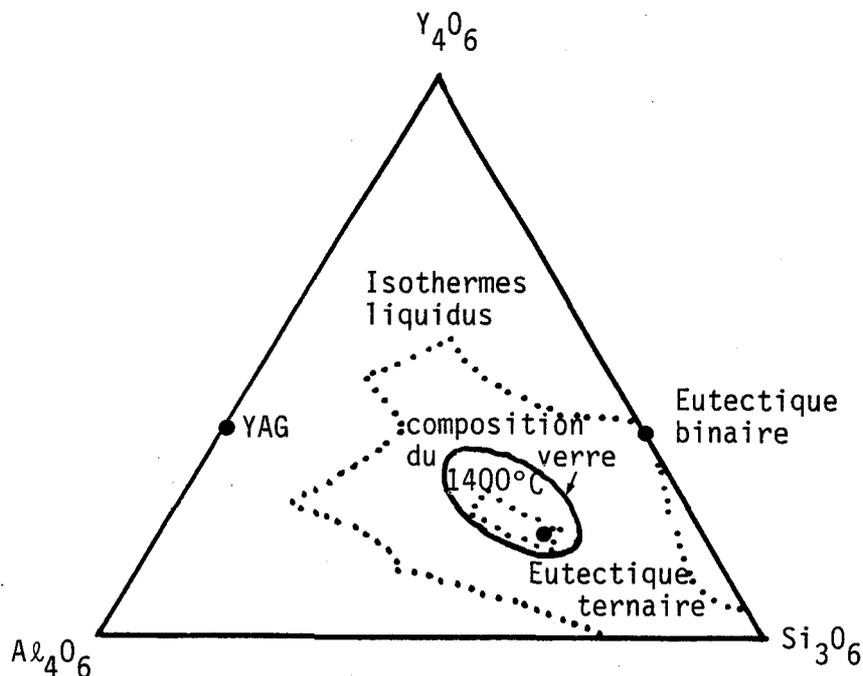


Figure 5-8 : Diagramme ternaire $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ avec la zone de formation du liquide à 1400°C [37].

II-3. PHENOMENES ACCOMPAGNANT LA CRISTALLISATION

Dans l'ensemble de nos échantillons recuits, la cristallisation s'accompagne d'un changement morphologique de la phase intergranulaire. Lewis et al. qui ont également observé une complète cristallisation de leur matériau ont schématisé ce changement sur la figure 5-9 [37].

Pour les compositions telles que N/O et Y/Al sont grands, il s'effectue au cours de la cristallisation du Y.A.G. une diffusion de l'excès de Si et de N, de la phase intergranulaire vers les grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ et dans le sens inverse, de Al et de O [14]. La formation de "SiAlON" avec $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ permet d'établir une grande flexibilité dans le choix de la seconde phase. En effet, le niveau de substitution variable de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ assure l'accommodation de l'excès de Si, Al, O ou N qui pourrait résulter de la cristallisation d'une seconde phase stoechiométrique à partir d'un mélange non stoechiométrique.

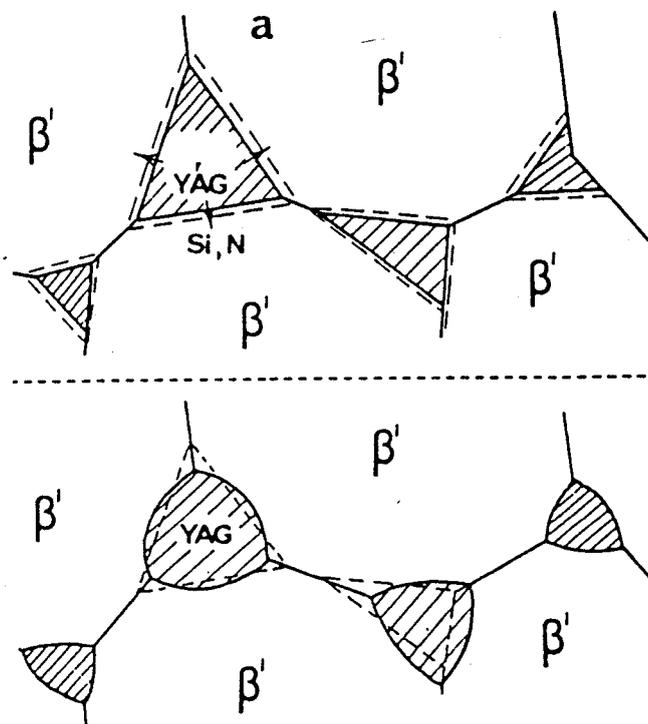


Figure 5-9 : Changement morphologique de la phase intergranulaire accompagnant la cristallisation. [14]

III - REPERCUSSION DE LA DEFORMATION SUR LA MICROSTRUCTURE

En règle générale, la microstructure rencontrée après déformation est analogue à celle décrite précédemment pour les échantillons simplement recuits : forme et taille micronique des grains, phases cristallines secondaires, absence de dislocations à l'intérieur des grains.

III-1. GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS ET CONTRASTES DE VISCOELASTICITE.

La plupart des évidences expérimentales du glissement aux joints de grains dans les céramiques sont indirectes et se fondent sur l'observation de cavités cunéiformes aux noeuds triples [38]. Dans notre étude, le glissement aux joints de grains produit des effets particuliers du fait d'une composante viscoélastique de la déformation.

Les échantillons sont refroidis rapidement sous contrainte afin de figer la microstructure de déformation à haute température. Nous observons alors des contrastes en forme de spirale au niveau de certains joints de grains de $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$. Ces contrastes sont considérés provenir d'aspérités, généralement non identifiées en microscope électronique de résolution classique, et situées aux joints de grains. C'est le cas par exemple des effets viscoélastiques présentés sur la figure 5-10a et b et obtenus sur un échantillon déformé à 1340°C pendant 138 heures sous 300 - 250 MPa.

Les figures 5-11 montrent quelques cas où les contrastes viscoélastiques sont associés à des défauts visibles au niveau des joints de grain. Il s'agit de microprécipités, de marches sur un joint, ou de dislocations.

Ces franges de déformation élastique très localisée qui sont en fait l'une des modifications microstructurales les plus caractéristiques que nous observons après fluage, indiquent la présence de contraintes internes aux joints de grains. Celles-ci sont dues au fait que le glissement de deux grains peut être freiné par des aspérités le long des joints et accommodé par la déformation élastique de la matrice $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$ environnante.

Dans le cas d'un matériau tel que $\text{Si}_3\text{N}_4 \beta$, ces franges de déformation peuvent être considérées comme des indicateurs indirects de la présence d'un



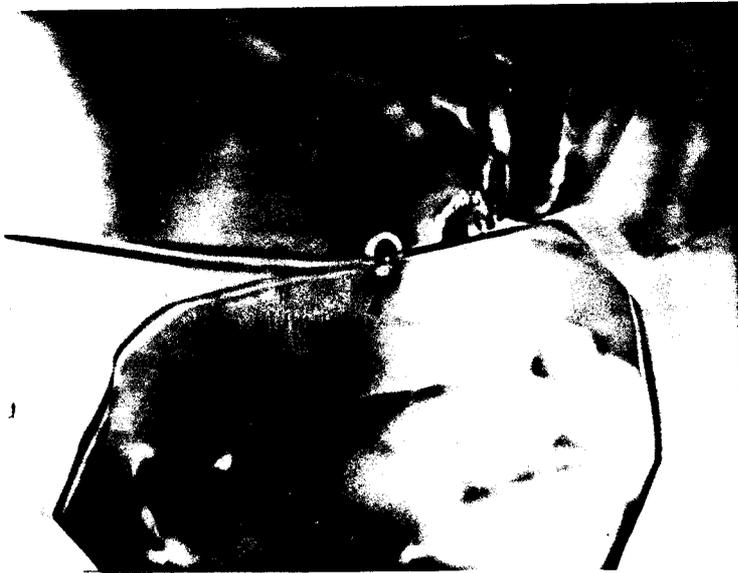
0.25 μm



0.5 μm



Figure 5-10 : Contrastes de viscoélasticité issus d'aspérités non identifiées dans un échantillon B déformé à 1340°C pendant 138 heures par saut de contrainte de 300 - 250 MPa.



a. Microprécipités

échantillon A

$T = 1266^{\circ}\text{C}$

$t = 35 \text{ h}$

$\sigma = 300 \text{ MPa}$

$0,5\mu\text{m}$



b. Marches aux joints de grains

échantillon B

$T = 1340^{\circ}\text{C}$

$t = 234 \text{ h}$

$\sigma = 140\text{-}200 \text{ MPa}$

$0,25\mu\text{m}$



c. Dislocations

échantillon C

$T = 1300 - 1320 - 1340 - 1370 - 1400^{\circ}\text{C}$

$t = 216 \text{ h}$

$\sigma = 140 \text{ MPa}$

$0,5\mu\text{m}$

Figure 5-11: Les contrastes de viscoélasticité associés à des défauts visibles

film vitreux intergranulaire d'épaisseur suffisante pour rendre l'étape du glissement aux joints très facile, les obstacles à ce glissement pouvant être des marches de quelques distances interréticulaires de hauteur.

Il faut également noter que les échantillons témoins n'ayant subi que le cycle de température et les échantillons fracturés et donc refroidis sans contrainte ne contiennent pas ce type de contraste, ce qui soutient le fait que ceux-ci sont dues à la composante viscoélastique de la déformation.

III-2. LA CAVITATION

Les échantillons déformés au cours d'un stade tertiaire présentent des zones endommagées où dominent des phases vitreuses aux noeuds triples des joints de grains. C'est le cas par exemple d'un échantillon de type A déformé à 1266°C pendant 35 heures sous 300 MPa (figure 5-12a). On observe ici à la fois des cavités sphériques aux noeuds triples et des cavités oblongues le long des joints de grains. La présence des cavités au sein d'une phase amorphe et leur morphologie caractéristique font penser, comme le suggèrent Lange et al. [39], qu'elles y prennent naissance sous forme de bulles de gaz et qu'elles s'y développent ensuite pendant le fluage. La coalescence de ces bulles, respectivement dans les poches vitreuses et dans les joints de grains où le film vitreux est assez épais, est à l'origine de la cavitation.

Dans certaines zones, les cavités se propagent le long du joint de grain à travers le film vitreux et cela peut conduire dans les cas extrêmes à une microfissuration intergranulaire conduisant à la rupture (figure 5-12b). Cette rupture à travers les joints de grains vitreux est visible sur le faciès de rupture observé au M.E.B. (figure 5-13). La zone fracturée est recouverte d'une phase vitreuse recouvrant les grains de Si_3N_4 et des fibrilles vitreux rejoignent les deux lèvres d'une fissure interne.

En ce qui concerne les échantillons B et C, le mécanisme de germination, de croissance des cavités et de propagation éventuelle de fissures est analogue à celui des échantillons A. Néanmoins, ici, cette cavitation apparaît à plus haute température principalement dans les échantillons ayant été déformés à 1340 - 1370°C au moins. Par exemple, la formation de bulles et leur coalescence au sein de la phase vitreuse à 1400°C



a. Coalescence des bulles dans la phase vitreuse



b. Propagation de la fissure le long de plusieurs joints de grains

Figure 5-12 : Mécanisme de fissuration dans le matériau A.

$T = 1266^{\circ}\text{C}$ - $t = 35$ h - $\sigma = 300$ MPa.



Figure 5-13 : Micrographie prise au M.E.B. d'une fissure sur un échantillon A déformé à 1260°C pendant 60 heures sous 200 MPa.



a. Cavitation dans une poche vitreuse

$T = 1400 - 1370 - 1340 - 1300 - 1266 \text{ } ^\circ\text{C}.$

$t = 210 \text{ h}$

$\sigma = 140 \text{ MPa}$



b. Faciès de rupture

$T = 1266 - 1300 - 1340 - 1370 - 1400 \text{ } ^\circ\text{C}$

$t = 226 \text{ h} + 5 \text{ h après la rupture}$

$\sigma = 300 \text{ MPa}$

Figure 5-14 : Cavitation et rupture dans le matériau B

(figure 5-14a) conduit à une morphologie comparable à celle des échantillons A à 1266°C. Le faciès de rupture que l'on observe au M.E.B. montre une rupture intergranulaire à travers une fine phase vitreuse permettant de distinguer nettement le contour des grains (figure 5-14b).

CHAPITRE 6

ETUDE DE L'OXYDATION

Durant les expériences de déformation à haute température, nous avons constaté une incidence de l'atmosphère environnante sur le comportement en fluage des échantillons. Une étude qualitative de l'oxydation fera l'objet de ce chapitre afin de comprendre la relation entre oxydation et déformation plastique du matériau.

Les examens morphologiques, la détermination des produits d'oxydation et les analyses ioniques seront présentés et discutés successivement pour les deux types de variétés frittées en présence de $MgAl_2O_4$ et Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN . En nous inspirant d'un modèle d'oxydation établi dans la littérature pour les alliages Si_3N_4/MgO , nous expliquerons la résistance à l'oxydation de nos matériaux.

I - OXYDATION DE LA VARIETE FRITTEE EN PRESENCE DE $MgAl_2O_4$

Les principaux résultats de l'oxydation externe et interne qui se produit au cours du fluage sont l'apparition de silicates de magnésium en surface, et la migration interne du magnésium. Cette dernière conduit à un changement de composition du matériau, de l'extérieur vers le centre de l'échantillon, qui tend à l'écarter davantage de la composition eutectique dans le triangle de compatibilité Si_3N_4 - Si_2N_2O - Mg_2SiO_4 .

I-1. OXYDATION EN SURFACE

I-1.1. Examen morphologique

Les échantillons présentent après fluage des surfaces externes revêtues d'un film superficiel opaque, rugueux de couleur légèrement brunâtre. Une photo prise au M.E.B. sur la surface d'échantillons déformés montre des grains allongés de longueur moyenne $5 \mu m$ et de base hexagonale (figure 6-1a). Les grains sont recouverts d'une couche vitreuse fissurée au cours du refroidissement.

Cette fissuration, préférentiellement autour des grains et conjuguée à l'effet de la contrainte appliquée sur l'échantillon provoque leur déchaussement tel qu'on le voit sur la figure 6.1b. On y discerne également quelques bulles suggérant l'existence d'un dégagement gazeux.

Par contre, les surfaces fraîches de rupture ne montrent qu'une phase vitreuse n'ayant pas eu le temps de minimiser son énergie de surface ; donc très peu patinée (figure 6-2). Cette phase vitreuse provient sans doute de la phase intergranulaire liquide produite au cours du frittage.

Après cet examen morphologique, les analyses des pics de diffraction des RX vont nous permettre d'identifier en surface les phases cristallines produites par l'oxydation.



a. Après fluage à 1320°C pendant 58 heures



b. Après fluage à 1266°C pendant 62 heures. Les fissures et le déchaussement du grain sont occasionnés par la contrainte appliquée (200 MPa).

Figure 6-1 : Aspect de la surface externe vu au M.E.B., du matériau A oxydé.

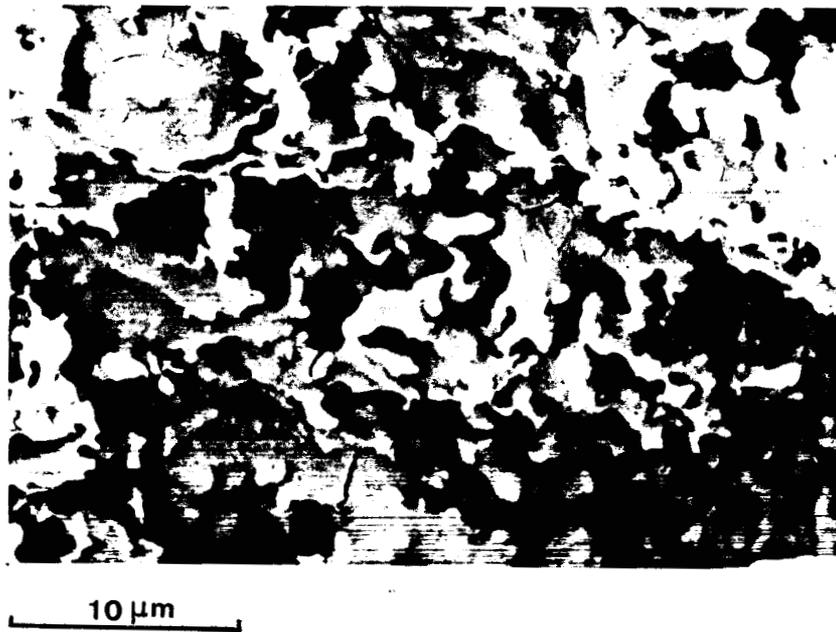


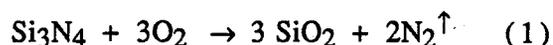
Figure 6-2. : Surface de rupture après fluage à 1266°C pendant 35 heures, et exposition pendant 4 heures à la même température après rupture.

I-1.2. Identification des phases cristallines.

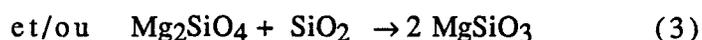
A partir des spectres de diffraction des RX présentés en Annexe IV, nous avons déduit, dans les limites de détection du diffractomètre, que l'échantillon brut de frittage est constitué de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ et que de nouvelles phases cristallines apparaissent dans la couche d'oxyde après fluage sous air à 1266°C pendant 182 heures. Les pics les plus intenses correspondent à ceux de MgSiO_3 (enstatite), viennent ensuite ceux de Mg_2SiO_4 (forstérite) et de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$. La présence de $\text{SiO}_2\alpha$ (cristobalite α) est probable car ses pics de faible intensité sont tous présents et certains se confondent avec ceux des composés précédents.

Les réactions pouvant être mises en jeu pour la formation des phases cristallines observées dans la couche d'oxyde sont les suivantes :

-oxydation passive du Si_3N_4 en surface au contact de l'air :



- réaction du produit d'oxydation SiO_2 avec la phase intergranulaire au voisinage de la surface selon plusieurs possibilités :



Dans le cas d'alliage $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MgO}$ comme notre matériau dont la composition se situe dans le triangle de compatibilité $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Mg}_2\text{SiO}_4$, la composition généralement retenue pour la phase vitreuse intergranulaire est principalement Mg_2SiO_4 . En effet, dans le diagramme de phase $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ et pour les compositions situées dans le triangle $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Mg}_2\text{SiO}_4$ la température eutectique est de 1515°C [12] pour une composition proche de Mg_2SiO_4 . Il en résulte que la réaction (3) est sans doute prépondérante dans nos échantillons frittés avec MgAl_2O_4 .

L'une des manifestations externes de l'oxydation est donc la formation de silicates de magnésium. Des observations à coeur des échantillons au microscope optique et des analyses de profils de concentration de Al^{3+} et Mg^{2+} ont été menées pour expliquer plus précisément les mécanismes élémentaires de l'oxydation interne qui se produit également.

I-2. OXYDATION A COEUR

I-2.1. Observation au microscope optique

Cette observation a été faite sur une coupe transversale d'une éprouvette après 215 heures de fluage à 1200°C. On remarque une réaction interne visualisée par un changement de couleur allant du gris clair au gris foncé, de la surface externe vers le coeur de l'échantillon, comme le montre la figure 6-3.

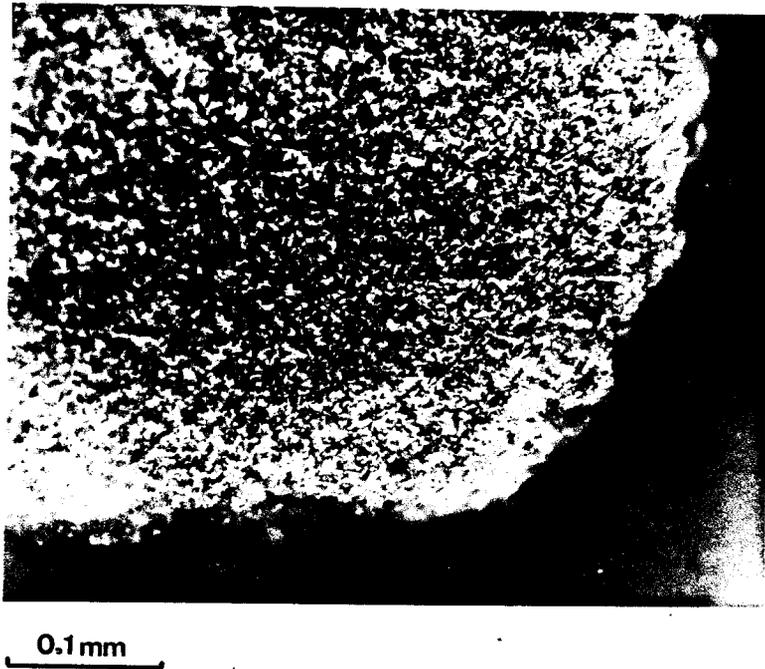


Figure 6-3 : Partie de la coupe transversale d'une éprouvette A après fluage à 1200°C pendant 215 heures.

A la suite de cette observation, des profils de concentration en Al^{3+} et Mg^{2+} en fonction de la profondeur ont été déterminés par analyse ionique (S.I.M.S.).

I-2.2. Profil de concentration

Les figures 6-4 montrent les profils de concentration normalisés par la réponse du Si, en fonction de la profondeur, d'un échantillon brut de frittage (a) et d'un échantillon déformé (b) à 1266°C pendant 162 heures.

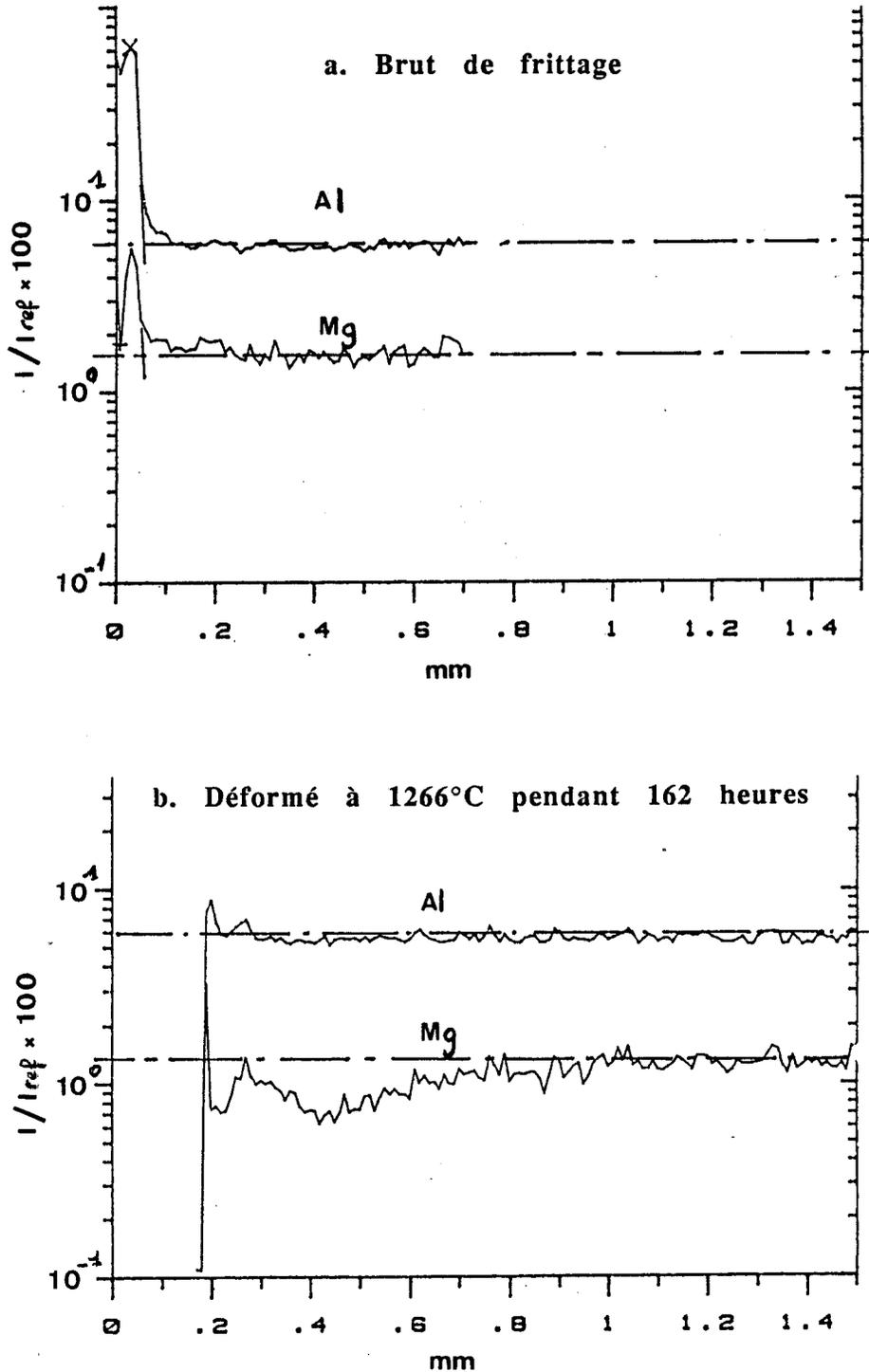


Figure 6-4 : Profil de concentration en Mg^{2+} et Al^{3+} sur un échantillon A

Sur les signaux provenant de l'échantillon brut de frittage, on remarque une constance de la concentration moyenne des deux espèces sur toute la largeur de l'éprouvette et une discontinuité du signal plus prononcée dans le cas du Mg. Cela semble indiquer une répartition du magnésium moins homogène que celle de l'aluminium, après frittage. La meilleure homogénéité de distribution des ions Al^{3+} sur toute la section de l'éprouvette peut s'expliquer simplement par le fait que ces derniers forment facilement une solution solide $Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}$ par substitution (Si^{4+} , Al^{3+}) et (N^{3-} , O^{2-}) dans le réseau $Si_3N_4 \beta$ [10].

Pour l'échantillon déformé à $1266^\circ C$ pendant 162 heures (figure 6-4b) les intensités observées présentent des discontinuités plus accentuées tout en conservant un niveau moyen constant sur toute la section pour le profil de Al^{3+} . Par contre, le profil du Mg^{2+} comporte une déplétion sur une profondeur de $800 \mu m$ au voisinage de la surface externe. Cela met en évidence la migration du magnésium vers la surface externe du matériau où le signal se renforce. La zone de déplétion en magnésium correspond en outre à la partie de couleur gris clair observée au M.O. sur la section de l'éprouvette car il y a une bonne corrélation entre leur largeur respective. Ce résultat confirme l'instabilité du magnésium dans le système Mg-Al-Si-O-N trouvée par Gauckler et al. [40]. Contrairement à l'aluminium dont la proportion non dissoute dans le réseau de $Si_3N_4 \beta$, est retenue dans la phase intergranulaire en tant que formateur du verre, au même titre que le silicium.

I-2.3. Mécanisme d'oxydation

Les observations précédentes montrent que l'oxydation provoque d'une part la formation d'une couche d'oxyde à la surface et d'autre part, un gradient de composition interne.

Nous avons vu à travers la réaction (3), que cela conduit à la formation de $MgSiO_3$. A la lumière d'un modèle d'oxydation proposé par Clarke et Lange [41], nous allons discuter une autre réaction qui peut être envisagée compte tenue de la migration de Mg^{2+} .

Une diffusion du magnésium vers l'extérieur déplace la composition de la phase intergranulaire de la zone située en dessous de la couche d'oxyde vers le côté $Si_3N_4-SiO_2$ du diagramme de phase $Si_3N_4-SiO_2-MgO$ (figure 1-1b),

ce qui conduit à la formation du $MgSiO_3$ qui contient moins de magnésium que Mg_2SiO_4 .

La diffusion simultanée à haute température de l'oxygène vers l'intérieur et du magnésium vers l'extérieur du matériau est le résultat d'un gradient de concentration qui s'établit entre la phase intergranulaire interne et la couche externe oxydée. Cette diffusion se fait par la phase vitreuse sous l'action de la force motrice qui résulte de ce gradient de composition et elle nécessite la continuité de la phase vitreuse à l'intérieur du matériau lui-même et avec la partie amorphe de la couche d'oxyde.

Le mécanisme microscopique qui rend compte de cette oxydation interne des alliages Si_3N_4/MgO est illustré sur la figure 6-5.

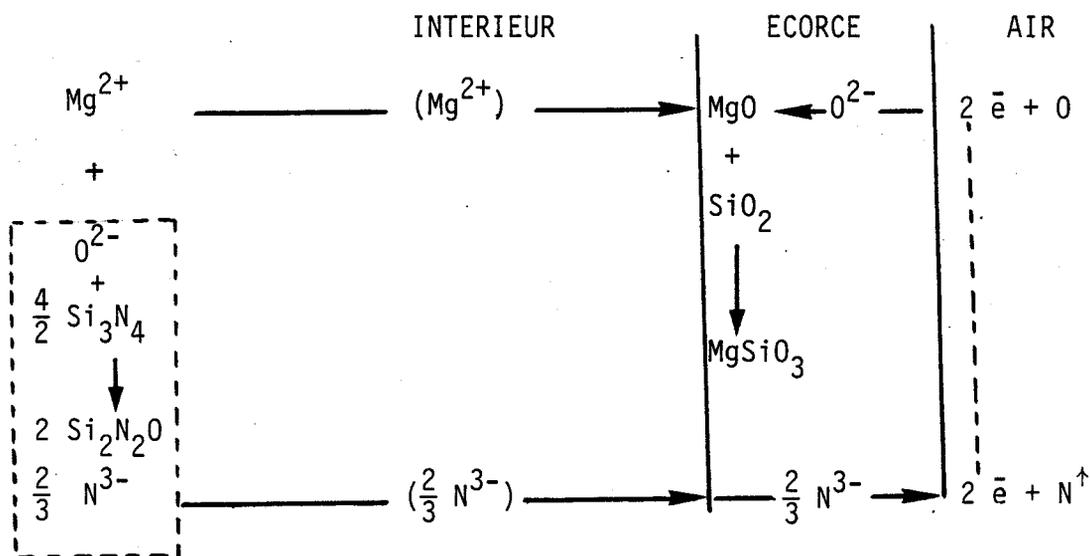
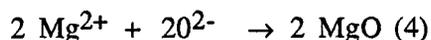
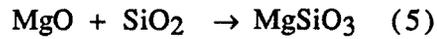


Figure 6-5 : Schéma du mécanisme d'oxydation du nitrure de silicium fritté sous charge avec la magnésie [41].

Le gradient de concentration provoque un flux de Mg^{2+} à travers les joints de grains, de la zone située en dessous de la couche d'oxyde à l'intérieur du matériau vers la couche d'oxyde externe. Ces ions vont réagir dans cette dernière avec les ions O^{2-} issus de l'oxygène de l'air pour former de l'oxyde de magnésium MgO :



Cet oxyde de magnésium MgO réagit à son tour avec la silice superficielle SiO_2 pour produire l'enstatite $MgSiO_3$ suivant la réaction :



A l'intérieur du matériau, les ions O^{2-} libérés par la diffusion de Mg^{2+} réagissent enfin avec Si_3N_4 pour former Si_2N_2O et libérer $2/3 N^{3-}$ qui diffuse vers l'extérieur pour maintenir la neutralité électrique avec Mg^{2+} et qui contribue au dégagement d'azote gazeux N_2 vers l'extérieur.

La figure 6-6 montre une photo prise au microscope optique sur un échantillon fritté en présence de MgO puis déformé à $1310^\circ C$ pendant 72 heures. Le taux de bullage ainsi que l'épaisseur de la couche vitreuse sont plus importants que pour les échantillons frittés avec $MgAl_2O_4$ (figure 6-1a).

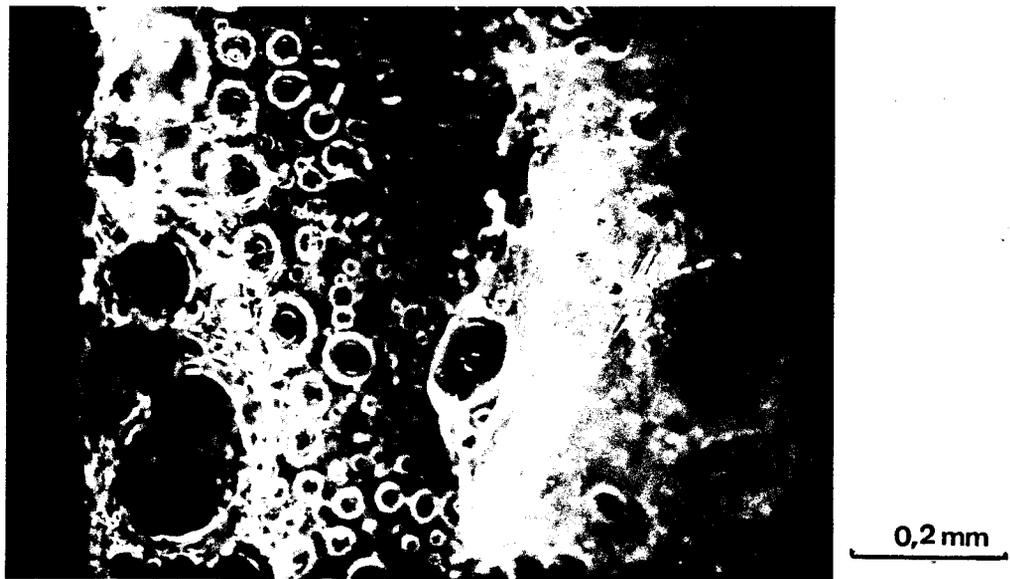


Figure 6-6 : Surface externe d'un échantillon fritté en présence de MgO puis déformé à $1310^\circ C$ pendant 72 heures.

Pour une même quantité d'ajout, la meilleure résistance à l'oxydation des échantillons contenant $MgAl_2O_4$ s'explique par un gradient de composition plus faible. Il s'avère donc que le mécanisme d'oxydation décrit par Clarke et Lange dans le cas d'ajout MgO peut se transposer raisonnablement au cas de $MgAl_2O_4$.

Conclusion

Le dopage du Si_3N_4 avec MgAl_2O_4 a permis d'obtenir un matériau plus résistant à l'oxydation que celui dopé avec la même quantité de MgO .

L'oxydation résulte en une purification de la phase intergranulaire de l'extérieur vers le coeur du matériau en magnésium. La composition se déplace alors progressivement de l'eutectique du triangle de compatibilité $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Mg}_2\text{SiO}_4$ vers la ligne $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$, (figure 1-1b) en produisant une diminution de la quantité de phase vitreuse au profit des phases cristallines secondaires.

Cette évolution de la phase vitreuse aux joints de grains doit expliquer la décroissance continue de la vitesse lors du fluage secondaire de ce matériau. Cela suggère que l'oxydation a un effet bénéfique sur la résistance en fluage de Si_3N_4 fritté en présence de MgAl_2O_4 . Toutefois, l'existence d'une contribution de l'oxydation dans le processus de rupture du matériau est une éventualité qui sera discutée dans le prochain chapitre.

II - OXYDATION DE LA VARIETE FRITTEE EN PRESENCE DE Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN .

Il existe une analogie de comportement à l'oxydation entre ce matériau et celui fritté avec $MgAl_2O_4$. Il s'agit de la migration de l'yttrium du coeur du matériau vers la surface externe des éprouvettes pour s'y cristalliser en dissilicates d'yttrium ($Y_2Si_2O_7\beta$). La conséquence de cette migration est alors l'éloignement de la phase intergranulaire au voisinage de la surface de celle de l'eutectique du système Si_3N_4 - $Y_2Si_2O_7$ - Si_2N_2O .

Ce matériau présente en outre une différence de cristallinité de sa couche d'oxyde externe selon son état d'oxydation. Il peut également subir une modification microstructurale sous l'effet de l'oxydation à haute température (1370 et 1400°C).

II-1. OXYDATION EN SURFACE

En général, les variétés B et C se comportent de la même manière à l'oxydation. Les observations typiques présentées ici ont été faites dans les deux nuances, qui sont recouvertes après fluage à haute température, de couche d'oxyde plus ou moins cristalline. Cette observation comporte un examen morphologique réalisé au M.E.B. et des analyses de phases cristallines aux R.X.

II-1.1. Examen morphologique

Deux types d'aspect de surface ont été observés suivant la durée d'exposition à $T \geq 1300^\circ C$, des échantillons.

II-1.1.1. Surface essentiellement vitreuse

Ce type de surface caractérise celui des échantillons exposés plus de 200 heures à $T \geq 1300^\circ C$. C'est le cas d'un échantillon faiblement déformé (2 %) sous des sauts de contrainte 100 - 140 - 200 MPa pendant 212 heures à 1340°C, dont la figure 6-7 représente la surface externe.

Les trous et les bulles déchirées en lambeaux sur cette surface montrent l'existence d'un dégagement gazeux lors de l'oxydation. Nous suggérons que la réaction d'oxydation du Si_3N_4 au contact de l'air est une des origines de la formation de cette couche d'oxyde vitreuse, constituée alors par la silice et de celle du dégagement gazeux constitué par l'azote :

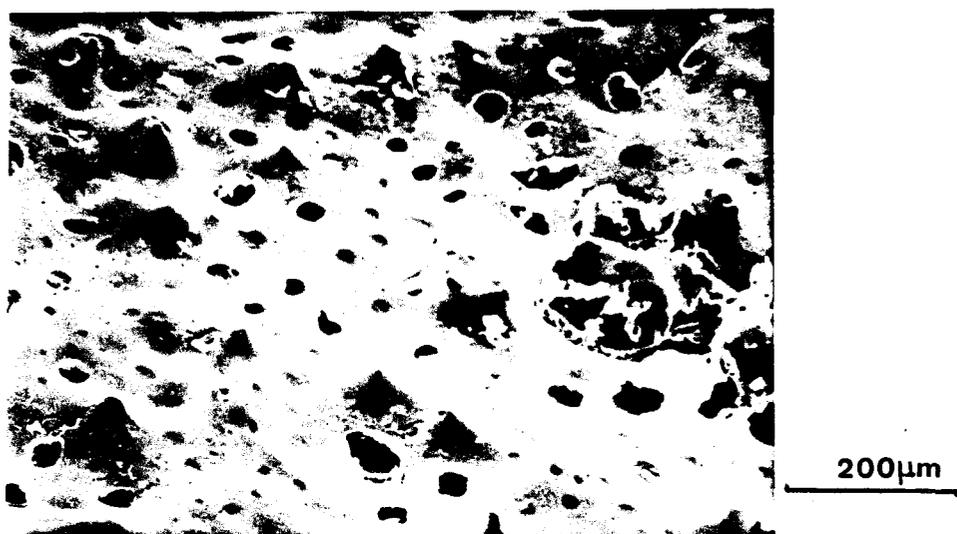
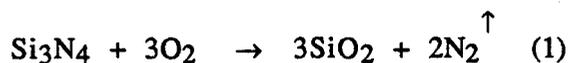


Figure 6-7 : Surface externe d'un échantillon B après fluage à 1340°C pendant 212 heures

II-1.1.2. Surface semi-cristalline

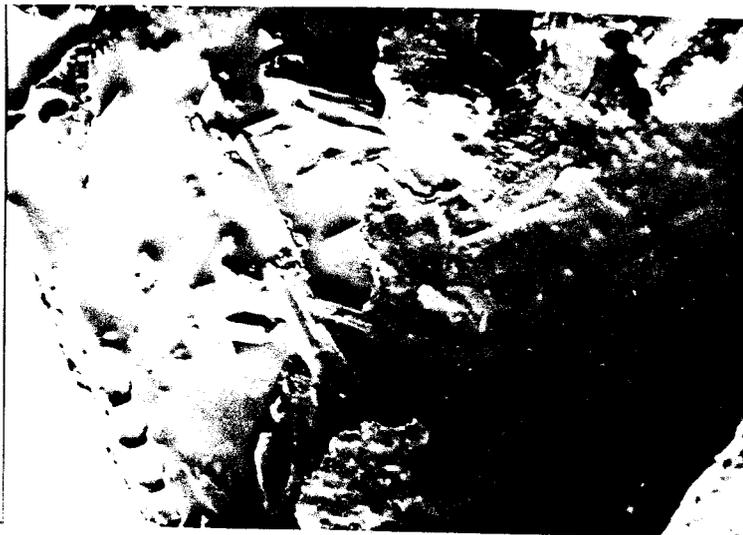
Ce type de surface est celui des échantillons exposés pendant des temps relativement courts à $T \geq 1300^\circ\text{C}$. Ainsi, un échantillon cassé après 153 heures de fluage par sauts de contrainte à 1370°C est recouvert d'une couche d'oxyde formée d'un mélange de cristaux et de verre (figure 6-8a). Les cristaux sont des baguettes de $100 \mu\text{m}$ en moyenne, ayant leur plus grand axe parallèle à la surface. Leur forme et leur disposition proviennent du fait que leur germination et leur croissance se sont produites à partir de la phase vitreuse qui les entoure.

Une vue de profil de cette couche sur la figure 6-8b montre de grosses bulles en cours de coalescence le long du bord de l'échantillon. Cette figure



100 μ m

a. Surface externe



200 μ m

b. Surface de rupture

Figure 6-8 : Micrographie sur un échantillon cassé après 153 heures de fluage à 1370°C.

correspond à la surface de rupture de l'échantillon et présente des parties fraîchement rompues (parties rugueuses) et des parties ressemblant à la surface externe. Il s'agit d'une fissure formée un certain temps avant la rupture complète de l'éprouvette puis exposée à l'atmosphère oxydante.

Ces observations nous ont donné une assez bonne idée des phénomènes produits lors de l'oxydation, à savoir :

- la réaction à l'origine de la formation de la silice vitreuse et du dégagement d'azote,
- la germination et la croissance cristalline dans cette phase vitreuse.

En complément, une identification des phases cristallines de la couche d'oxyde va nous fournir plus de précision.

II-1.2. Identification des phases cristallines

D'après son spectre de diffraction des RX (Annexe IV), l'échantillon brut de frittage est constitué essentiellement de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$. Il peut en outre contenir en très petite quantité d'autres phases cristallines identifiées comme étant $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ et YAlO_3 sur un diffractomètre plus performant [42] .

La figure 6-9 présente l'ensemble des phases cristallines identifiées en surface des échantillons B et C, en fonction du temps d'exposition à $T \geq 1300^\circ\text{C}$. Dans tous les cas, le dissilicate d'yttrium est présent en faible quantité. Les autres phases correspondant aux pics de plus faible intensité sont constituées par :

- $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pour l'échantillon (I) exposé pendant 91 heures à 1340°C
- $\text{SiO}_2\alpha$ (cristobalite α) pour ceux exposés pendant plus de 168 heures à $T \geq 1300^\circ\text{C}$ (échantillon (II) et (III)).

Un halo diffus apparaît dans le spectre de diffraction pour 216 heures d'oxydation à $T \geq 1300^\circ\text{C}$ (échantillon (III)) et prend encore plus d'importance au détriment des pics de $\text{SiO}_2\alpha$ pour la durée de 375 heures (échantillon (IV)).

Pour pouvoir interpréter cette évolution de la couche d'oxyde en surface, nous allons observer les manifestations de l'oxydation à coeur.

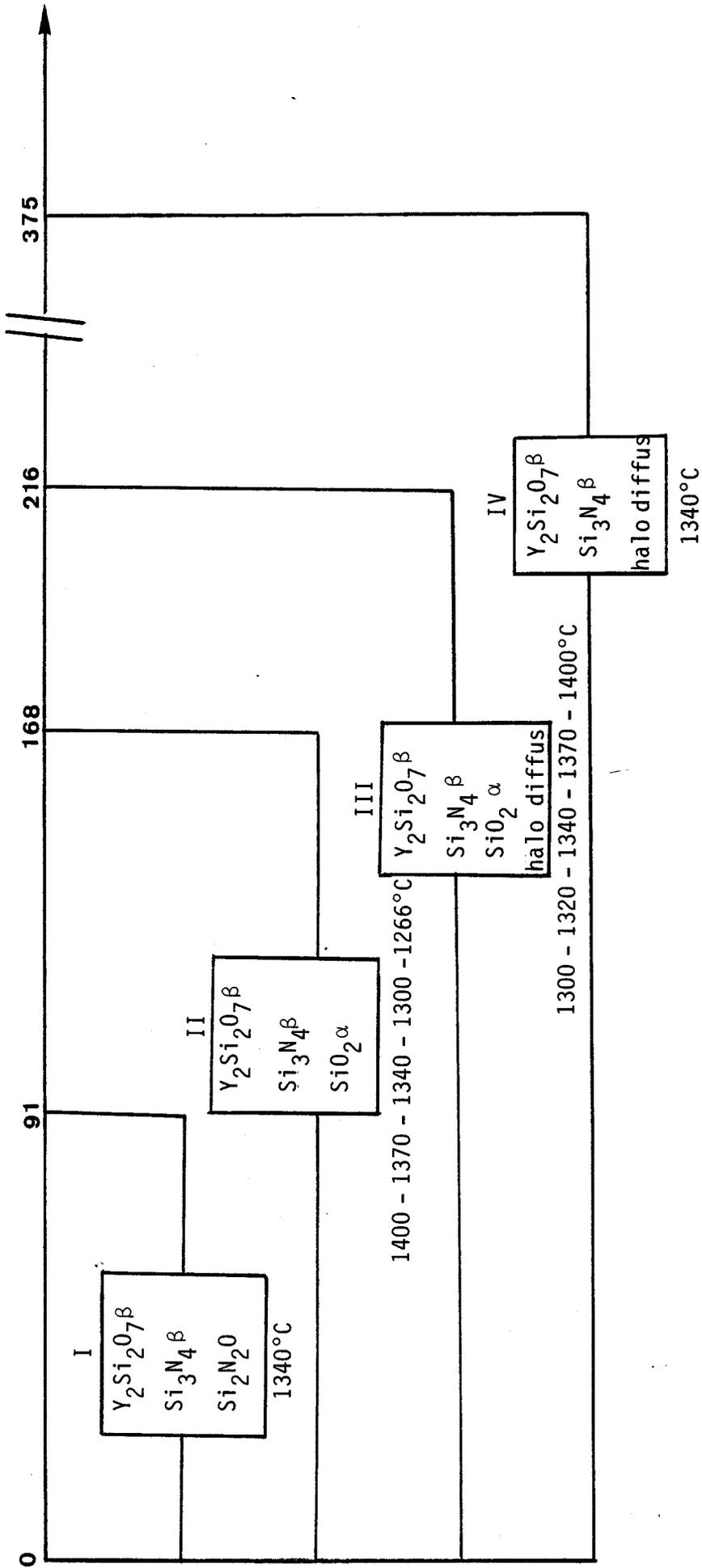


Figure 6-9 : Evolution des phases détectées par diffraction des RX en surface en fonction de la durée d'exposition à $T \geq 1300^\circ\text{C}$.

II-2. OXYDATION A COEUR

L'oxydation à coeur, qui est traduite par la migration de l'yttrium du coeur de l'éprouvette vers la couche d'oxyde en surface peut être interprétée par le même mécanisme d'oxydation que le matériau A fritté avec $MgAl_2O_4$.

II-2.1. Profil de concentration

Comme pour le matériau A, nous avons observé sur la section des éprouvettes B et C une variation de couleur de la surface vers le coeur. Les figures 6-10 représentent les profils de concentration en aluminium et yttrium le long de la section d'un échantillon brut de frittage (a) et celle d'un échantillon déformé à $1340^\circ C$ pendant 188 heures (b).

Nous déduisons que l'aluminium se comporte de la même manière que celui contenu dans le matériau A et que l'yttrium migre tout comme le magnésium de A, vers la surface externe de l'échantillon en subissant une hétérogénéité de distribution dans toute la section de l'éprouvette. Cette variation de teneur en yttrium est bien caractéristique du matériau recuit à $1340^\circ C$.

La migration de l'yttrium, également observée dans les $SiAlON$ biphasés ($Si_3N_4\beta'$ - YAG) frittés sans charge lors d'une oxydation entre $1000^\circ C$ et $1400^\circ C$ [43], ainsi que dans le nitrure de silicium fritté sous charge avec Y_2O_3 [16] apparaît donc comme un phénomène général des céramiques à base de nitrure de silicium contenant une seconde phase vitreuse.

Le mécanisme d'oxydation proposé par Clarke et Lange peut également être appliqué dans le cas de la migration de l'yttrium suivant le schéma de la figure 6-11.

Ce mécanisme se traduit par un appauvrissement en Y de la zone située en-dessous de la couche d'oxyde en surface, déplaçant alors la composition de sa phase intergranulaire vers le côté $Si_3N_4-SiO_2$ du diagramme de phase $Si_3N_4-SiO_2-Y_2O_3$ de la figure 1.2b.

Il est clair que la diminution de viscosité de la phase vitreuse intergranulaire sous l'effet de la température augmente la diffusivité des ions métalliques tels que Y, qui ne peuvent être accommodés dans le réseau

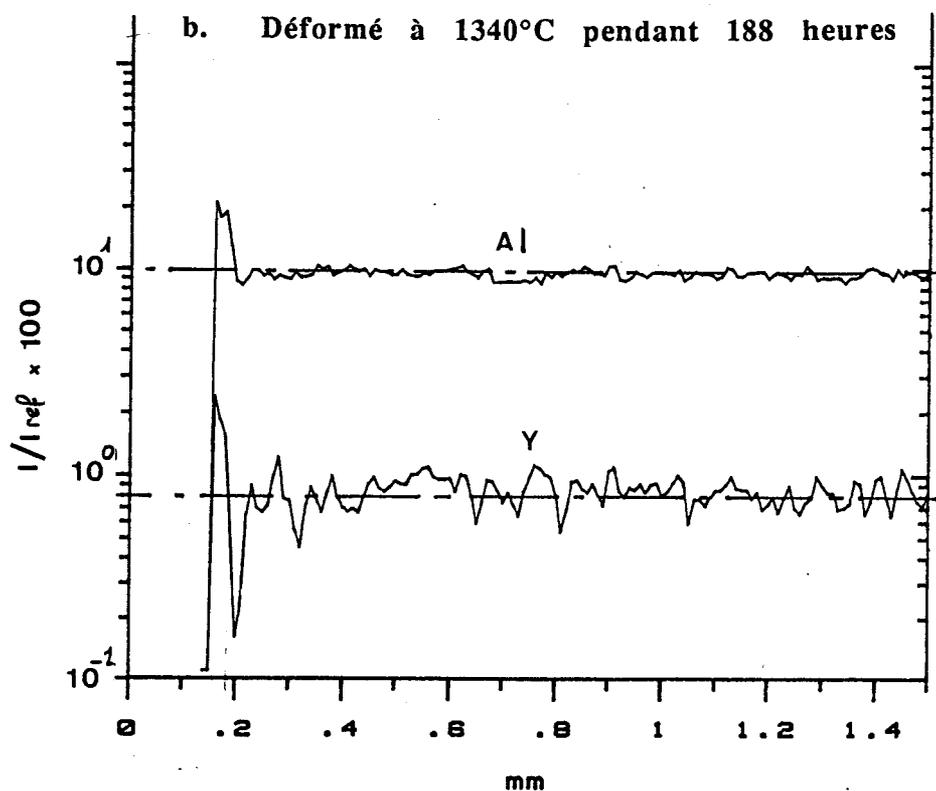
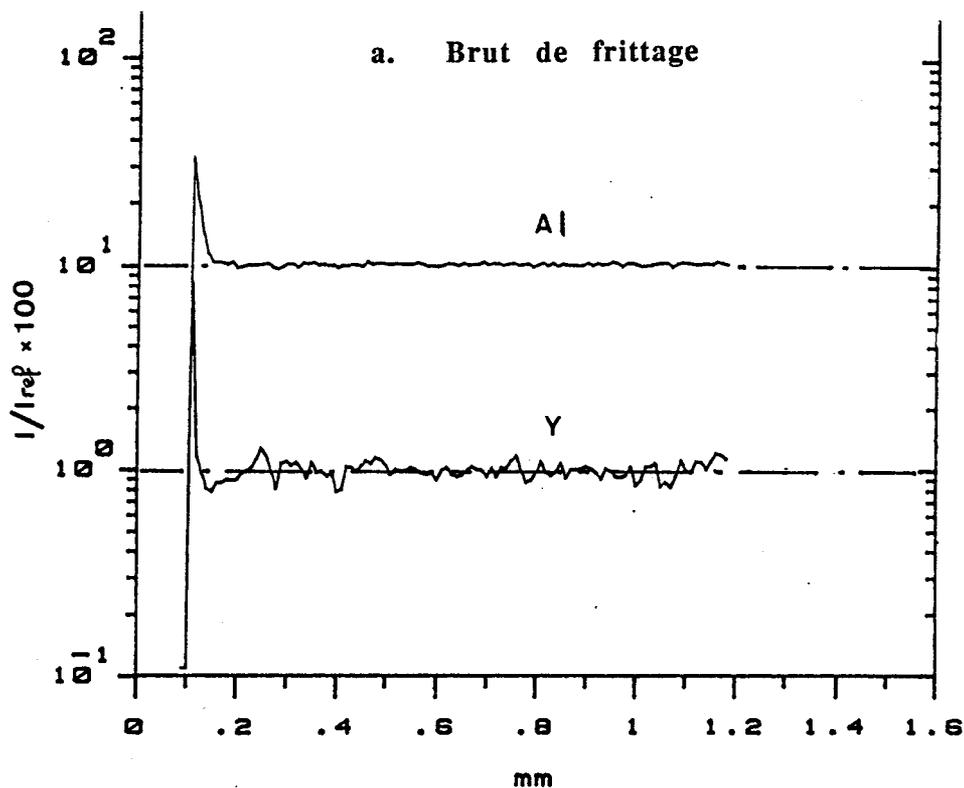


Figure 6-10: Profils de concentration en Al et Y de la nuance B

$\text{Si}_3\text{N}_4\beta$, vers la couche riche en SiO_2 . L'yttrium, arrivé en surface, cristallise en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\beta$ et contribue à la cristallisation de la silice environnante.

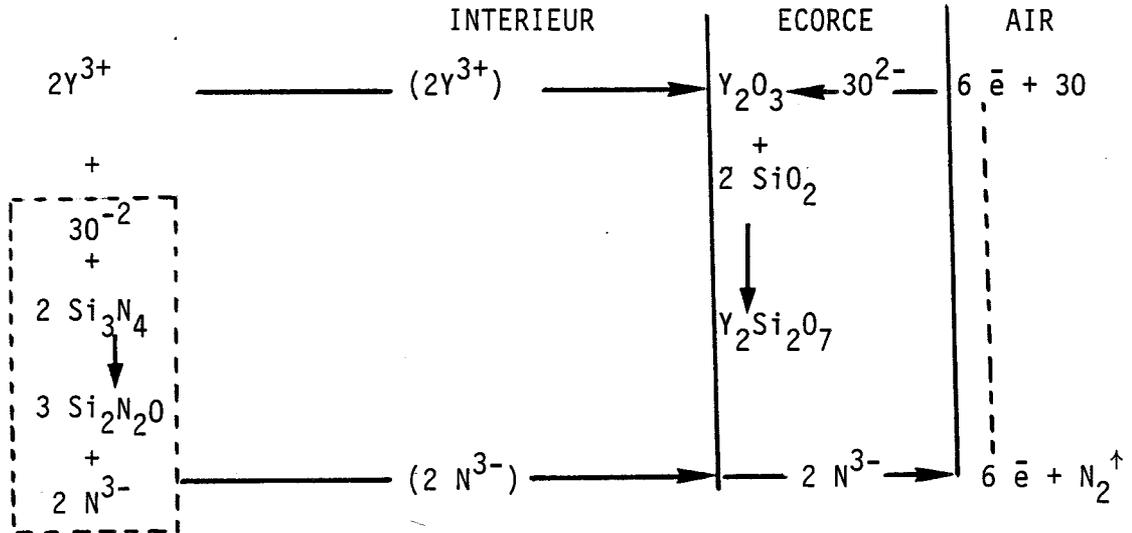
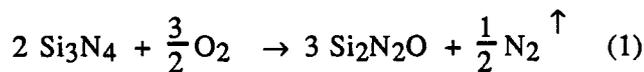


Figure 6-11 : Schéma du mécanisme d'oxydation du nitrure de silicium fritté en présence d'oxyde d'yttrium.

II-2.2. Interprétation de l'évolution de la couche d'oxyde en surface

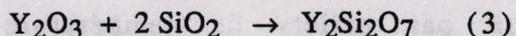
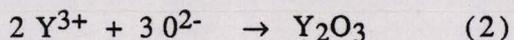
Cette interprétation est basée sur les réactions issues du schéma du mécanisme d'oxydation de la figure 6-11.

Nous avons détecté en surface à des faibles temps (91 heures) d'exposition à 1340°C , du $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (échantillon I). Il provient de la réaction d'oxydation du Si_3N_4 au sein de l'échantillon :



L'oxynitrure $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ a pu être détectée malgré sa formation en-dessous de la couche d'oxyde, contrairement à SiO_2 provenant de l'oxydation passive de Si_3N_4 .

Durant les premiers temps de l'oxydation, toute la quantité de silice formée par l'oxydation passive a réagi avec l'yttrium qui vient de l'intérieur du matériau et qui subit les réactions successives en surface :



Cette absence de silice permet la détection de Si_2N_2O (échantillon (I))

Pour des temps d'oxydation plus longs, le débit d'yttrium qui arrive en surface diminue soit à cause de la cristallisation du Y.A.G. dans les joints de grains du matériau sous l'effet du traitement thermique, soit tout simplement à cause de la diminution du gradient de concentration en Y, entre la phase intergranulaire interne et la couche oxydée. Il en résulte un excès de SiO_2 , et tant que la quantité de $Y_2Si_2O_7\beta$ en surface est suffisante pour former des sites de nucléation hétérogène des cristaux de cristobalite α , SiO_2 est à l'état cristallin (échantillon (II)). Son état vitreux l'emporte après des temps prolongés à haute température par insuffisance de sites de nucléation des cristaux (échantillons (III) et (IV)).

Il est évident que la différence de l'état cristallin ou vitreux de SiO_2 provient également dans ces essais de la différence du mode de refroidissement. Un refroidissement lent par paliers à partir d'une température élevée ($1400^\circ C$) favorisant la cristallisation.

Nous avons jusqu'ici pu expliquer la formation de la couche d'oxyde en surface comme dérivant de la migration de l'yttrium de la zone située en-dessous de la couche d'oxyde vers la surface externe.

Quant à l'allure discontinue du profil des ions Y^{3+} , traduit-elle une distribution discrète des phases cristallines riches en yttrium plutôt qu'une distribution plus homogène d'une phase secondaire vitreuse ? Pour tenter de répondre à cette question nous allons comparer les profils de concentration concernant un échantillon où la phase vitreuse prédomine et un autre type où les phases secondaires cristallines sont importantes.

II-2.3. Répartition des impuretés cationiques.

Les profils de concentration en Al et Y ont été obtenus sur deux échantillons ayant subi des sauts de température respectivement croissants et décroissants.

Le traitement thermique par paliers de température croissants (figure 6-12a) présente un caractère de "trempe" plus prononcé que le second, que nous assimilerons à un "recuit" (figure 6-12b).

Le profil de concentration de l'yttrium dans l'échantillon "trempé" est beaucoup plus uniforme que celui de l'échantillon "recuit". Or nous avons mis en évidence dans nos observations microstructurales la présence d'une phase vitreuse importante dans les échantillons trempés et la présence d'une microstructure mixte vitreuse et cristalline (Y.A.G.) de la phase secondaire dans les échantillons recuits.

Par ailleurs nous avons montré que la nature de la couche oxydée est différente selon le sens croissant ou décroissant des paliers de température. Par paliers décroissants elle est essentiellement cristalline et constituée de cristobalite et de dissilicate d'yttrium. Par paliers croissants on observe en plus un halo diffus de diffraction X, caractéristique d'une couche vitrifiée trempée.

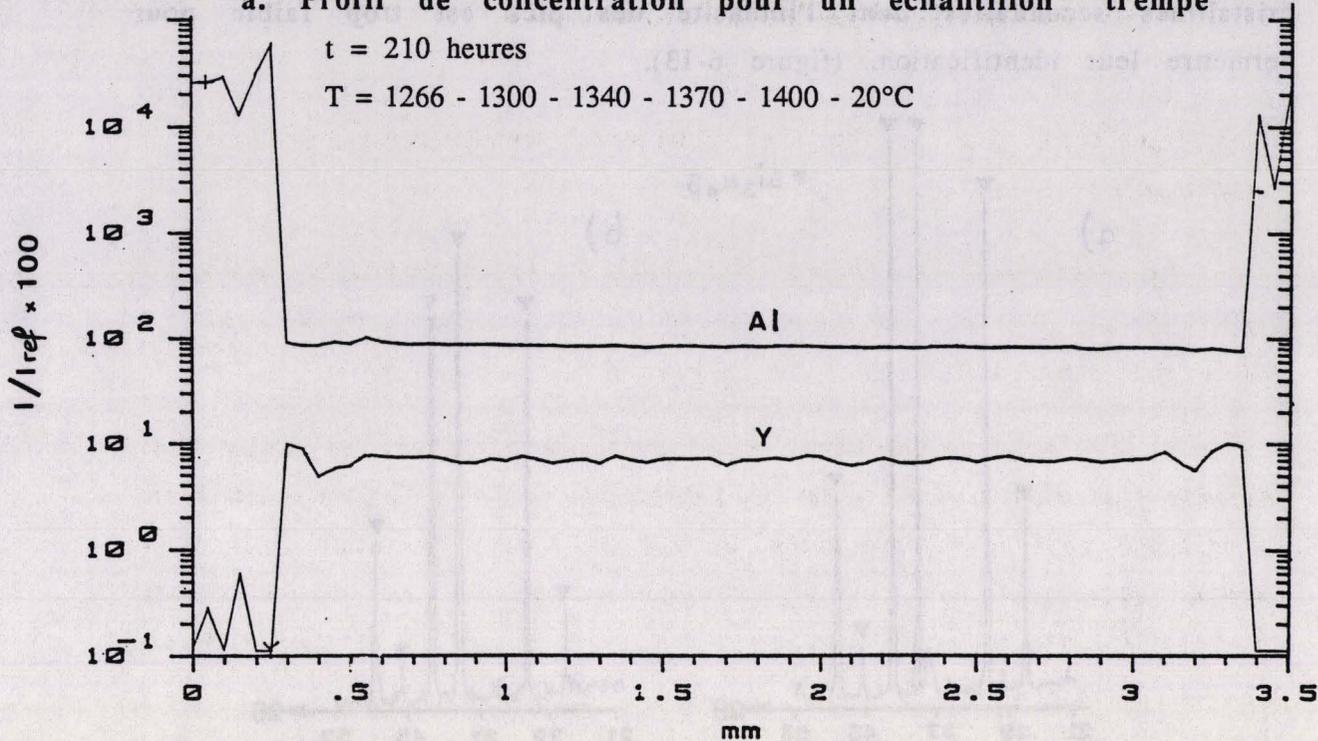
Dans ce dernier cas, la couche d'oxyde semi-cristalline apparaît donc comme un réservoir de SiO_2 vitreuse qui produit un couple de diffusion avec la phase cristalline intergranulaire Y.A.G. à l'intérieur du matériau. La sous-couche microporeuse ($\text{SiO}_2\alpha$, $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\beta$) favorise ainsi les échanges gazeux conduisant à une augmentation du rapport O/N et donc à une reconversion progressive de la phase Y.A.G., d'abord proche de la surface, puis à coeur de l'échantillon, en une phase vitreuse enrichie en SiO_2 . Le processus aboutit à 1370 - 1400°C à la formation du liquide eutectique ternaire du diagramme Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 . Ce liquide se redistribue uniformément entre les grains lorsque la déformation se produit sous faible contrainte. Après une trempe à partir de 1400°C, il reste à l'état vitreux.

Au contraire, les paliers décroissants qui favorisent la cristallisation de la cristobalite, agissent de même pour le Y.A.G. L'analyse par diffraction X à coeur de ces échantillons recuits confirme la présence de phases

a. Profil de concentration pour un échantillon "trempé"

t = 210 heures

T = 1266 - 1300 - 1340 - 1370 - 1400 - 20°C



b. Profil de concentration pour un échantillon "recuit"

t = 210 heures

T = 1400 - 1370 - 1340 - 1300 - 1266 - 20°C

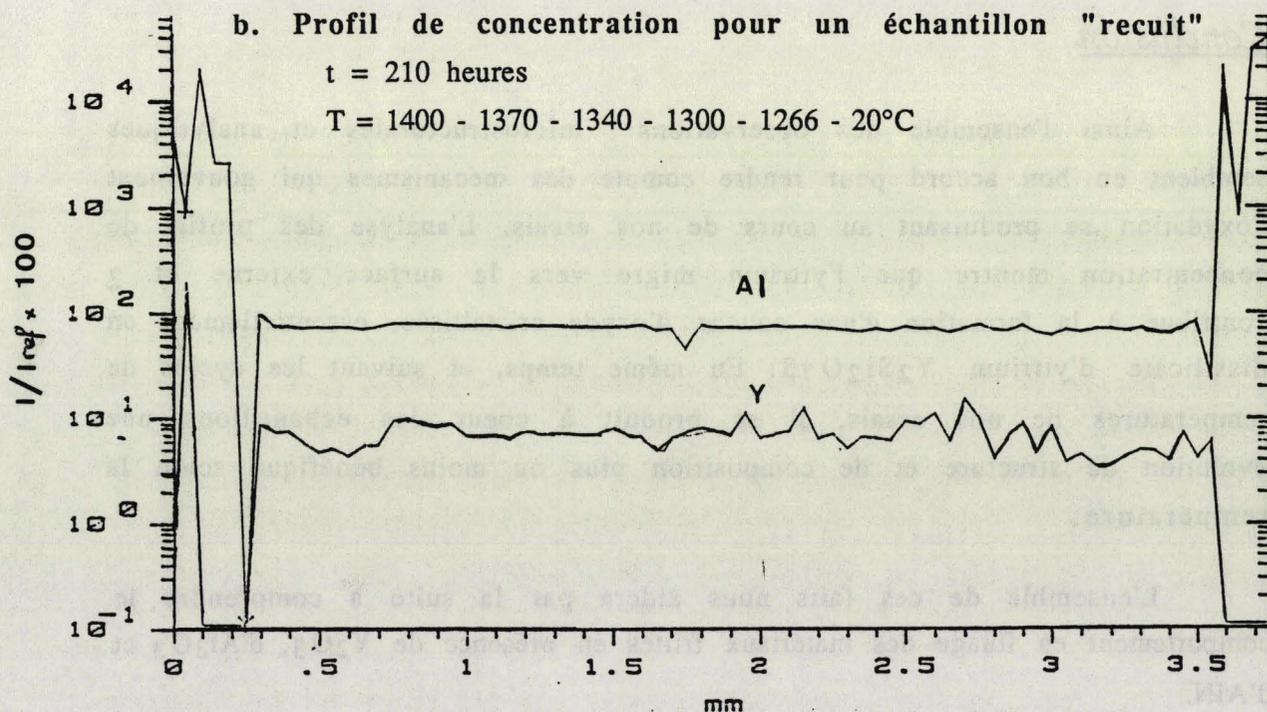


Figure 6-12 : Effet du mode de refroidissement sur la répartition de l'yttrium.

crystallines secondaires dont l'intensité des pics est trop faible pour permettre leur identification. (figure 6-13).

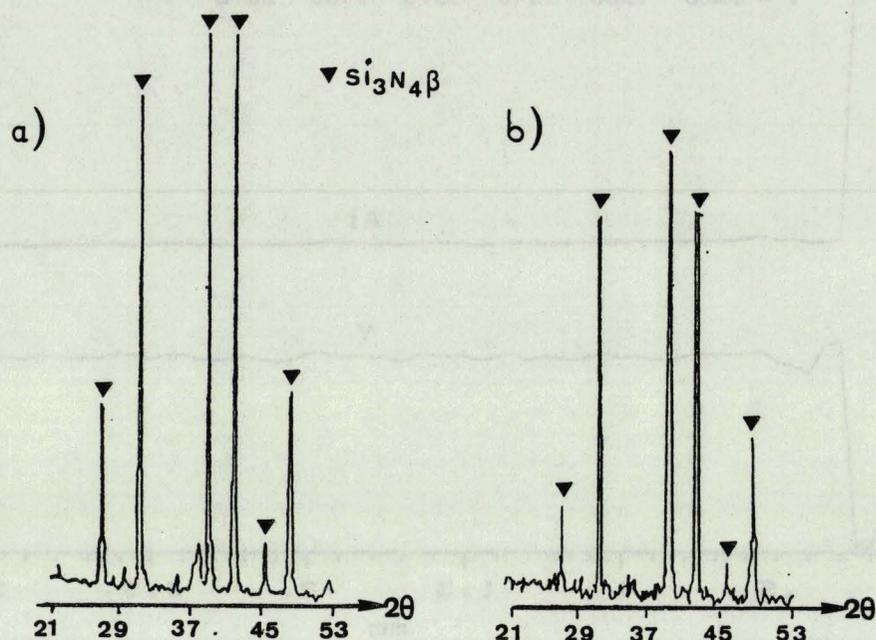


Figure 6-13 : Spectres de diffraction des RX d'un échantillon brut de frittage (a) et à coeur d'un échantillon "recuit" (b).

Conclusion

Ainsi l'ensemble des observations microstructurales et analytiques semblent en bon accord pour rendre compte des mécanismes qui gouvernent l'oxydation se produisant au cours de nos essais. L'analyse des profils de concentration montre que l'yttrium migre vers la surface externe et y contribue à la formation d'une couche d'oxyde cristallisée, essentiellement en dissilicate d'yttrium $Y_2Si_2O_7\beta$. En même temps, et suivant les cycles de températures de nos essais, il se produit à coeur des échantillons une évolution de structure et de composition plus ou moins bénéfique selon la température.

L'ensemble de ces faits nous aidera par la suite à comprendre le comportement en fluage des matériaux frittés en présence de Y_2O_3 , d' Al_2O_3 et d' AlN .

CHAPITRE 7

DISCUSSION

Nous avons entrepris parallèlement une étude mécanique et structurale du fluage de Si_3N_4 différemment dopé, et une analyse des phénomènes d'oxydation associés aux essais de déformation afin de cerner les conditions d'emploi optimum de ce matériau.

Outre la détermination des paramètres de fluage, nous avons montré le rôle prépondérant de la phase secondaire, c'est-à-dire que :

- le meilleur comportement en fluage des nuances frittées avec les ajouts à base de Y_2O_3 peut être attribué à la cristallisation de la phase intergranulaire, contrairement à la nuance frittée en présence de MgAl_2O_4 ,

- la résistance en fluage des matériaux étudiés se dégrade à haute température du fait de la rétention de poches vitreuses étendues dans leur microstructure.

Nous avons pu conclure d'autre part que l'oxydation se manifeste par la migration vers l'extérieur de certaines impuretés cationiques à travers la phase vitreuse, ainsi que par la formation d'une couche externe d'oxyde plus ou moins cristallisée, et qui perd son caractère protecteur à haute température.

Du fait de la présence d'un film vitreux intergranulaire, la déformation par glissement aux joints de grains peut se produire plus aisément dans nos matériaux que dans les céramiques monophasés (MgO , Al_2O_3 ...). Selon la composition et la température, le glissement aux joints de grains peut être accommodé par différents mécanismes : déformation élastique des aspérités aux joints, déformation plastique des grains par mouvement de dislocations, transport de matière direct entre les joints par diffusion inter ou intragranulaire, transport de matière par diffusion à travers la phase vitreuse.

Ce chapitre vise à discuter les mécanismes mis en jeu au cours du fluage de ces polycristaux multiphasés et à structure variable en cours d'essai. La corrélation entre les deux phénomènes, déformation et oxydation, sera dégagée au niveau de l'interprétation du comportement mécanique observé.

I - DEFORMATION VISCOELASTIQUE

Le stade transitoire a été observé sur les courbes de fluage de l'ensemble des matériaux étudiés, systématiquement dès l'application de la charge en début du fluage, et après un saut de contrainte en cours de fluage. La déformation pendant ce stade est gouvernée principalement par un mécanisme de viscoélasticité. Ce mécanisme consiste en un glissement aux joints de grains facilité par le film vitreux intergranulaire, puis freiné par les aspérités. Il en résulte une déformation élastique localisée des grains adjacents visibles sur les micrographies en M.E.T. sous forme de contraste de diffraction en forme de spirale.

Dans ce paragraphe, nous discuterons essentiellement les différents facteurs susceptibles d'avoir une influence sur l'effet viscoélastique. Nous nous servirons pour cela de l'expression du temps de relaxation d'un évènement viscoélastique élémentaire $\theta = \frac{\eta D^3}{E A h_0}$. La réponse viscoélastique du matériau est déterminée par le spectre des temps de relaxation de chaque évènement élémentaire dont on ne peut garantir l'identité, d'une éprouvette à l'autre au cours des essais. Cela justifie le caractère variable de l'amplitude et de la durée du stade transitoire du fluage dans nos matériaux. Il est cependant possible de dégager une tendance générale selon la composition et les conditions de fluage.

I - 1. EFFET DE L'AJOUT DE FRITTAGE

En général l'ajout de frittage entre en majeure partie dans la composition de la phase vitreuse et en détermine la viscosité. Hampshire et Jack [9] ont déduit qualitativement de leurs études de cinétique de frittage du nitrure de silicium que la viscosité du verre obtenu en présence de MgO est plus faible que celle du verre produit avec Y_2O_3 comme ajout de frittage.

Cette différence de la viscosité des verres contenus dans les deux variétés de matériaux justifie la température de frittage plus élevée pour les matériaux B et C/D frittés avec des ajouts à base de Y_2O_3 . Elle est située entre 1750 et 1850°C alors que pour le matériau A, elle avoisine seulement 1700°C.

En faisant l'hypothèse d'une évolution similaire de la viscosité en fonction de la température pour les deux verres, nous considérons que la plus faible viscosité du verre dans le matériau A est conservée aux températures de fluage.

Il est donc clair que le temps de relaxation qui est directement proportionnel à la viscosité doit être plus faible dans le matériau A, pour toute chose restant égale par ailleurs (D, A, h_0 , E).

La comparaison des vitesses de fluage initiales entre les matériaux A et B montre qu'il existe effectivement un facteur dix entre celles-ci (Annexe III, figure III-2 et III-4). Sachant que la vitesse initiale s'écrit $\dot{\epsilon}_v(0) = \frac{\tau h_0}{\eta D}$ [27] la viscosité du verre contenu dans A semble dix fois plus faible que celle du verre contenu dans B aux températures de fluage.

I-2. EFFET DE LA TEMPERATURE

Elle agit sur la viscosité du verre intergranulaire qui est un paramètre thermiquement activé. Aucune mesure de la viscosité des verres du système Mg-Si-O-N et Y-Si-O-N aux températures supérieures à 1000°C n'a été faite jusqu'ici. Aux températures voisines du T_g (850 à 900°C), Mosher et al. [44] ont évalué une viscosité par unité d'épaisseur du joint située entre 10^{15} et 10^{16} Poises/cm dans du Si_3N_4 fritté sous charge en présence de MgO. Cette mesure a été faite par technique de friction interne.

A partir des vitesses initiales de fluage on peut remarquer que la viscosité du verre contenu dans le matériau A diminue d'un facteur 10 de 1200 à 1266°C (Annexe III, figure III-1 et III-2) et il en est de même pour le matériau B de 1300 à 1370°C (figure III-4).

I-3. EFFET DE L'EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE

La diminution de la vitesse de déformation viscoélastique résulte aussi de la diminution de l'épaisseur du film vitreux h_0 . Le phénomène peut avoir plusieurs origines : la cristallisation de la phase vitreuse, l'oxydation interne.

La cristallisation de la phase vitreuse aux joints de grains a été observée dans les matériaux B et C exposés à des températures inférieures ou égales à 1370°C et elle est directement responsable de la diminution de la quantité de phase vitreuse et donc de h_0 .

L'oxydation a également pour conséquence la diminution de la phase vitreuse intergranulaire dans les deux variétés de matériau. La migration des cations tels que Mg^{2+} et Y^{3+} vers la couche d'oxyde externe, couplée avec l'oxydation interne des grains de Si_3N_4 , conduit à un changement de composition du matériau qui tend à l'éloigner de celle de l'eutectique. La fugacité de la phase vitreuse se traduit par un ralentissement de la vitesse de fluage.

Enfin, on peut noter que l'écoulement visqueux du film vitreux des joints de grains en compression vers les joints en tension peut se produire au début de la déformation et conduire à une décroissance progressive de la vitesse de fluage transitoire [45].

II - DEFORMATION STATIONNAIRE

Le comportement en fluage, le changement de microstructure pendant la déformation et la différence d'énergie d'activation isostructurale sont des évidences pour un changement du mécanisme élémentaire contrôlant la déformation d'un type de matériau à l'autre. Néanmoins un nombre important de caractéristiques leur sont communes.

II-1. MECANISME DE DEFORMATION COMMUN AUX DEUX TYPES DE MATERIAU

Cette déformation est celle d'un matériau à microstructure relativement stabilisée après un stade de déformation primaire plus ou moins long selon la nature de l'ajout de frittage.

A partir des résultats présentés dans les chapitres précédents il est possible d'identifier les mécanismes de déformation de nos matériaux. De façon commune aux deux types de matériau étudiés, les dislocations ne jouent pas un rôle important. Les quelques rares dislocations observées dans les échantillons de départ comme dans ceux déformés sont probablement le résultat de l'élaboration. Dans ces conditions le manque d'évidence microstructurale de l'activité des dislocations indique que la déformation plastique par un mécanisme de dislocation peut être écartée. Cette conclusion est en accord avec plusieurs autres études sur Si_3N_4 différemment dopé [46, 45, 39, 48, 37, 17, 49].

La mise en évidence d'une importante contribution viscoélastique, ainsi que les cavités observées au cours du stade tertiaire suggèrent un mécanisme par glissement aux joints de grains. Comme on l'a déjà vu le glissement aux joints de grains doit être accommodé pour préserver l'intégrité du matériau.

La dépendance linéaire de la vitesse de déformation stationnaire avec la contrainte appliquée indique que l'accommodation se produit par un mécanisme visqueux. On peut tout d'abord exclure un écoulement visqueux des grains de Si_3N_4 à l'intérieur d'une phase vitreuse car la quantité de cette

phase n'est pas suffisante pour un tel processus. Dans le même esprit, la présence de la phase vitreuse et l'observation de contraintes localisées aux aspérités des joints sont plutôt en faveur d'un mécanisme diffusionnel de dissolution - précipitation et permettent d'écarter un écoulement des grains accommodé par transport direct de matière inter ou intragranulaire.

Après la réponse viscoélastique du matériau, le champ de contrainte qui s'établit à partir du blocage des grains adjacents sur les aspérités de leur joint commun, constituant des sites favorables à la dissolution, produit un gradient de potentiel qui constitue la force motrice du mécanisme de dissolution - précipitation. Dans ce cas, une réaction d'interface peut, en tant que mécanisme de contrôle, agir en série avec la diffusion à travers la phase vitreuse. Le problème à résoudre est donc de savoir quelle est l'étape qui contrôle le mécanisme diffusionnel.

Le mécanisme contrôlant la cinétique du fluage dans Si_3N_4 est habituellement identifié à partir des valeurs déterminées expérimentalement de l'énergie d'activation.

D'après le modèle développé par Raj et Chyung [26], on sait que le fluage par dissolution - précipitation peut être limité soit par la réaction d'interface avec une énergie d'activation liée à la chaleur de dissolution du cristal Si_3N_4 dans le verre, soit par le transport de matière avec une énergie d'activation correspondant à la viscosité du verre. L'influence de la taille de grain sur la vitesse de déformation n'ayant pas été étudiée au cours de ce travail, il est impossible de préciser le mécanisme par cette méthode.

Nous allons maintenant discuter séparément les mécanismes de fluage des deux types de matériaux.

II-2. MECANISME DE DEFORMATION DE LA NUANCE A' (AJOUT MgAl_2O_4).

La composition de ce matériau est éloignée de l'eutectique ternaire du triangle de compatibilité $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}-\text{Mg}_2\text{SiO}_4-\text{Si}_3\text{N}_4$ (fig. 1-1b) tout comme celle des échantillons étudiés par Lange et al. [39] et qui doivent leur déformation diffusionnelle à la faible quantité de phase vitreuse intergranulaire (échantillons A et C [39]).

La loi de fluage $\dot{\epsilon} = A\sigma$ est confirmée ici par les droites $\dot{\epsilon}(\sigma)$ passant par l'origine sur la figure 7-1.

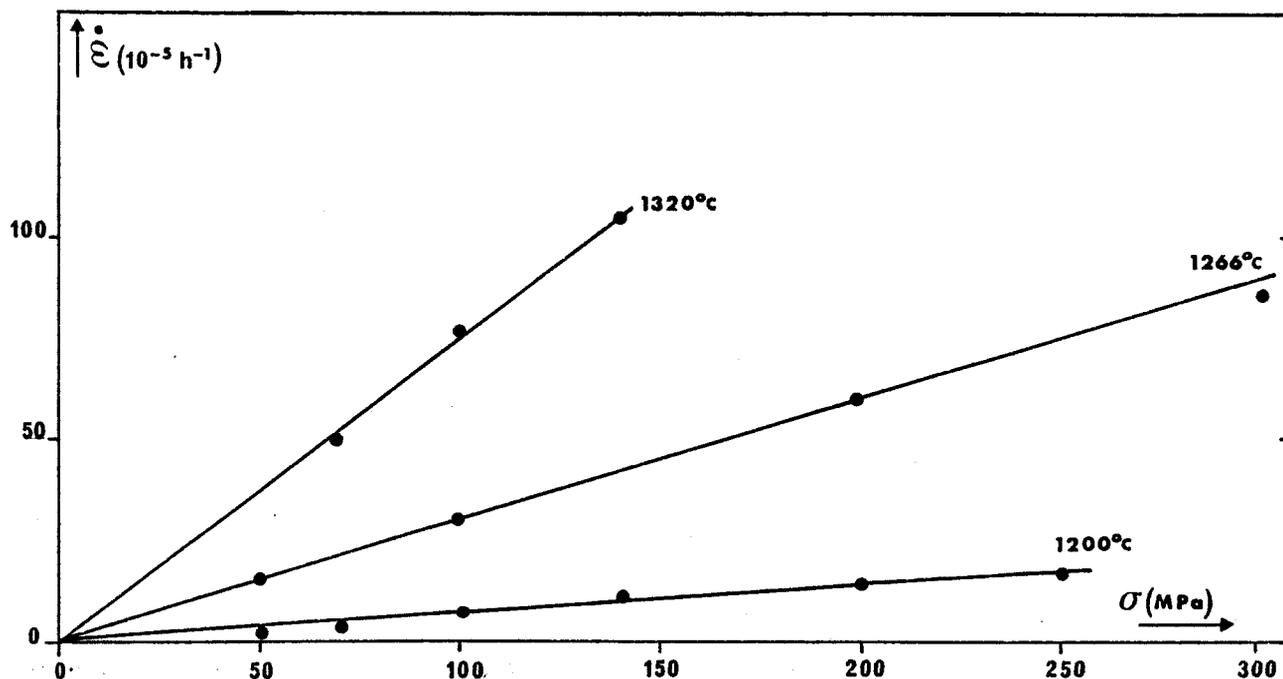


Figure 7-1 : Vérification de la linéarité entre la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la contrainte appliquée σ .

- Nuance A -

L'enthalpie d'activation isostructurale que nous avons déterminée est de 600 kJ/mole. Elle est plus faible que celle de l'autodiffusion de l'azote dans $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ (780 kJ/mole) [50] et celle de la diffusion Coble dans les SiAlON monophasés frittés sous charge avec peu de MgO (830 kJ/mole) [48]. Il est donc clair que le transport direct de matière inter ou intragranulaire n'est pas responsable de l'accommodation du glissement aux joints.

Elle est par contre assez proche d'une part de celle de la densification et de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ du HPSN en présence de MgO à $T < 1550^\circ\text{C}$ (695 kJ/mole) [51], et d'autre part de celle de la diffusion dans la phase intergranulaire, déduite de la mesure de viscosité par friction interne (680 kJ/mole) [44] et enfin de celle de la dissolution des cristaux $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ (621 kJ/mole) [52] dans un verre dont la composition se situe dans le triangle de compatibilité $\text{SiO}_2\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O-Mg}_2\text{SiO}_4$.

Une enthalpie d'activation proche de la nôtre a été mesurée pour le fluage par compression du HPSN en présence de MgO par d'autres auteurs. Tout d'abord, Birsh et Wilshire [47] ont attribué leur mesure (650 kJ/mole) à un mécanisme rattaché au flux visqueux de la phase intergranulaire, ce que nous écartons dans notre cas compte tenu de la faible quantité de phase vitreuse. Ensuite, Lange et al. [53] ont relié leur détermination (660 kJ/mole) au processus de dissolution - précipitation par comparaison à la densification, en invoquant comme Bowen al. [51] la diffusion à travers le liquide comme l'étape contrôlant le mécanisme.

Ces études antérieures montrent la difficulté qui existe pour déterminer le mécanisme microscopique qui contrôle le fluage dans notre matériau. Néanmoins deux études complémentaires vont nous servir de base de discussion dans cette optique.

Malgré la différence de composition et donc de propriétés physiques des verres en fluage et dans leur expérience de dissolution, Raj et Tsai [52] estiment que l'enthalpie d'activation de la dissolution cristal - verre correspond à celle de la réaction aux interfaces et que cette dernière contrôle le fluage de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ fritté en présence de MgO [54].

De leur côté, Hampshire et Jack [9] ont montré que dans la cinétique de frittage en phase liquide du Si_3N_4 dopé au MgO, la diffusion à travers la phase intergranulaire est plus rapide que la dissolution de $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ et la précipitation de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$. C'est donc la réaction d'interface qui contrôle le mécanisme de dissolution - précipitation responsable de la densification.

On peut transposer valablement ces mécanismes de dissolution et de densification au cas du fluage à des températures de 150°C à 250°C plus faibles que celles du frittage. En effet, pour déterminer quelle est l'étape la plus rapide de celle liée à la viscosité ou de celle liée à la réaction d'interface à basse température on peut tenir le raisonnement qualitatif suivant :

Expérimentalement, la viscosité ne suit une loi d'Arrhénius que dans des intervalles de températures limités ; et en particulier, en se rapprochant du T_g , l'énergie d'activation aura tendance à augmenter [55]. Par conséquent, l'allure et la position relative des courbes représentant la vitesse d'un mécanisme contrôlé soit par la viscosité, soit par la réaction d'interface, compte tenu de leur position relative à $T \geq 1450^\circ\text{C}$ (réaction d'interface plus

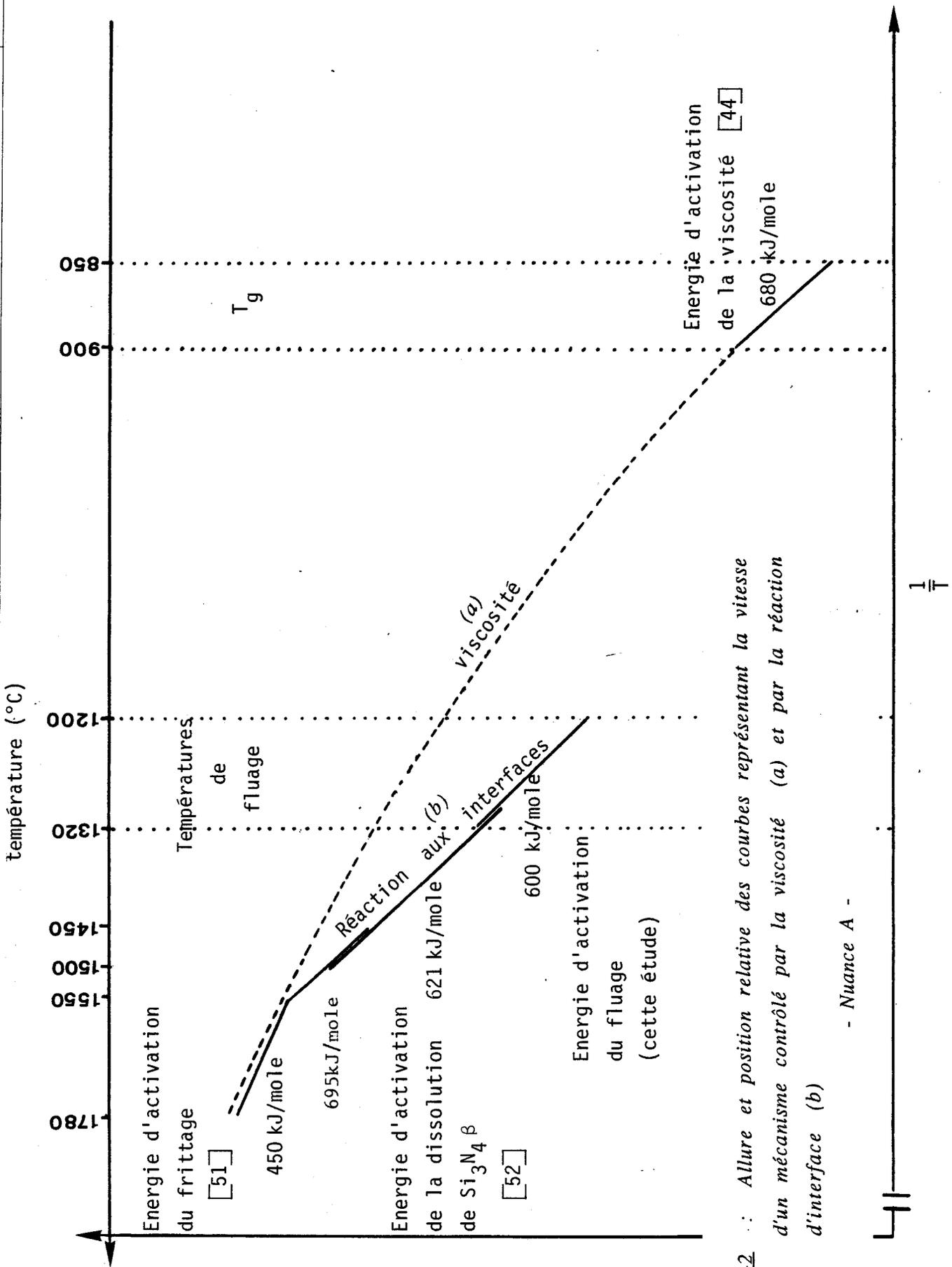


Figure 7-2 : Allure et position relative des courbes représentant la vitesse d'un mécanisme contrôlé par la viscosité (a) et par la réaction d'interface (b)

lente), peut être estimée vers les basses températures de la façon représentée sur la figure 7-2. Pour leur part, les droites d'Arrhénius relatives à la réaction d'interface contrôlant la dissolution de Si_3N_4 dans les verres Mg.Si.O.N. [52] et la densification [51] doivent se situer logiquement dans le prolongement l'une de l'autre et se trouver toujours en dessous de la courbe relative à la viscosité.

Ainsi dans le domaine de nos températures de fluage (1200 - 1320°C) la réaction d'interface est l'étape la plus lente du mécanisme de dissolution - précipitation et c'est elle qui contrôle le fluage avec une énergie d'activation de 600 kJ/mole.

II-3. MECANISME DE DEFORMATION DES NUANCES B ET C/D (AJOUT A BASE DE Y_2O_3)

Ces variétés de matériaux font preuve d'un meilleur comportement en fluage et l'état quasi-stationnaire est atteint en moyenne après 5 heures de stade transitoire. Ils doivent leur résistance mécanique à leur composition située dans le triangle de compatibilité Si_3N_4 - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ - $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ reconnu pour la réfractérité des phases qu'il renferme [56]. De plus, ces compositions sont éloignées de la région des points eutectiques de ce triangle situés au voisinage de $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, (figure 1-2b) et ne contiennent alors que de faibles quantités de phases vitreuses.

Pour les nuances B et C, la dépendance linéaire entre la vitesse de déformation et la contrainte appliquée est vérifiée jusqu'aux limites de températures et de contraintes présentées par les figures 7-3.

La persistance du stade linéaire du matériau B est due au taux plus élevé d'AlN dans sa composition, provoquant sa cristallisation plus poussée.

Bien qu'elle soit du même ordre de grandeur que celle attribuée à la diffusion Coble dans les SiAlON biphasés : Si_3N_4 -YAG (800 - 900 kJ/mole [37]), l'enthalpie d'activation identique pour nos deux matériaux (900 kJ/mole) ne correspond sans doute pas à ce mécanisme de transport car les nombreux contrastes viscoélastiques observés attestent du rôle prépondérant de la phase vitreuse.

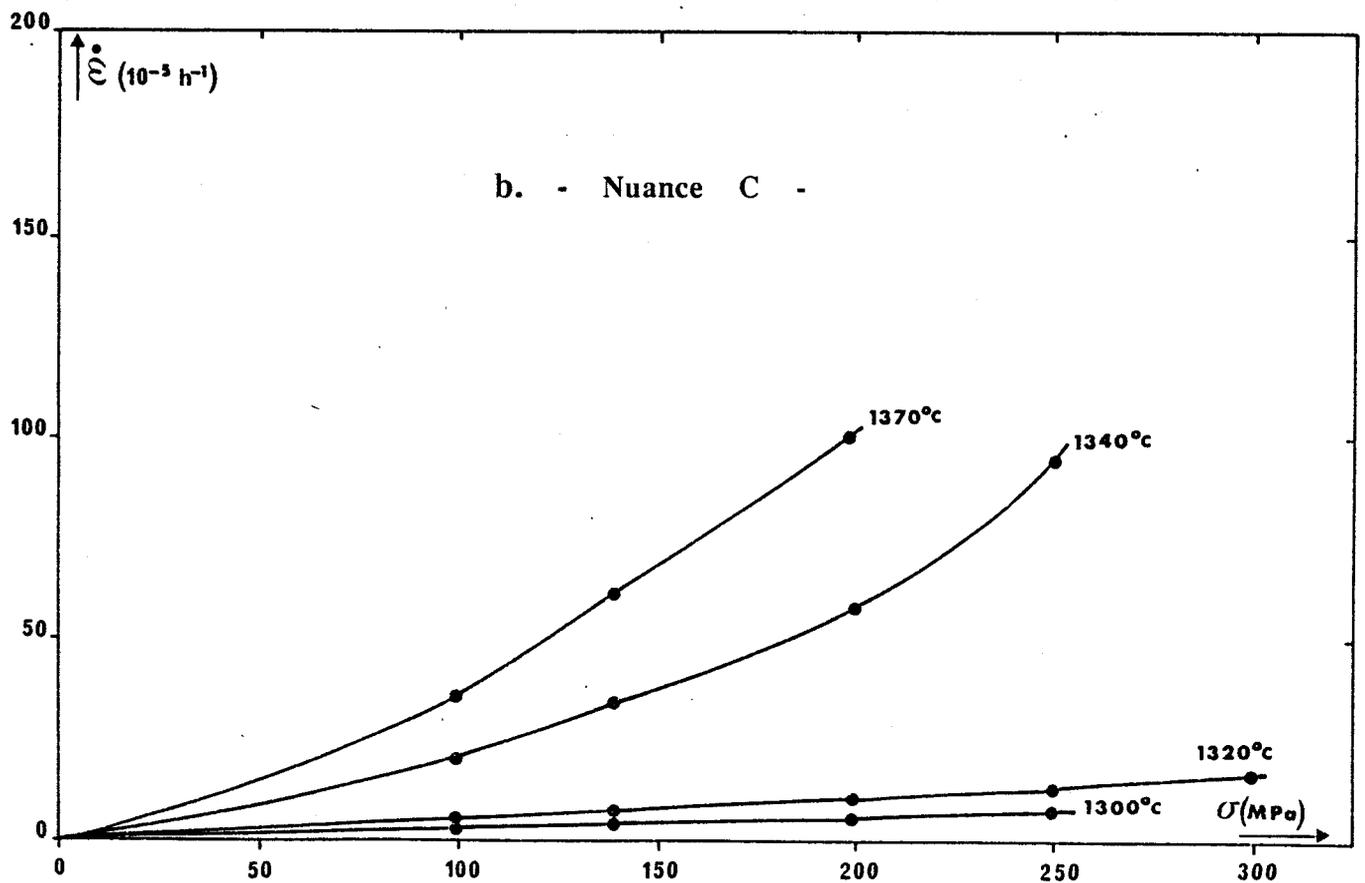
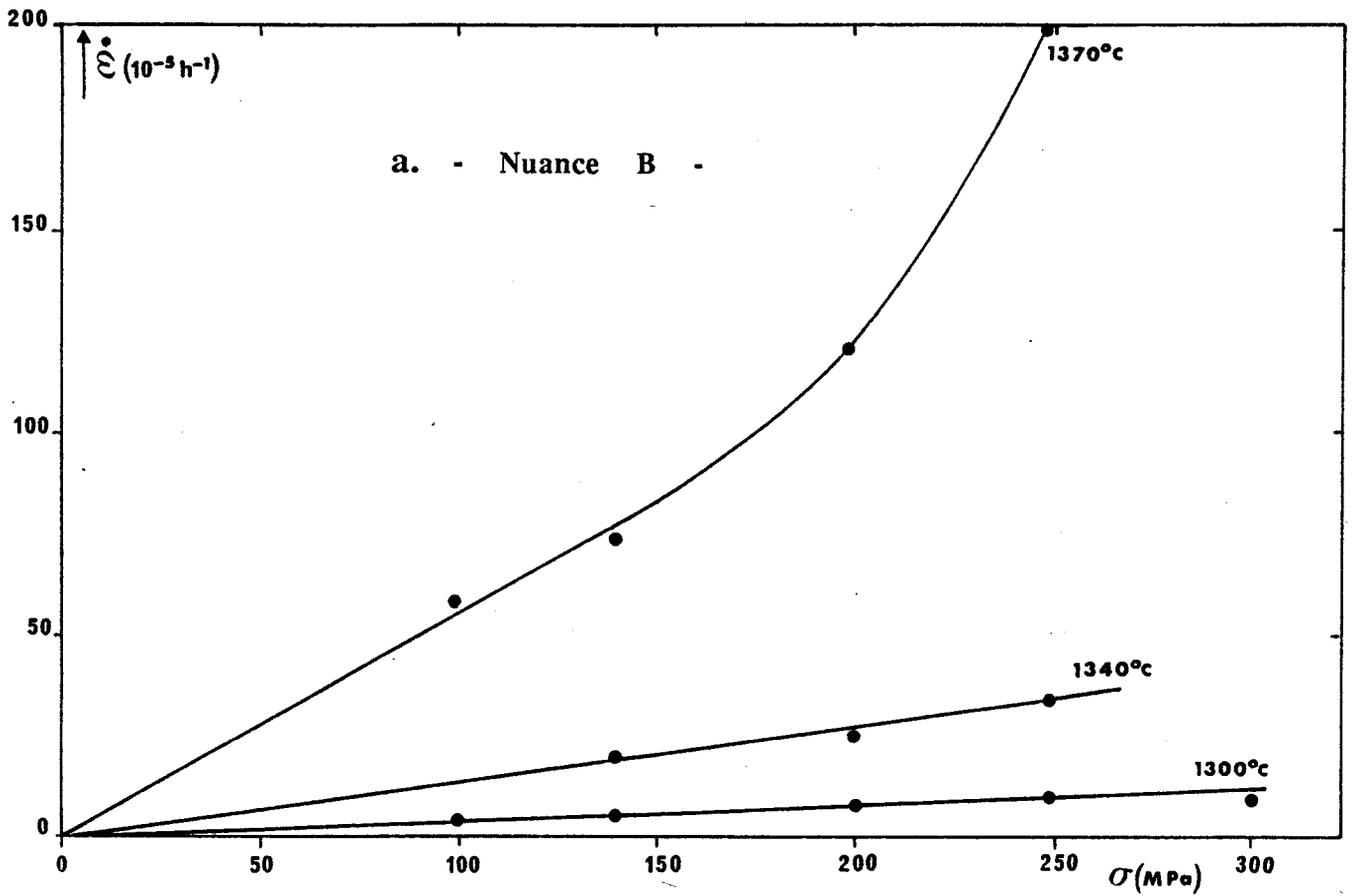


Figure 7-3 : Vérification de la linéarité entre la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la contrainte appliquée σ

Le fluage en flexion trois points des matériaux Si_3N_4 dopé avec Y_2O_3 sans aluminium d'une part et avec de l'aluminium d'autre part ont respectivement pour énergie d'activation 720 kJ/mole [17] et 780 kJ/mole [49]. Ces énergies ont été attribuées au mécanisme de dissolution - précipitation contrôlé par la diffusion. Leur similarité montre que la présence de l'aluminium dans le matériau ne modifie pas de façon sensible les propriétés des verres intergranulaires. De ce fait, les résultats tirés de la littérature pour les matériaux sans aluminium peuvent être utilisés pour discuter le mécanisme de déformation de nos matériaux.

L'énergie d'activation de la densification du HPSN en présence de Y_2O_3 à $T \geq 1650^\circ\text{C}$ est de 645 kJ/mole [51]. Elle est interprétée comme l'énergie d'activation de la diffusion dans le verre qui contrôle le mécanisme de dissolution - précipitation.

En étudiant la cinétique de frittage en phase liquide en présence de Y_2O_3 , Hampshire et Jack [9] ont déterminé que la réaction d'interface est plus rapide que la diffusion.

Ces études montrent que la viscosité des verres Y.Si.O.N. est bien plus importante que celle des verres Mg.Si.O.N. comme nous l'observons dans nos matériaux pour des verres du type Y.Al.Si.O.N. et Mg.Al.Si.O.N.

Pour comparer la vitesse relative aux réactions d'interfaces à celle correspondant à la diffusion dans le verre aux températures de fluage on peut procéder comme dans le cas du matériau A.

A haute température la courbe relative à la diffusion qui est l'étape la plus lente, se situe au-dessous de celle relative à la réaction d'interface.

Sachant qu'en se rapprochant du T_g l'énergie d'activation de la viscosité des verres a tendance à augmenter, et en admettant que la variation avec la température de la réaction d'interface dans les matériaux B et C/D est similaire à celle dans le matériau A, la position relative des courbes de réaction d'interface et de viscosité est conservée à basse température (figure 7-4).

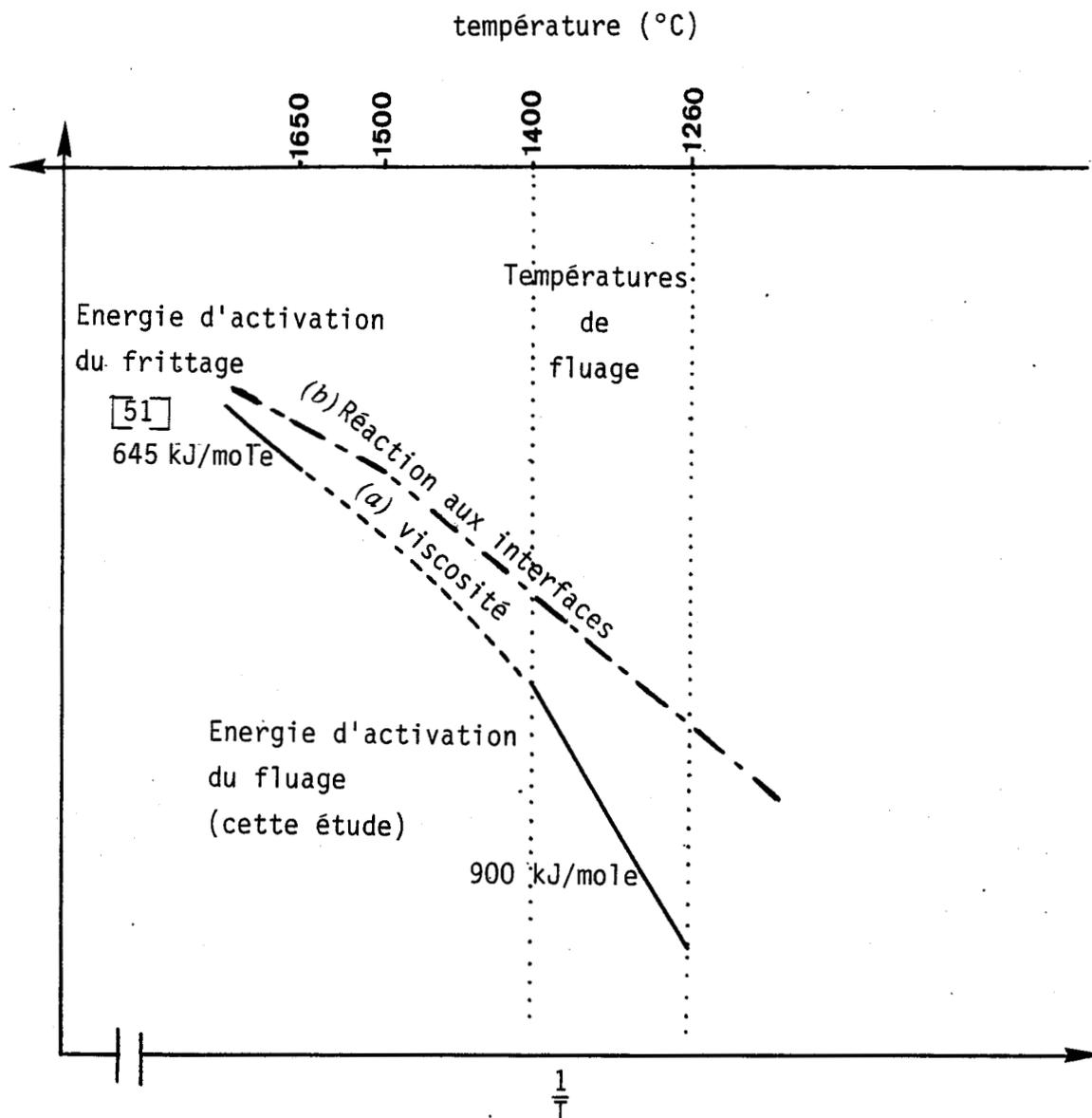


Figure 7-4 : Allure et position relative des courbes représentant la vitesse d'un mécanisme contrôlé par la viscosité (a) et par la réaction d'interface (b) pour les matériaux frittés en présence d'ajouts à base de Y_2O_3 .

Par conséquent, le processus de diffusion à travers le verre demeure le plus lent à basse température, et contrôle ainsi le fluage avec une énergie d'activation dont la valeur élevée (900 kJ/mole) n'est pas surprenante.

III - DEFORMATION CAVITATIONNELLE

Du point de vue mécanique, la déformation aux plus hautes températures et contraintes de nos essais se caractérise par la présence d'un stade tertiaire où la vitesse de fluage s'accélère et où l'exposant de contrainte est supérieur à 1. Les observations au M.E.T. des cavités et des fissures dans les zones vitreuses à coeur des matériaux déformés dans ce stade nous ont permis de mettre en évidence un mécanisme de fluage cavitationnel.

Nous remarquons en outre que la durée du fluage cavitationnel précédant la rupture varie suivant l'ajout de frittage. Pour la nuance A la rupture a lieu après seulement environ 20 heures d'accélération de la vitesse, alors que pour les matériaux B et C/D elle peut se produire après plus de 150 heures de fluage tertiaire.

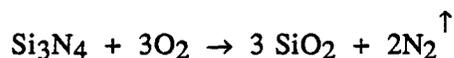
A partir de nos observations et de la valeur des exposants de contrainte, et après avoir précisé l'origine et le rôle des zones vitreuses, il sera possible d'identifier le mécanisme qui conduit à la rupture de nos matériaux.

III-1. REPARTITION DE LA PHASE VITREUSE

Dans nos matériaux la phase vitreuse n'est pas répartie de façon homogène. La plupart des joints de grains faisant apparaître un contraste de viscoélasticité contiennent un film vitreux trop mince pour être mis en évidence en microscopie conventionnelle. Par contre, dans certaines zones des poches vitreuses importantes sont clairement visibles. Cette répartition résulte de l'hétérogénéité de distribution des ajouts et des conditions de mouillage des verres formés au cours de l'élaboration.

Nous avons mis en évidence l'effet bénéfique de l'oxydation sur la résistance en fluage jusqu'au stade stationnaire. Néanmoins, au cours de la

déformation cavitationnelle l'oxydation contribue également à la formation de larges poches vitreuses à l'intérieur du matériau. Nous avons vu que la couche externe oxydée est en partie cristallisée et qu'elle devient ainsi microporeuse et facilite les échanges gazeux avec l'atmosphère environnante. L'oxygène peut en particulier diffuser plus aisément à coeur du matériau et provoquer ainsi son oxydation par réaction avec les grains de Si_3N_4 :



Ce mécanisme est cumulatif ; la phase vitreuse s'enrichit en SiO_2 , l'azote diffuse vers l'extérieur où il s'échappe sous forme de bulles qui, en s'éclatant laissent pénétrer l'oxygène.

Dans le matériau A dont la phase intergranulaire est restée vitreuse pendant le fluage, l'augmentation de quantité de verre provient uniquement de ce processus.

Dans les matériaux B et C/D, la silice réagit en outre vers 1380°C avec le Y.A.G. pour former un liquide eutectique tel que nous l'avons développé au chapitre 6. La cavitation à 1340 et 1370°C , s'effectue donc dans un verre riche en silice alors qu'au-delà, elle se produit dans un liquide plus abondant et riche en Y et Al.

III-2. MECANISME DE FLUAGE CAVITATIONNEL

L'accélération du fluage et le changement de microstructure, au cours de la déformation aux plus hautes températures, sont des évidences pour la prédominance d'un mécanisme différent du fluage diffusionnel. Le passage d'un mécanisme à l'autre dépend aussi de la contrainte appliquée puisque nous avons vu dans certains cas qu'après une diminution de la contrainte pendant le fluage tertiaire on revient au fluage quasi-stationnaire (figure 4-7).

Ici encore les dislocations ne jouent pas un rôle important et un mécanisme de déformation dû au mouvement des dislocations peut donc être exclu comme dans le cas du régime stationnaire.

Aux plus hautes températures et contraintes du domaine étudié on observe une transition de l'exposant de contrainte qui augmente et avoisine la valeur 2. On remarque en effet que dans le matériau C l'exposant de contrainte vaut en moyenne 1,5 à 1,6 à 1340 et 1370°C et dans B, il vaut 2,4 à 1370°C pour le saut de contrainte le plus élevé.

Des cavités aux noeuds triples et s'étendant parfois dans les joints de grains sont observés dans les échantillons déformés. Les cavités observées dans la microstructure peuvent avoir plusieurs origines telles que les pores préexistant dans le matériau initial, les dégagements gazeux dans la phase vitreuse et l'accommodation du glissement aux joints de grains.

La forme sphérique de ces cavités au sein des poches vitreuses aux noeuds triples (fig. 5-13, 5-15) montre qu'elles y prennent naissance et s'y développent par formation de bulles de gaz dans le verre. Le phase vitreuse qu'elles renferment peut être constituée d'azote ou de SiO, issus de l'oxydation du Si₃N₄ et/ou de la décomposition de la phase vitreuse elle-même. L'absence de ces bulles dans le matériau brut de frittage indique qu'elles résultent à la fois d'une modification de l'équilibre thermodynamique entre les différents constituants du matériau et de la diffusion des espèces gazeuses à travers la phase vitreuse au cours du fluage.

Le glissement aux joints de grains est opérant au cours des stades primaire et quasi-stationnaire, et il y est accommodé par viscoélasticité puis par dissolution - précipitation. Dans le stade tertiaire l'exposant de contrainte supérieur à l'unité et proche de 2 est en accord avec le mécanisme où le glissement est facilité par la présence d'un film vitreux aux joints de grains ou du moins par des poches de verre isolées aux noeuds triples et où il est accommodé par la formation de cavités dans cette seconde phase [29].

Dès le début de la déformation du matériau contenant un film vitreux le long des joints de grains, un glissement visqueux se produit. Durant le glissement des grains, la phase fluide est soumise à un champ de contrainte non hydrostatique et en particulier, une contrainte de traction importante doit apparaître sur les joints de grains parallèles à l'axe de compression. Lorsqu'une cavité s'est créée, un mécanisme de transport peut s'ajouter à la diffusion dans la phase vitreuse elle-même, éventuellement à travers la phase gazeuse de la cavité, couplé avec un processus d'évaporation -

condensation. La propagation de la cavité le long du joint de grains résulte de ce flux de matière.

Ce mécanisme de déformation est en accord avec les observations microscopiques présentées au chapitre 5, et la valeur 2 de l'exposant de contrainte du modèle qui en rend compte [30] est similaire à nos mesures. Néanmoins, nous avons montré qu'une microstructure en flots est plus proche de la réalité dans nos matériaux. Dans ce cas, la formation des cavités se produit sans doute par le même mécanisme que celui décrit précédemment, mais la croissance de ces cavités est plus complexe et se produit par migration des atomes en partie à travers le verre et en partie le long du joint de grains.

III - 3. DIFFERENCE DE RESISTANCE EN FLUAGE ENTRE TOUTES LES NUANCES ETUDIEES

De même que dans le cas des mécanismes microscopiques du fluage stationnaire, il existe pour le fluage cavitationnel des différences entre les nuances A, B et C/D suivant la quantité et la viscosité des phases amorphes intergranulaires.

De plus, pour un même type d'ajout de base (Y_2O_3) la composition utilisée a des répercussions importantes sur la résistance en fluage du fait de la possibilité de recristallisation de la phase vitreuse plus importante dans B.

Nous allons discuter l'effet du type d'ajout utilisé, puis celui de la composition des ajouts à base de Y_2O_3 , sur la résistance mécanique de nos matériaux.

III-3.1. Effet du type d'ajout de frittage utilisé

La résistance en fluage de nos matériaux polyphasés dépend directement de la facilité de cavitation et de propagation des microfissures au sein de la phase vitreuse selon le mécanisme décrit précédemment. Il en résulte immédiatement que la quantité et la viscosité de cette phase secondaire seront les paramètres à contrôler lors de l'élaboration.

Pour obtenir la meilleure résistance mécanique à chaud il faut donc rechercher une température eutectique élevée et une composition assez éloignée de la composition eutectique considérée.

Dans le matériau fritté à l'aide d'ajouts à base de MgO (nuance A), la quantité de phases vitreuses est assez importante comme le montrent les observations au M.E.T. Cela permet de nombreux sites de cavitation, et de plus, la faible viscosité des verres Mg.Si.Al.O.N. facilite le glissement aux joints de grains, ce qui aboutit à la rupture du matériau après seulement 20 heures de fluage tertiaire en moyenne.

La comparaison des faciès de rupture au M.E.B. montre une couche vitreuse épaisse pour les échantillons A, et une couche de verre plus fine recouvrant les grains des échantillons B.

Pour les matériaux B et C/D, la durée du stade tertiaire qui peut atteindre plus de 150 heures montre la difficulté de cavitation dans un verre de plus grande réfractérité et qui peut recristalliser sous certaines conditions. La résistance en fluage des matériaux B et C/D variant suivant la composition des ajouts de frittage à base de Y_2O_3 , nous allons maintenant discuter de cet effet.

III-3.2. Effet de la composition des ajouts de frittage à base de Y_2O_3 .

Dans le cas des matériaux frittés à l'aide des ajouts à base de Y_2O_3 , nous avons mis en évidence une plus grande aptitude à la cavitation pour la nuance C à faible taux d'AlN. En réalité, la quantité d'AlN contenue dans le mélange gouverne le rapport N/O, qui lui-même détermine les propriétés de microstructure du matériau.

III-3.2.1. Analyse des rapports $[Y_2O_3] / [Al_2O_3]$ et $\frac{([N] / [O])_T}{([N] / [O])_Z}$

Dans les matériaux de type Si.Y.Al.O.N. on observe généralement après un traitement de post frittage la recristallisation de la phase vitreuse résiduelle. Cette cristallisation peut se produire pendant le fluage et la nature des phases cristallines secondaires dépend du rapport N/O [14].

Dans le but de rendre compte de l'aptitude à la cristallisation de nos matériaux, et afin de les comparer à ceux de la littérature, nous avons situé leur composition sur un diagramme caractérisant la viscosité de la phase vitreuse, et la nature des phases pouvant cristalliser au cours du fluage (figure 7-5).

L'ordonnée de ce diagramme représente le rapport moléculaire $[Y_2O_3] / [Al_2O_3]$ des matériaux, la valeur 0,6 correspondant au Y.A.G. de composition $3 Y_2O_3 - 5 Al_2O_3$.

L'abscisse du diagramme représente le rapport atomique total d'azote sur oxygène, normalisé par le rapport correspondant au taux de substitution maximum z avec tout l'aluminium disponible.

Ce diagramme permet ainsi de déterminer les échanges entre le verre métastable et la matrice SiAlON, pouvant conduire à une recristallisation de la phase secondaire.

Lewis et al. [37] ont montré que dans les SiAlON frittés avec Y_2O_3 , le rapport N/O gouverne la viscosité de la phase vitreuse puisque les vitesses de fluage de ces matériaux sont élevées pour un faible rapport N/O, et réciproquement. En outre, il ressort de cette étude que la phase vitreuse peut cristalliser en cours de fluage pour former soit un dissilicate d'yttrium ($Y_2Si_2O_7\beta$) pour un faible taux N/O, soit un grenat d'aluminium et d'yttrium (Y.A.G.) pour un taux N/O important.

Nous allons nous baser sur ces observations pour interpréter nos résultats de fluage concernant les échantillons B et C/D.

III-3.2.2. Interprétation de la différence de résistance en fluage entre les matériaux B et C/D.

Le diagramme précédent permet de comparer des matériaux dont les taux de substitution maximum z sont différents.

A partir de la composition des ajouts de frittage, nous avons calculé les valeurs des rapports définis précédemment, à la fois pour les matériaux B, C et D et pour les matériaux A, B, C, D étudiés par Lewis et al. [14]. Pour le

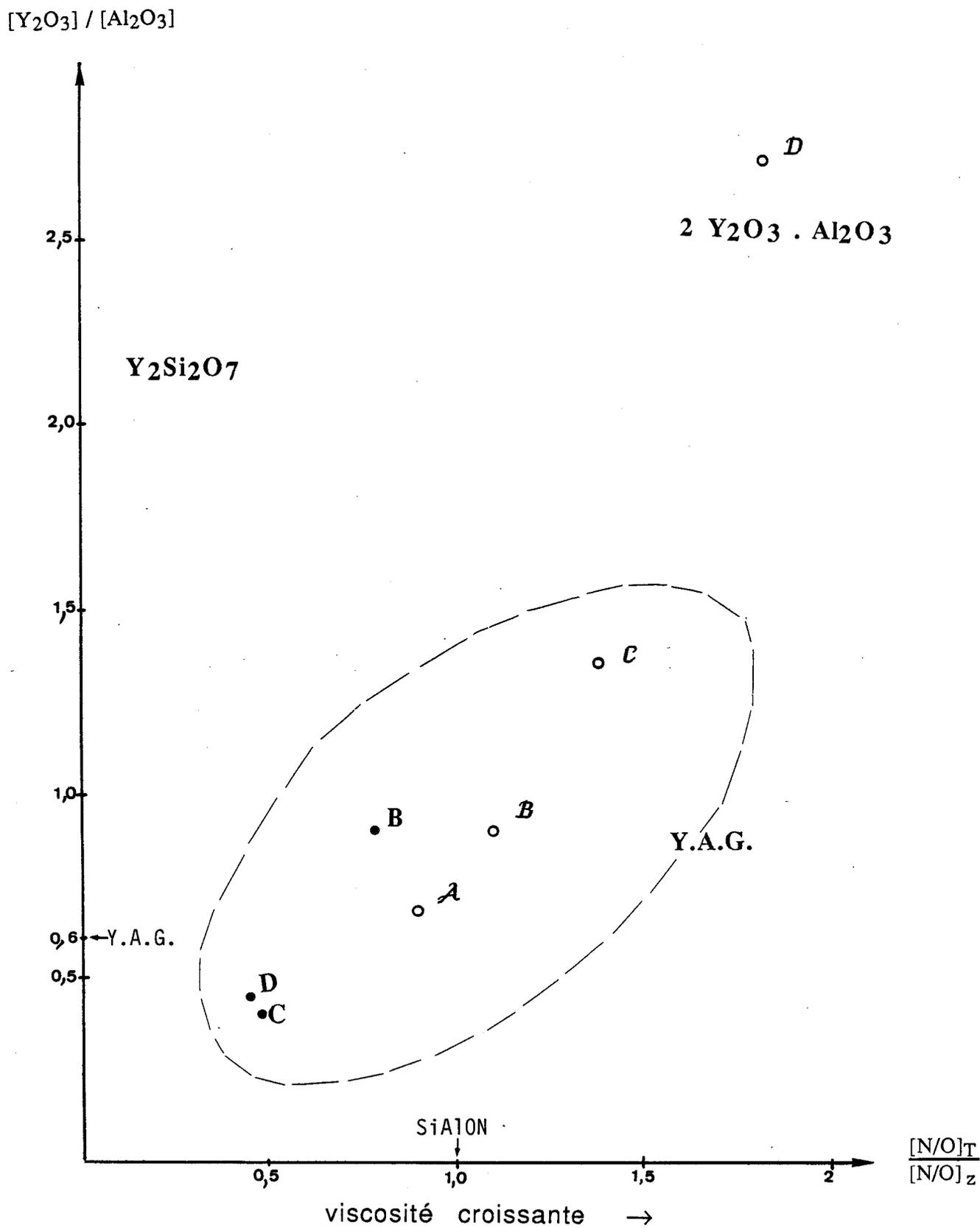


Figure 7-5: Diagramme caractérisant la viscosité de la phase vitreuse et la nature des phases pouvant cristalliser au cours du fluage.

matériau C obtenu par coulage en milieu aqueux, nous avons converti l'AlN en Al_2O_3 par réaction avec l'eau.

Les matériaux A, B et C contiennent du Y.A.G. après un traitement thermique de 5 heures à 1400°C . Le matériau D contient une phase cristalline secondaire proche de $2 \text{ Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ du fait d'un rapport $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3] \cong 2,6 \gg 0,6$. D'autre part, le matériau C cristallise plus difficilement que A et B du fait d'un rapport N/O plus élevé et donc d'une viscosité plus importante de sa phase vitreuse.

Notre matériau B a un rapport $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ un peu plus grand que celui de A et un rapport N/O un peu plus faible.

La diffusion des espèces (Si, N) s'effectue du verre métastable de composition initiale Si.Al.Y.O.N. vers le SiAlON et dans le sens inverse, celle des espèces (Al,O). Il en résulte une diminution du rapport N/O dans la composition du verre dont la viscosité décroît et dont l'aptitude à la cristallisation augmente par conséquent. A la suite des échanges atomiques entre le SiAlON et le verre, la composition de ce dernier se rapproche de celle du Y.A.G. stoechiométrique qui se forme alors. L'excès de Y_2O_3 qui peut rester dans la phase vitreuse de composition Si.Y.O.N. peut cristalliser en $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\beta$ comme on l'observe par oxydation en surface.

Les échantillons C et D ont des rapports $[\text{Y}_2\text{O}_3] / [\text{Al}_2\text{O}_3]$ et N/O environ deux fois plus faibles. Si les échanges se font dans le même sens que précédemment, le verre s'enrichit un peu plus en (Al,O), sa viscosité diminue, du Y.A.G. se forme, mais il reste encore du verre du type Si.Al.O.N. de très faible viscosité.

Cette analyse simplifiée permet de mieux comprendre la différence de comportement entre B et C/D.

D'une part, la proximité de la composition des échantillons C mis en forme par coulage en milieu aqueux, et des échantillons D frittés sans AlN, montre que l'évolution de leur phase vitreuse métastable se fera de façon similaire et leur comportement mécanique sera comparable.

D'autre part, du fait d'un rapport N/O bien plus faible que pour les échantillons B, la viscosité de leur phase vitreuse résiduelle sera plus faible

et leur aptitude à la cavitation plus grande. Le rôle de l'AIN est ainsi bien montré, il évite la persistance d'une grande quantité de verre de faible viscosité.

CONCLUSION

Conclusion

La détermination des mécanismes de déformation à haute température de matériaux polyphasés Si_3N_4 , constitués de grains cristallins de taille et de forme hétérogènes, séparés par une phase vitreuse résiduelle, a été réalisée dans ce travail.

Effectuée sur des nuances de nitrure de silicium frittées sans charge, en présence d'ajouts de frittage de compositions différentes, cette étude avait un double objectif : d'une part permettre à notre partenaire Céramiques Techniques Desmarquest de développer un matériau ayant les meilleures propriétés mécaniques possibles et de mise en oeuvre aisée, d'autre part, déterminer les propriétés des phases secondaires et mieux comprendre leur rôle dans le comportement thermo-mécanique global de ces céramiques.

Dans cette optique, nous avons mené des expériences de fluage par compression, essentiellement sous air ainsi que de façon exploratoire sous argon, sur une machine de déformation conçue et mise au point dans le cadre de cette étude. Parallèlement, des investigations microstructurales détaillées ont été menées au microscope électronique, à l'aide des R.X. et à la sonde ionique.

Les résultats mécaniques, soutenus par les observations microstructurales, font ressortir d'une part, l'absence de tout mécanisme de déformation intracristallin lié aux dislocations, et d'autre part, la prédominance du glissement aux joints de grains pendant le fluage, facilité ici par le film vitreux. L'évolution de son mode d'accommodation en fonction de la déformation, de la contrainte et de la température, se traduit par l'apparition des mécanismes de déformation suivants :

- La déformation viscoélastique : elle opère principalement dans le stade de déformation transitoire. Outre l'allure des courbes de fluage, elle est mise en évidence par les concentrations de contrainte élastique apparaissant sous forme de contrastes de diffraction en forme de volutes, localisées à certains joints de grains.

- Le mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation : sa force motrice est le gradient de potentiel chimique qui s'établit sur les grains adjacents par raison de compatibilité. La relation de proportionnalité entre $\dot{\epsilon}$ et σ , et l'existence d'indices indirects (contrastes viscoélastiques, présence de la phase vitreuse intergranulaire servant de chemin préférentiel à la diffusion), ont conduit à cette déduction.

- Finalement, le fluage cavitationnel : il se manifeste mécaniquement par la relation $\dot{\epsilon} \propto A\sigma^2$ et du point de vue microstructural, par la présence des cavités dans la phase vitreuse et des microfissures intergranulaires.

A partir d'une étude qualitative de l'oxydation en cours de fluage, nous avons par ailleurs constaté une incidence de l'atmosphère oxydante sur la résistance en fluage de nos matériaux. Nous avons en particulier déduit deux effets opposés liés à ce phénomène :

- Une amélioration, due à la migration des cations à travers la phase vitreuse intergranulaire vers la couche d'oxyde superficielle tant que celle-ci reste protectrice. Le changement de composition qui en résulte se manifeste par la diminution continue de la vitesse de fluage secondaire au cours du temps.

- Une détérioration, due à la pénétration à coeur du matériau de l'oxygène atmosphérique, contribuant à la formation de zones vitreuses dont l'aptitude à la cavitation conduit à la rupture du matériau.

Du fait de la prépondérance du rôle de la phase vitreuse dans la déformation de ces matériaux, chacune des nuances de matériau Si_3N_4 étudiées présente un comportement caractéristique.

- La nuance A, dopée à l'aide de MgAl_2O_4 , de phase intergranulaire vitreuse et peu visqueuse pendant les essais de fluage, présente une longue durée de stade transitoire, de fortes vitesses de déformation stationnaires (0,01 %/h à 0,1 %/h pour $50 \leq \sigma \leq 300$ MPa à 1266°C), une évolution rapide de la cavitation conduisant à la rupture ($T \geq 1266^\circ\text{C}$ $\sigma \geq 200$ MPa).

- Par contre, les nuances B, C/D frittées à l'aide d'ajouts à base de Y_2O_3 contiennent une phase vitreuse non seulement plus visqueuse

que celle de la nuance précédente, mais aussi dévitrifiable en Y.A.G. sous traitement thermique à $T \leq 1370^{\circ}\text{C}$. La similarité du comportement sous air et sous argon à $T \leq 1340^{\circ}\text{C}$ de la nuance B mise en forme par pressage confirme en effet qu'un phénomène indépendant de l'oxydation, la cristallisation de la phase intergranulaire, est responsable du meilleur comportement de ce matériau à basse température : dans le stade stationnaire rapidement atteint, l'ordre de grandeur des vitesses de déformation à 1340°C est comparable à celui de la nuance A à 1266°C , et l'évolution du fluage cavitationnel est relativement lente ($T \geq 1340^{\circ}\text{C}$).

D'autre part, la cavitation précoce des nuances C et D, de comportement similaire, comparée à celle de la nuance B est interprétée par un plus faible rapport N/O dans la composition de leur phase vitreuse, rendue par conséquent moins visqueuse.

Nous convenons que faute de microanalyse à l'intérieur de la phase vitreuse, la discussion de l'effet de la composition en Y_2O_3 , Al_2O_3 , N/O sur la facilité de cristallisation et la nature des phases cristallines formées reste insuffisamment étayée. Toutefois, elle nous a permis de relier le comportement en fluage des différents matériaux contenant Y_2O_3 , à la quantité et à la viscosité de la phase vitreuse intergranulaire, déterminées par la capacité de dévitrification.

Nous notons également que lors de la discussion du mécanisme de déformation stationnaire, nous avons tenté de préciser le processus microscopique qui contrôle la solution-précipitation dans les différents matériaux, par comparaison de nos énergies d'activation à celles tirées de la littérature. Il s'agit de la réaction aux interfaces avec une énergie d'activation de 600 kJ/mole pour le matériau A et de la diffusion dans le verre avec une énergie de 900 kJ/mole pour les matériaux B, C/D.

Cette discussion prête le flanc à la critique puisque nous nous sommes basés sur des résultats de cinétique de frittage en phase liquide, c'est-à-dire, à des températures supérieures à celle de l'eutectique entre les différents constituants de la phase aux joints de grains. Notre raisonnement suppose donc la similarité des propriétés d'une phase intergranulaire d'une part à l'état liquide, et d'autre part à l'état vitreux.

Ces dernières remarques montrent que des études de micro-analyse des phases secondaires de nos échantillons restent à faire afin de mieux comprendre les phénomènes suivants :

- l'effet de la composition sur la viscosité des verres,
- les échanges ioniques au sein du matériau et entre le coeur et l'atmosphère de frittage.

De même, une étude complète du fluage sous atmosphère neutre ou réductrice serait également nécessaire pour vérifier nos conclusions dans ce domaine.

Cette étude motive actuellement un nouvel axe de recherche, portant sur les propriétés mécaniques de composites à matrice Si_3N_4 , (nuance D) contenant des particules conductrices TiC ou TiN en vue d'un usinage par électroérosion.

ANNEXE I

STRUCTURE CRISTALLINE DU Si_3N_4

Si_3N_4 est formé d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres SiN_4 tel qu'un atome d'azote est commun à trois atomes de silicium d'après le schéma I-1

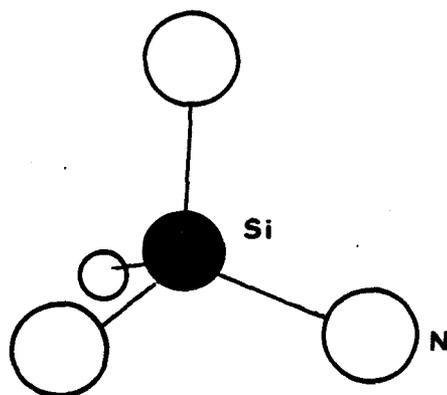


Figure I-1 : Tétraèdre élémentaire SiN_4 , dans Si_3N_4

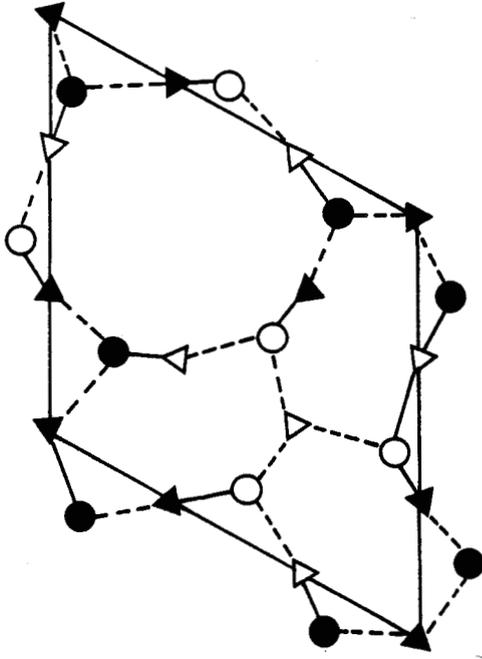
Si_3N_4 se présente sous deux formes allotropiques : la forme α et la forme β .

a) $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$

Formé à basse température $1250 < t < 1450^\circ\text{C}$ [57], le $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ a une structure hexagonale dont la maille contient quatre unités formulaires ($\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$). Cette structure, constituée d'empilements des couches A B C D de la figure I-2a et b [58], contient des espaces vides pouvant loger des impuretés, entre autres l'oxygène [59]. L'insertion de l'oxygène, d'après certains auteurs se fait par substitution : Hardie et Jack [60] ont attribué à la structure α la formule $\text{Si}_{11,5}\text{N}_{15}\text{O}_{0,5}$, et d'autres ont découvert un taux de substitution encore plus faible [61, 62]. Cette possibilité d'insertion d'atomes d'oxygène dans le réseau conduit à une distorsion des plans du réseau de $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ comme le montre la figure I-2c.

Dans tous les cas, les paramètres de maille trouvés dans $\text{Si}_3\text{N}_4\alpha$ sont proches de $a = 7,76 \text{ \AA}$ et $c = 5,62 \text{ \AA}$ [63] et la densité expérimentale 3,18 diffère de la densité calculée 5,16 [63].

b. empilement CD

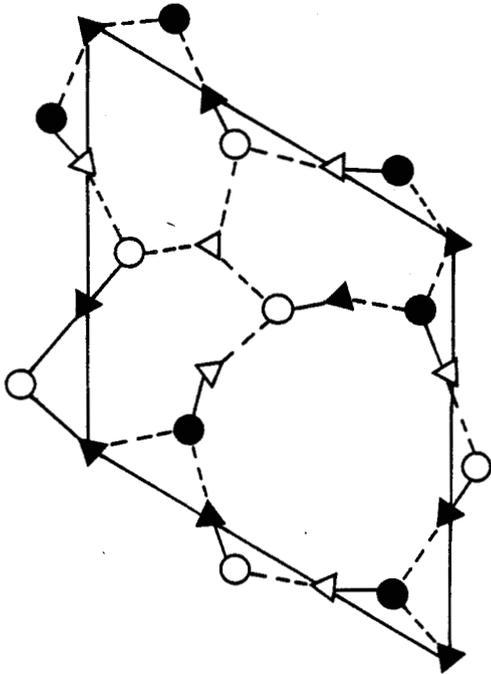


Plan atome	C	D
N	▲	△
Si	●	○

----- Liaison entre deux atomes dans un même plan

----- Liaison entre deux atomes dans deux plans différents

a. empilement AB



Plan atome	A	B
N	▼	△
Si	●	○

c. plans distordus dans la configuration α

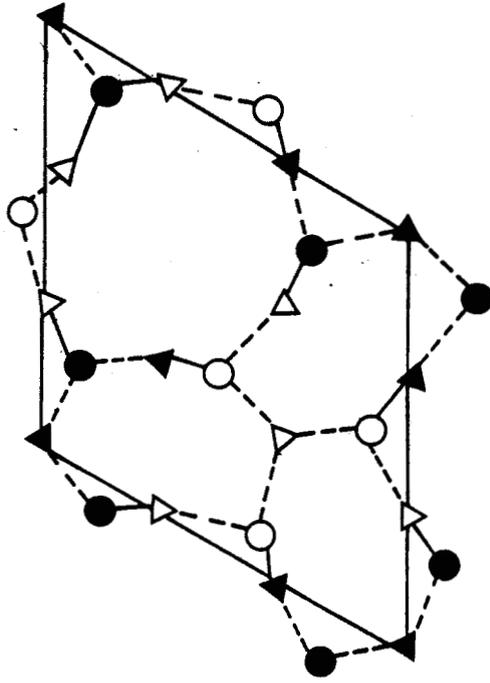


Figure I-2 : Les plans structuraux contenant les atomes de Si

b) $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$

Cette structure, formée à haute température $t > 1500^\circ\text{C}$ [3], est également hexagonale, et ne contient que deux unités formulaires par maille (Si_6N_8). Etant constituée d'empilements de couches A B A B (figure I-2a)[58], cette forme plus dense ne peut contenir des impuretés, donc sa formule est rigoureusement stoechiométrique.

Les paramètres de maille de $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ sont $a = 7,61 \text{ \AA}$ et $c = 2,91 \text{ \AA}$ [63], et sa densité calculée est similaire à sa densité expérimentale 3,19 [63]

ANNEXE II

*EMPLACEMENT DES MATERIAUX ETUDIES
DANS LEUR DIAGRAMME TERNAIRE
CORRESPONDANT ET CALCUL DU TAUX DE
SUBSTITUTION DE $Si_3N_4\beta$*

Nous effectuons les calculs des pourcentages moléculaires en Si_3N_4 , MgO , SiO_2 pour la nuance A et en Si_3N_4 , Y_2O_3 , SiO_2 pour les nuances B, C et D, dans le but de placer les points représentatifs de ces nuances dans le diagramme ternaire correspondant (figure 1-1b pour A et figure 1-2b pour B, C et D).

Comme les matériaux contiennent de l'aluminium, la position de leur composition dans un système ternaire est une projection de la composition réelle située dans un diagramme à trois dimensions (figure 1-1a pour A et figure 1-2a pour B, C et D). Nous prenons alors compte de l'aluminium dans les matériaux en évaluant le taux de substitution maximum de Si_3N_4 par substitution (Si, Al) et (O,N) pour aboutir au SiAlON .

I - DETERMINATION DE LA POSITION DES MATERIAUX DANS LE DIAGRAMME TERNAIRE CORRESPONDANT.

I-1. MATERIAU A

En se servant des réactions de synthèse de Si_3N_4 , de MgO et de SiO_2 , le pourcentage moléculaire en ces trois composés est évalué à partir du nombre total d'atomes de Si, N, Mg et O, apporté par la poudre Si_3N_4 et l'ajout de frittage MgAl_2O_4 .

Le poids et sa conversion en nombre d'atomes des éléments respectifs Si, N et O apportés par 100 g de poudre de Si_3N_4 sont présentés sur le tableau II-1.

	% poids	nombre d'atomes
Si	59,48	2,124
N	38	2,710
O	1,85	0,116

Tableau II-1 : Poids et nombre d'atomes de Si, N, O contenu dans 100 g de Si_3N_4
- Nuance A -

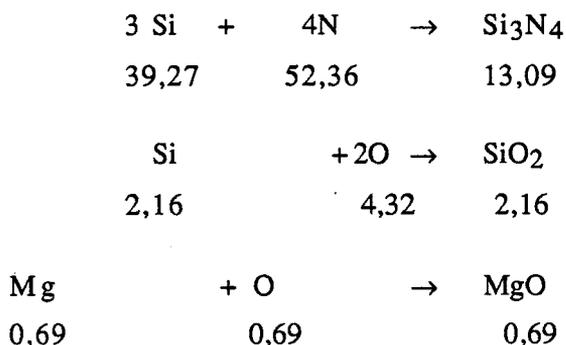
Pour 5g de $MgAl_2O_4$ ajouté à 100g de Si_3N_4 , le nombre d'atomes de Mg et celui de O sont calculés à partir du nombre de molécules de $MgAl_2O_4$ qui est de : $5/[24 + (2.27) + (4.16)] = 0,0352$ d'où le nombre de Mg : 0,0352 et le nombre de O : 0,1408.

Le nombre d'atomes de Si, N, O, Mg apportés par la poudre de Si_3N_4 et l'ajout, ainsi que leur pourcentage atomique figurent dans le tableau II-2.

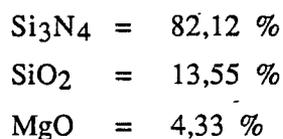
	Nombre d'atomes	% atomique
Si	2,124	41,43
N	2,71	52,87
O	0,26	5,01
Mg	0,0352	0,69

Tableau II-2 : Nombre et pourcentage atomique des éléments Si, N, O, Mg contenus dans le mélange $Si_3N_4 + MgAl_2O_4$

Connaissant les différentes proportions d'éléments réactifs, on déduit le nombre de molécules de composés obtenus par les réactions chimiques ci-dessous :



Et après conversion, en pourcentage moléculaire, on obtient les compositions suivantes, que l'on reporte dans le diagramme Si_3N_4 , SiO_2 , MgO



I-2. MATERIAUX B et C

On procède de même pour cette variété de matériau frittée en présence de Y_2O_3 , d' Al_2O_3 et d' AlN .

Le poids et le nombre d'atomes des éléments Si, N, O dans 100g de poudre Si_3N_4 sont présentés dans le tableau II-3.

Matériaux Eléments	% poids		nombre d'atomes	
	B	C	B	C
Si	60	59,84	2,143	2,137
N	38,3	38,21	2,736	2,729
O	1,49	1,60	0,083	0,1

Tableau II-3 : Poids et nombre d'atomes des éléments Si, N, O dans 100 g de poudre Si_3N_4 dans les nuances B et C.

Les ajouts contribuent à augmenter la quantité de Y, O et N.
 En effet, 5g de Y_2O_3 , contient $5 / [(2.89) + (3.16)] = 0,022$ molécules
 2,5g d' Al_2O_3 , contient : $2,5 / [(2.27) + (3.16)] = 0,0245$ molécules
 2,5g d' AlN , contient : $2,5 / [27 + 14] = 0,061$ molécules.

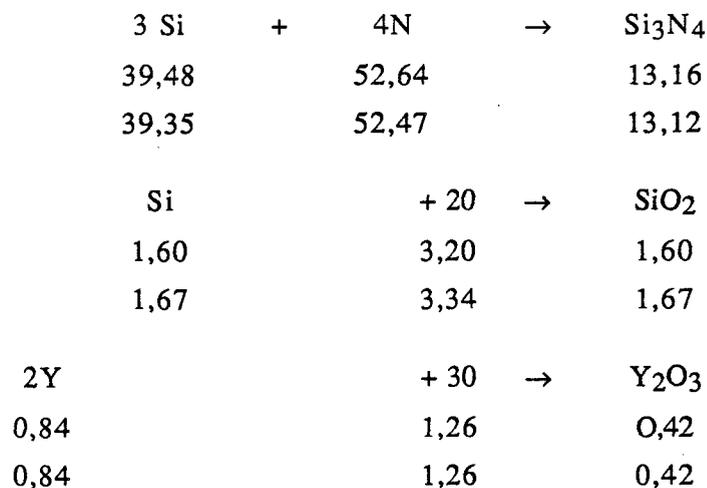
D'où le nombre d'atomes des éléments Y, O, N apportés par les ajouts sont respectivement : 0,044 - 0,1395 - 0,061.

Le nombre total d'atomes Si, N, O, Y en provenance de la poudre et des ajouts, ainsi que leur pourcentage atomique sont présentés dans le tableau II-4 :

Matériau	Nombre total d'atomes		Pourcentage atomique	
	B	C	B	C
Si	2,143	2,137	41,08	41,02
N	2,797	2,79	53,62	53,55
O	0,232	0,239	4,46	4,59
Y	0,044	0,044	0,84	0,84

Tableau II-4 : Nombre total d'atomes et pourcentage atomique des éléments Si, N, O, Y dans le mélange.

Les réactions de synthèse des composés Si_3N_4 , Y_2O_3 , SiO_2 en vue de déterminer leur quantité sont les suivantes :



Les nombres situés en-dessous des réactifs correspondent à la pondération respectivement pour le matériau B et pour le matériau C.

Les pourcentages moléculaires de composés obtenus sont alors :

matériau B :	Si_3N_4	=	86,69 %
	SiO_2	=	10,54 %
	Y_2O_3	=	2,77 %
matériau C :	Si_3N_4	=	86,26 %
	SiO_2	=	10,98 %
	Y_2O_3	=	2,76 %

I-3. MATERIAU D.

Ce matériau, constitué de la même poudre de Si_3N_4 que celle de la nuance C est fritté en présence de 2,5 % de Y_2O_3 et 2,5 % d' Al_2O_3 . Le poids et le nombre d'atomes des éléments Si, N, O dans 100g de poudre de Si_3N_4 sont les mêmes que ceux de la nuance C (tableau II-3), tandis que le nombre d'atomes Y et O apportés par les ajouts de frittage devient :

- 0,022 de Y provenant des 2,5g de Y_2O_3
- 0,1065 de O provenant des 2,5g de Y_2O_3 et 2,5g de Al_2O_3 .

On déduit alors le nombre total d'atomes de Si, N, O, Y et leur pourcentage atomique contenu dans le mélange (tableau II-5).

	Si	N	O	Y
Nombre total d'atomes	2,137	2,729	0,2065	0,022
Pourcentage atomique	41,94	53,57	4,05	0,43

Tableau II-5 : Nombre total l'atomes et pourcentage atomique des éléments Si, N, O, Y dans le mélange Si₃N₄ + Ajouts.

En utilisant les réactions de synthèse de Si₃N₄, SiO₂, Y₂O₃ et les pourcentages atomiques en Si, N, O, Y, on déduit le nombre de molécules des composés formés et par la suite leur pourcentage moléculaire :

$$\begin{aligned} \text{Si}_3\text{N}_4 &= 87,5 \% \\ \text{SiO}_2 &= 11,12 \% \\ \text{Y}_2\text{O}_3 &= 1,40 \% \end{aligned}$$

II - CALCUL DU TAUX DE SUBSTITUTION DU Si₃N₄β

On calcule le taux de substitution z du Si₃N₄β en utilisant la formule du SiAlON obtenu : Si_{6-z} Al_z O_z N_{8-z}.

Pour que tout l'aluminium contenu dans le matériau se trouve dans le SiAlON, il faut que le rapport atomique entre la quantité totale d'aluminium et celle du silicium vérifie la relation :

$$\frac{[\text{Al}]_T}{[\text{Si}]_T} = \frac{z}{6-z}$$

d'où l'expression de z ,

$$z = \frac{[\text{Al}]_T / [\text{Si}]_T}{1 + [\text{Al}]_T / [\text{Si}]_T}$$

Les valeurs de [Al]_T et de [Si]_T apportés par 100 g de poudre Si₃N₄α et les ajouts de frittage correspondants, ainsi que le taux de substitution z calculé pour chaque nuance sont présentés dans le tableau II-6.

	A	B	C	D
[Al] _T	0,077	0,110	0,118	0,0508
[Si] _T	2,124	2,143	2,137	2,137
z	0,21	0,29	0,30	0,14

Tableau II-6 : Valeurs des concentrations atomiques [Al]_T et [Si]_T et du taux de substitution z pour chaque nuance de matériau étudié.

ANNEXE III

COURBES DE VITESSE DE FLUAGE

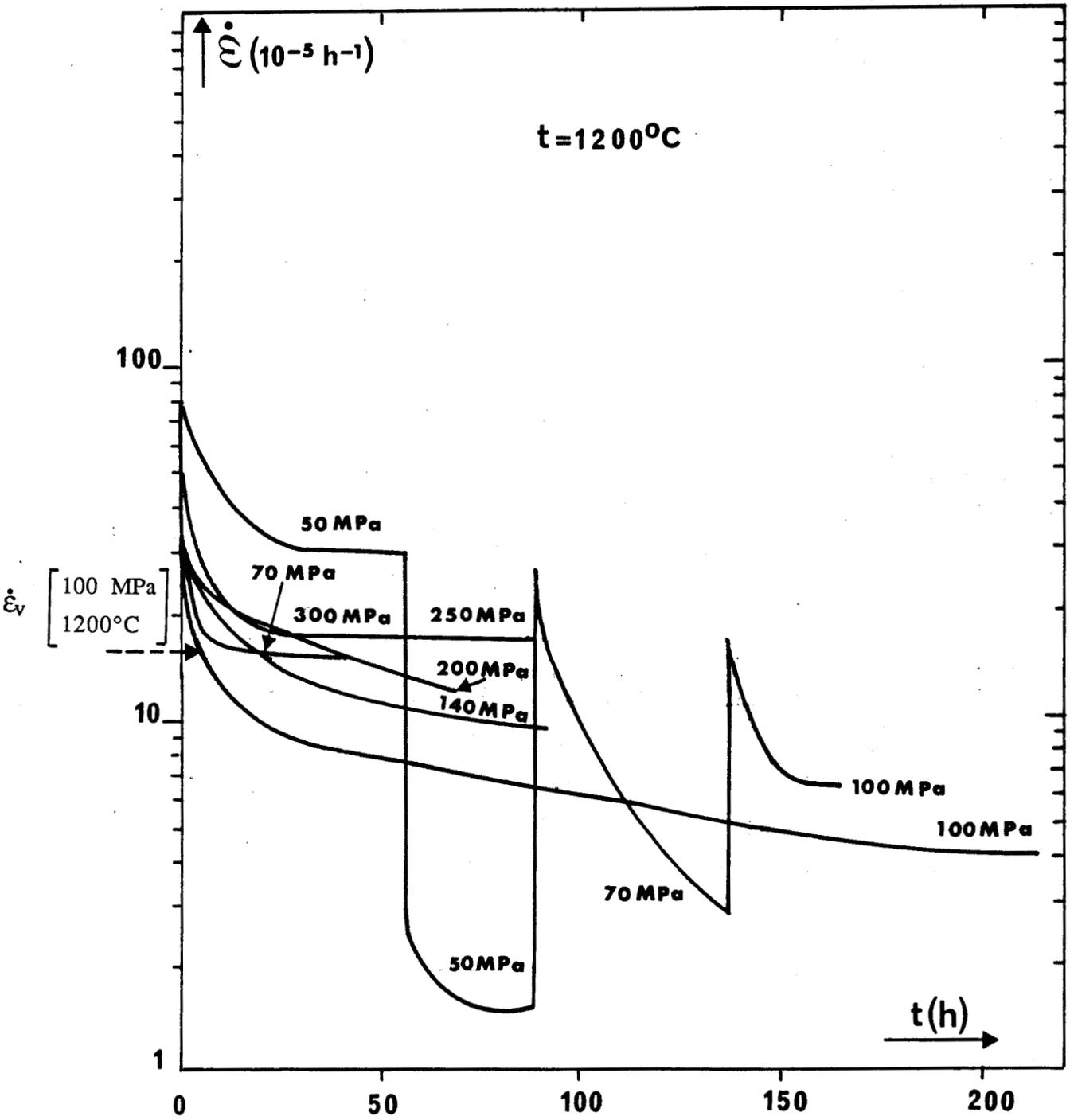


Figure III-1 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage à 1200°C (figure 4-3)

- Nuance A -

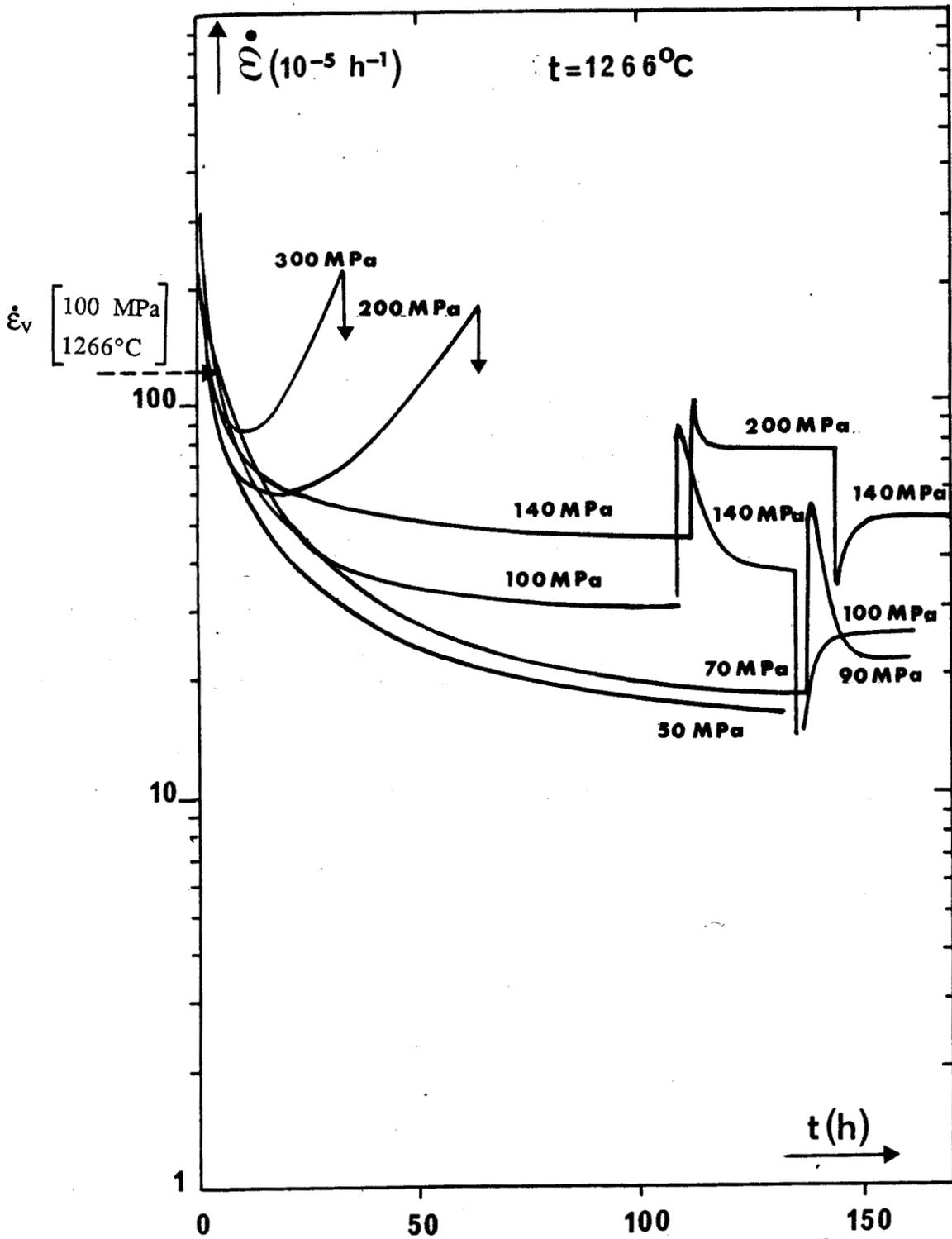


Figure III-2 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage à 1266°C (figure 4-4)

- Nuance A -

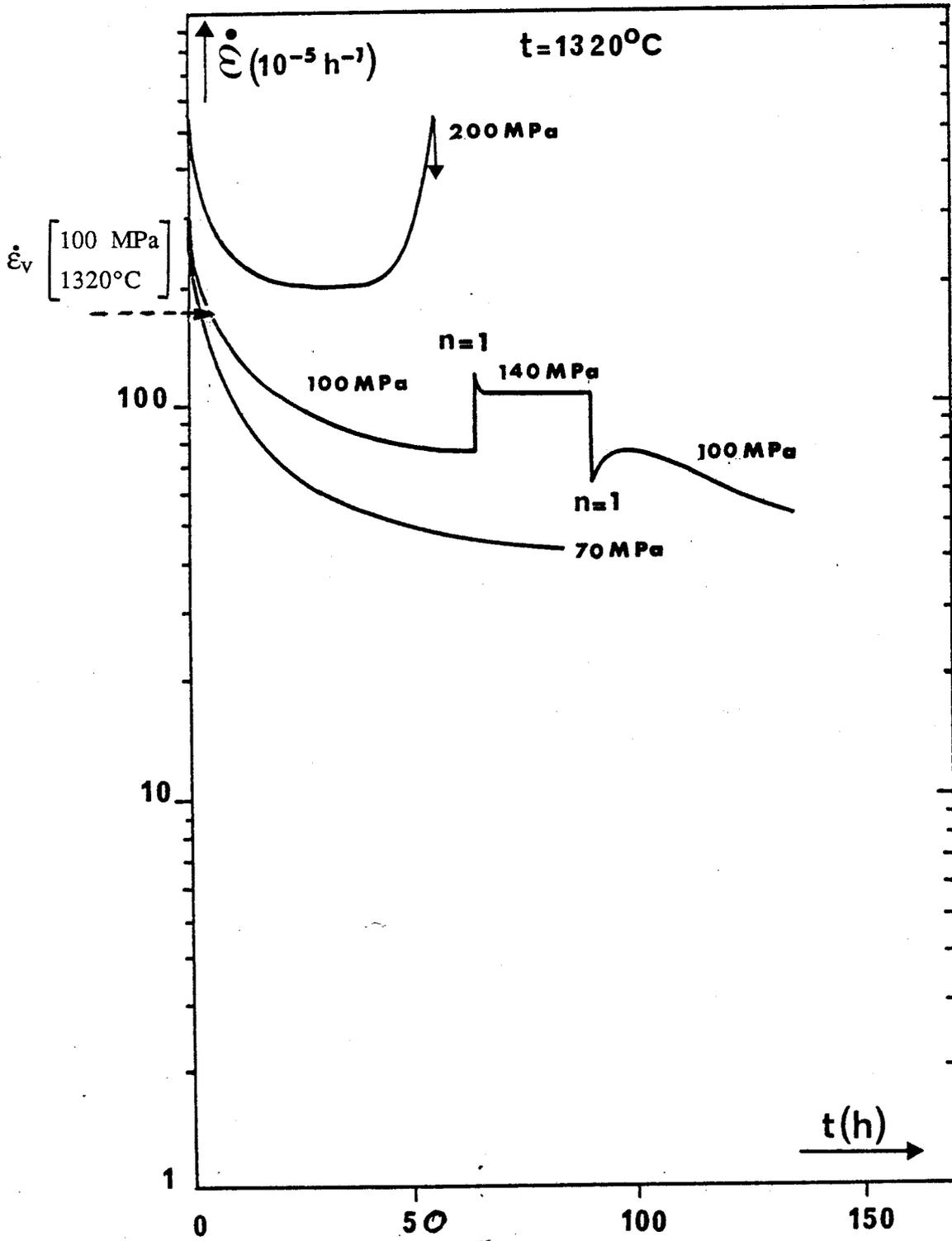


Figure III-3 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage à $1320^\circ C$ (figure 4-5)

- Nuance A -

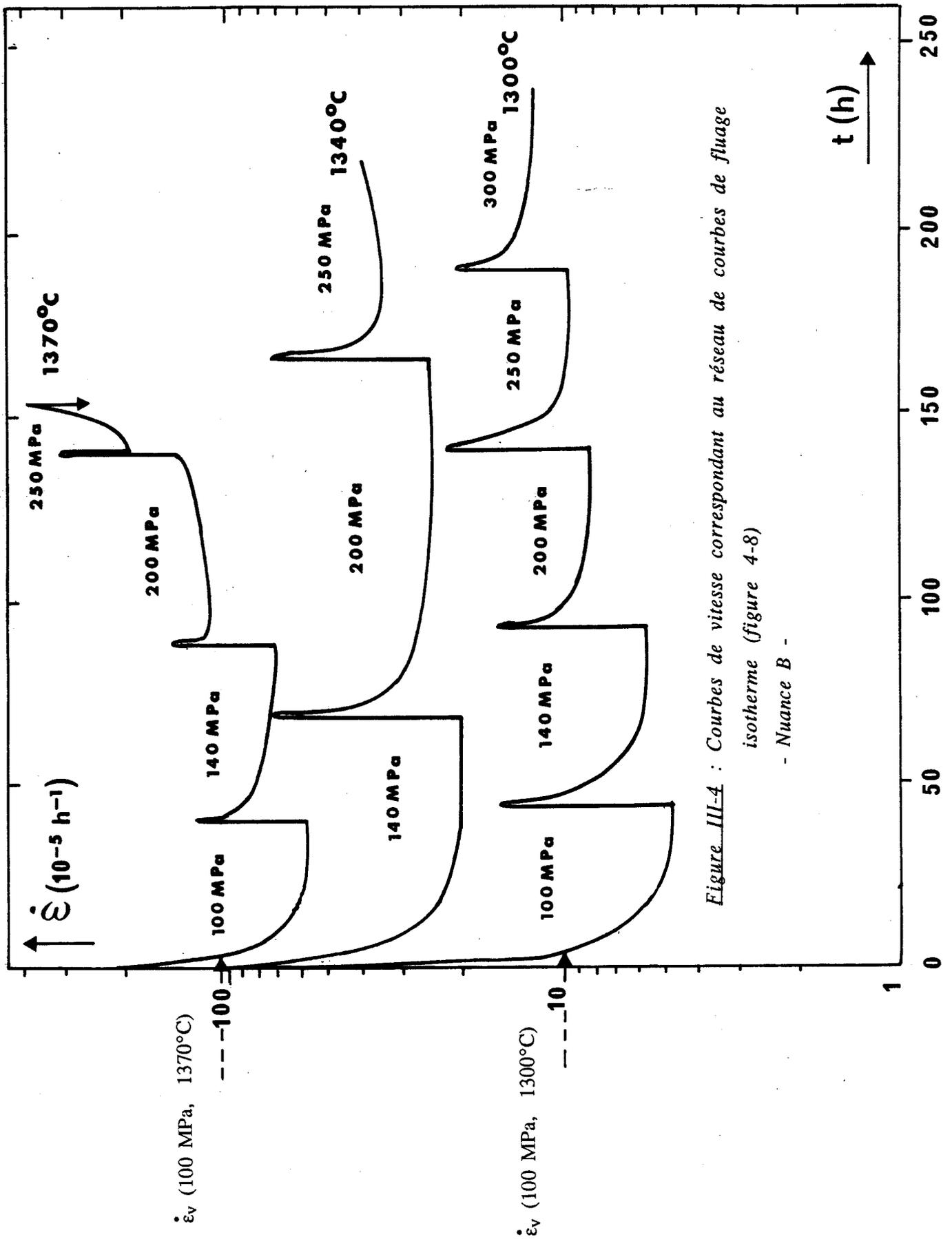


Figure III-4 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage isotherme (figure 4-8) - Nuance B -

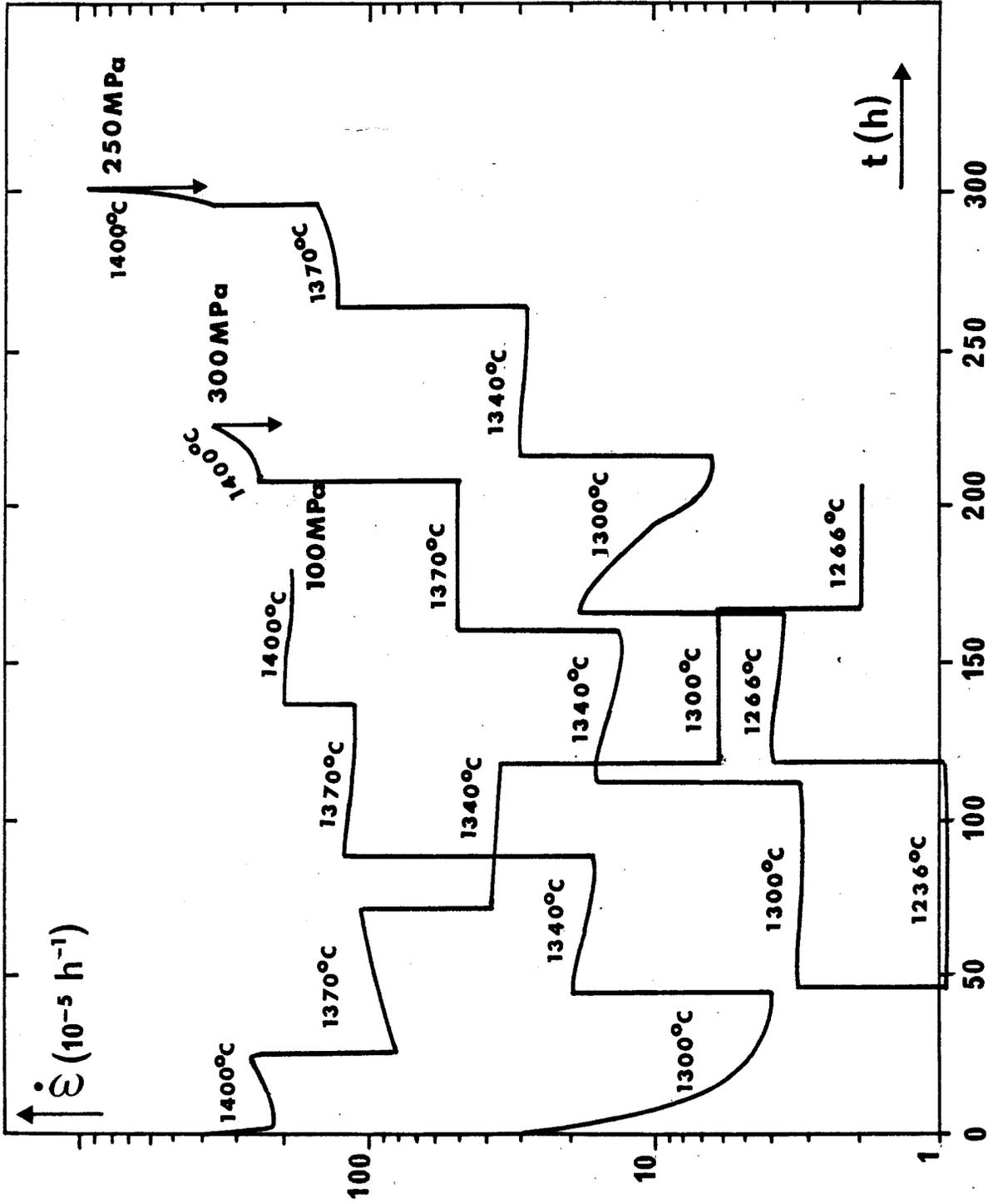


Figure III-5 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage

isocontrainte (figure 4-9)

- Nuance B -

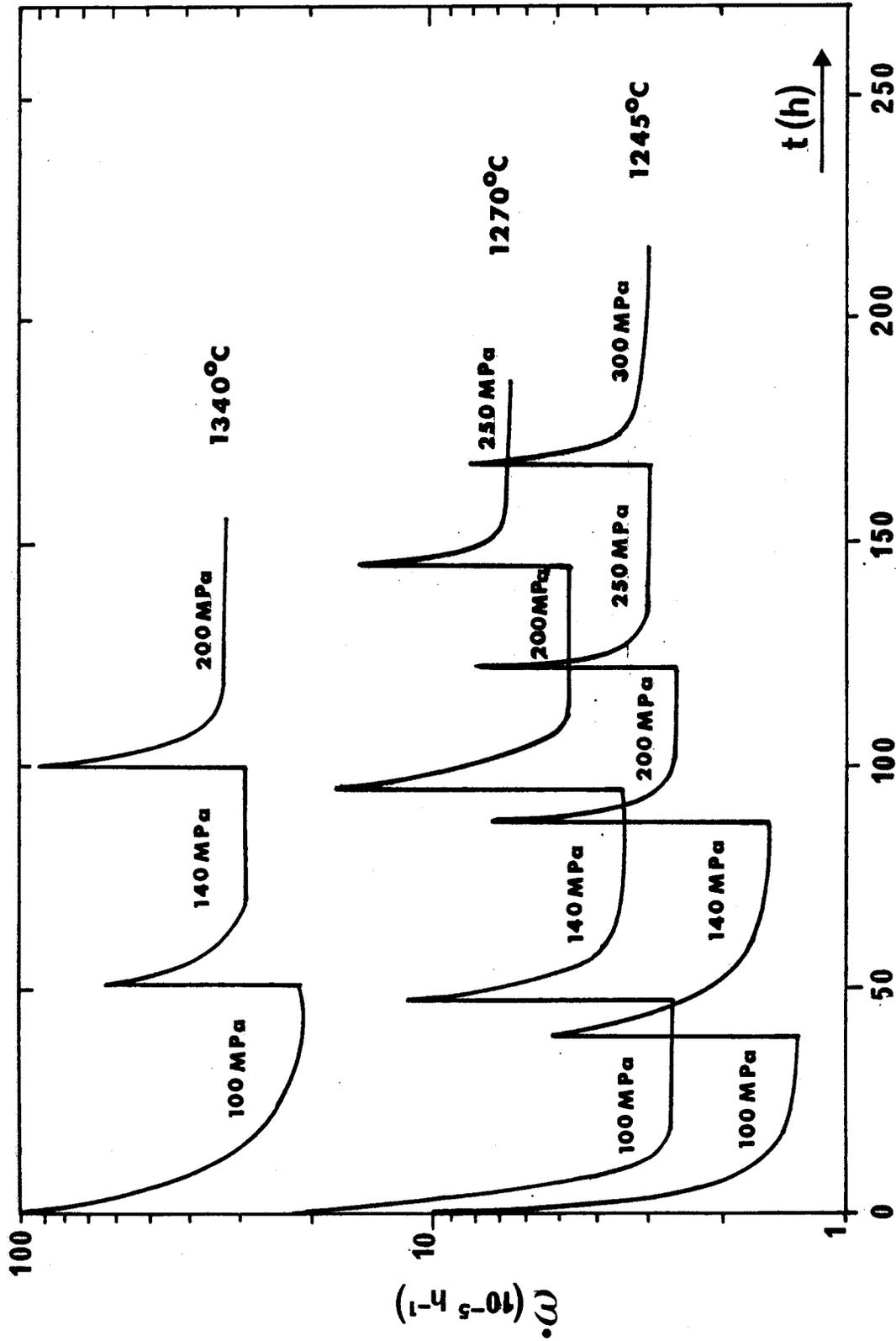


Figure III-6 : Courbes de vitesse de fluage sous argon (figure 4-11)

- Nuance B -

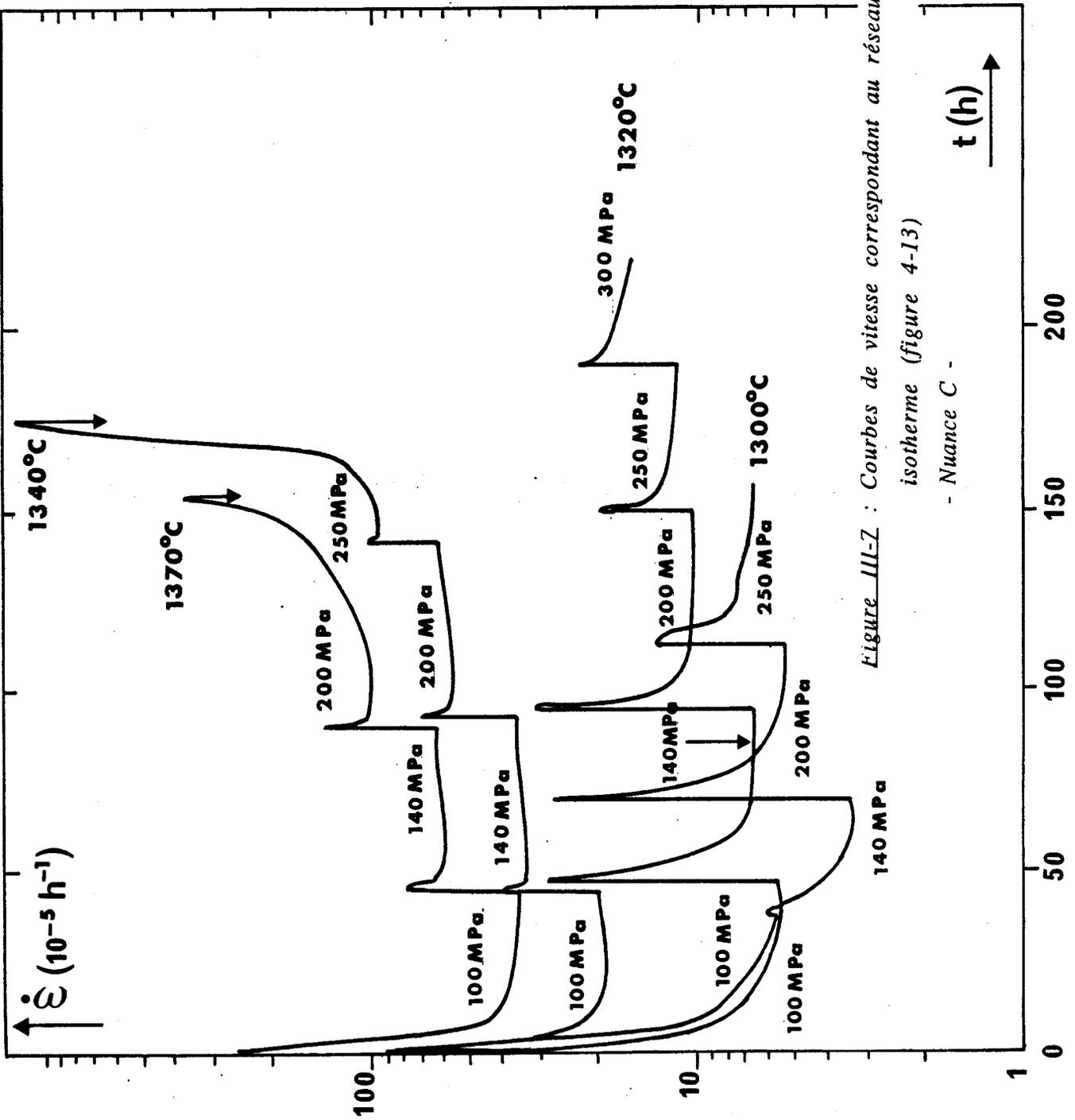


Figure III-7 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage isotherme (figure 4-13)

- Nuance C -

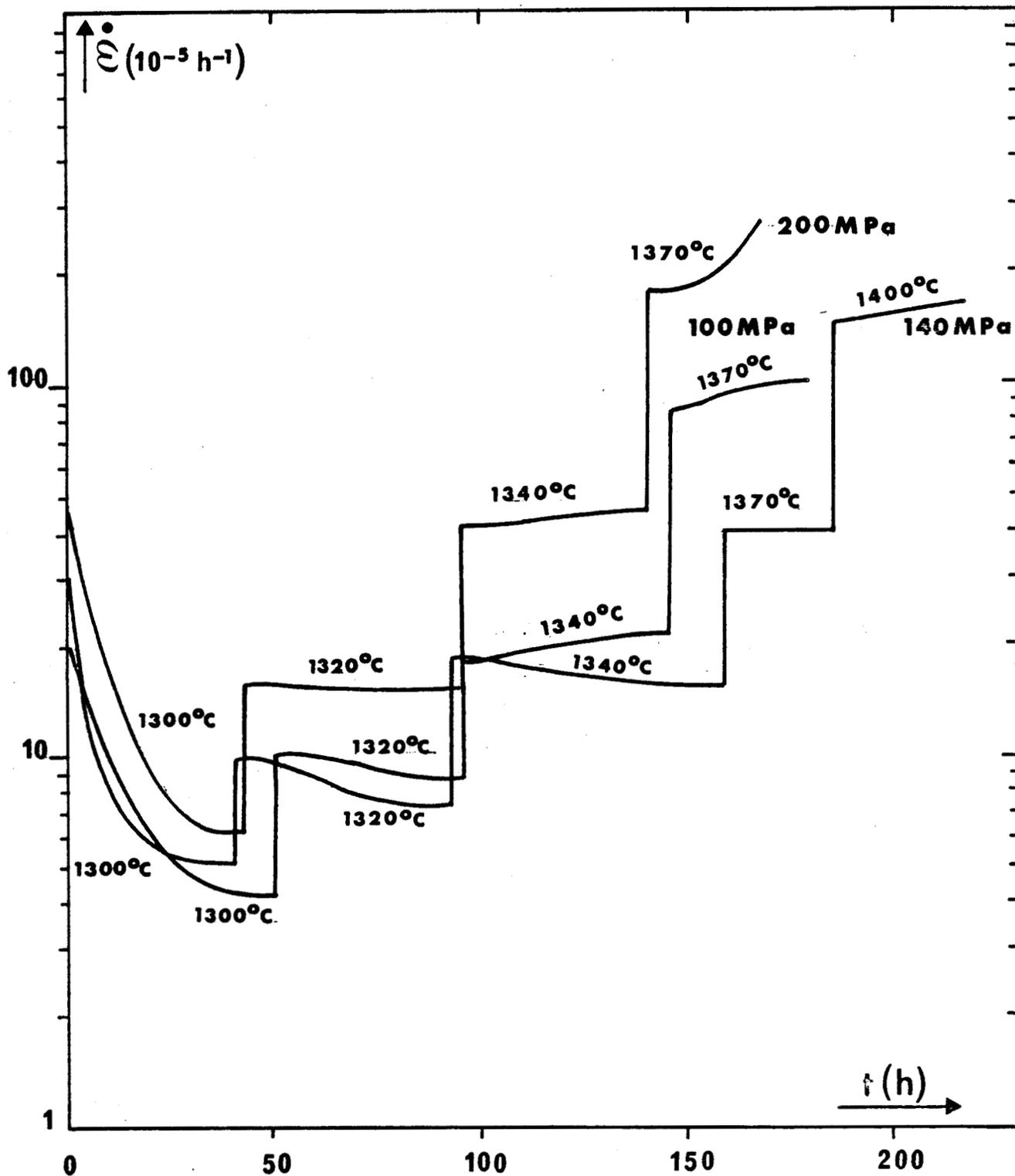
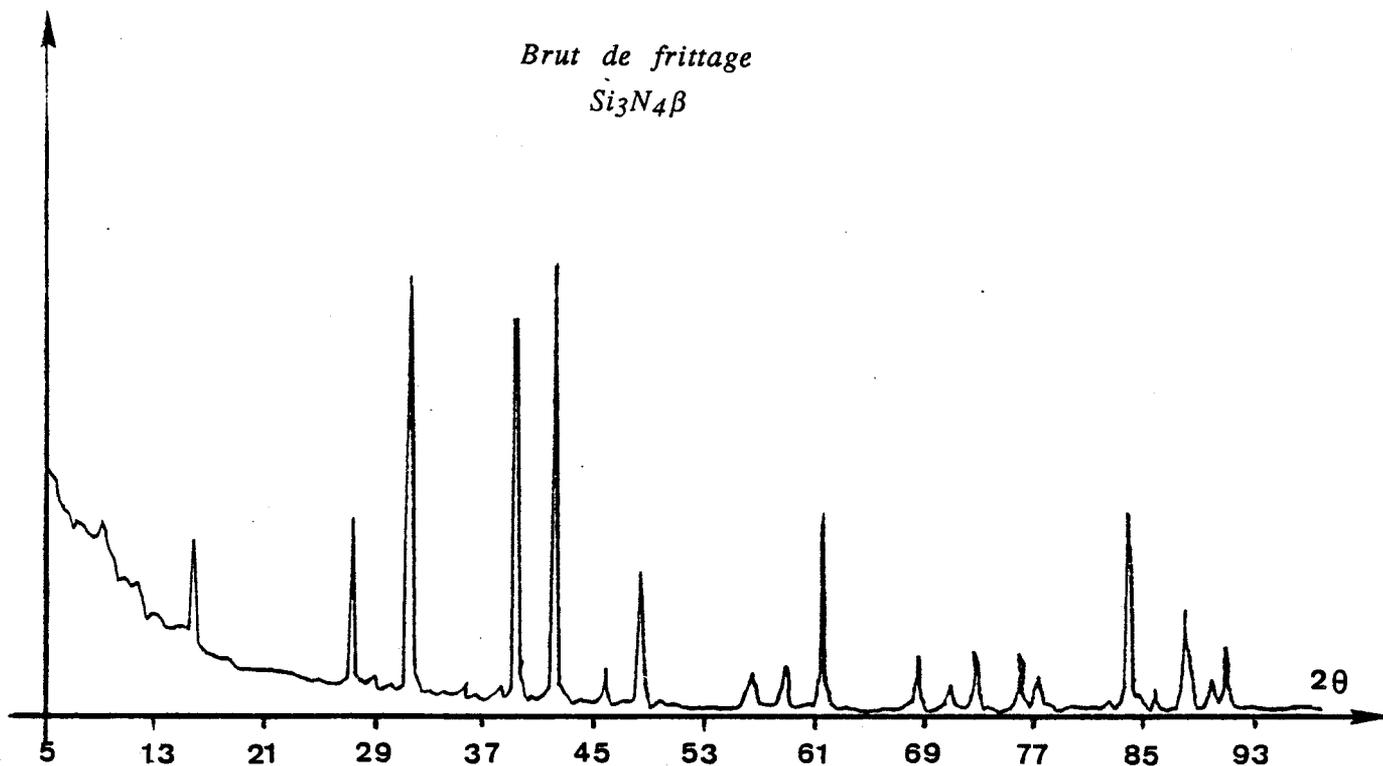


Figure III-8 : Courbes de vitesse correspondant au réseau de courbes de fluage isocontrainte (figure 4-14)

- Nuance C -

ANNEXE IV

SPECTRES DE DIFFRACTION DES RX.



Couche d'oxyde après déformation sous air

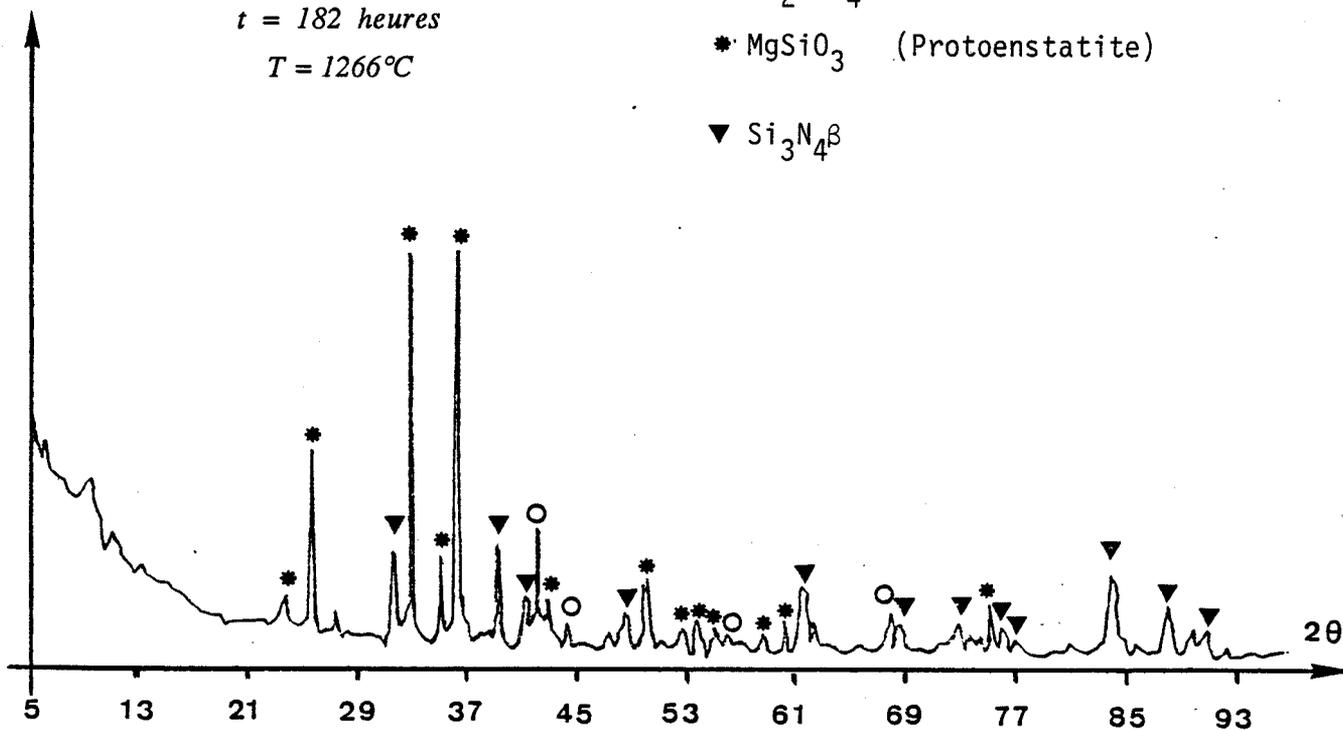
t = 182 heures

T = 1266°C

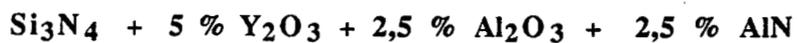
○ Mg_2SiO_4 (Fostérite)

* MgSiO_3 (Protoenstatite)

▼ $\text{Si}_3\text{N}_4\beta$



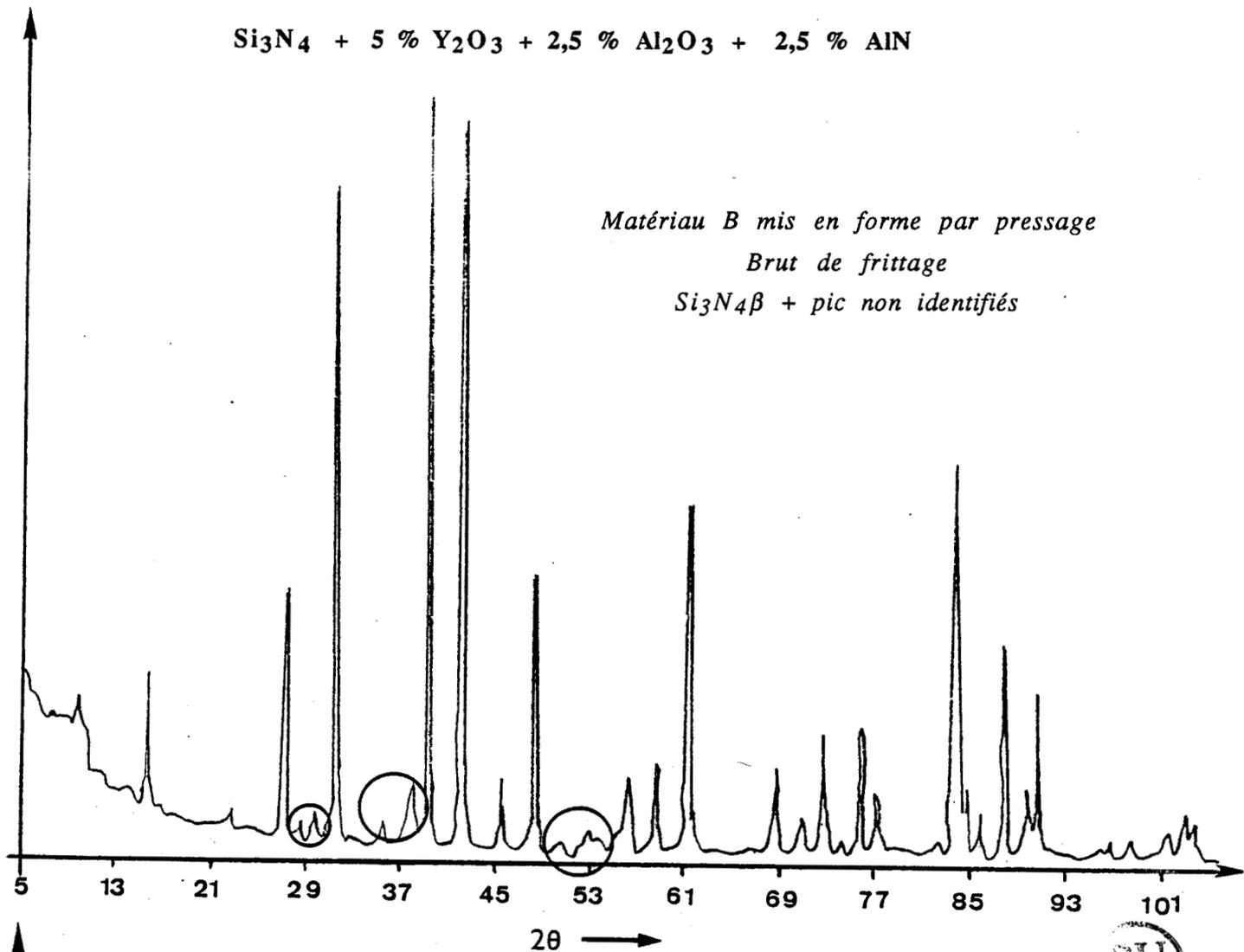
MATERIAU A : $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\% \text{MgAl}_2\text{O}_4$



Matériau B mis en forme par pressage

Brut de frittage

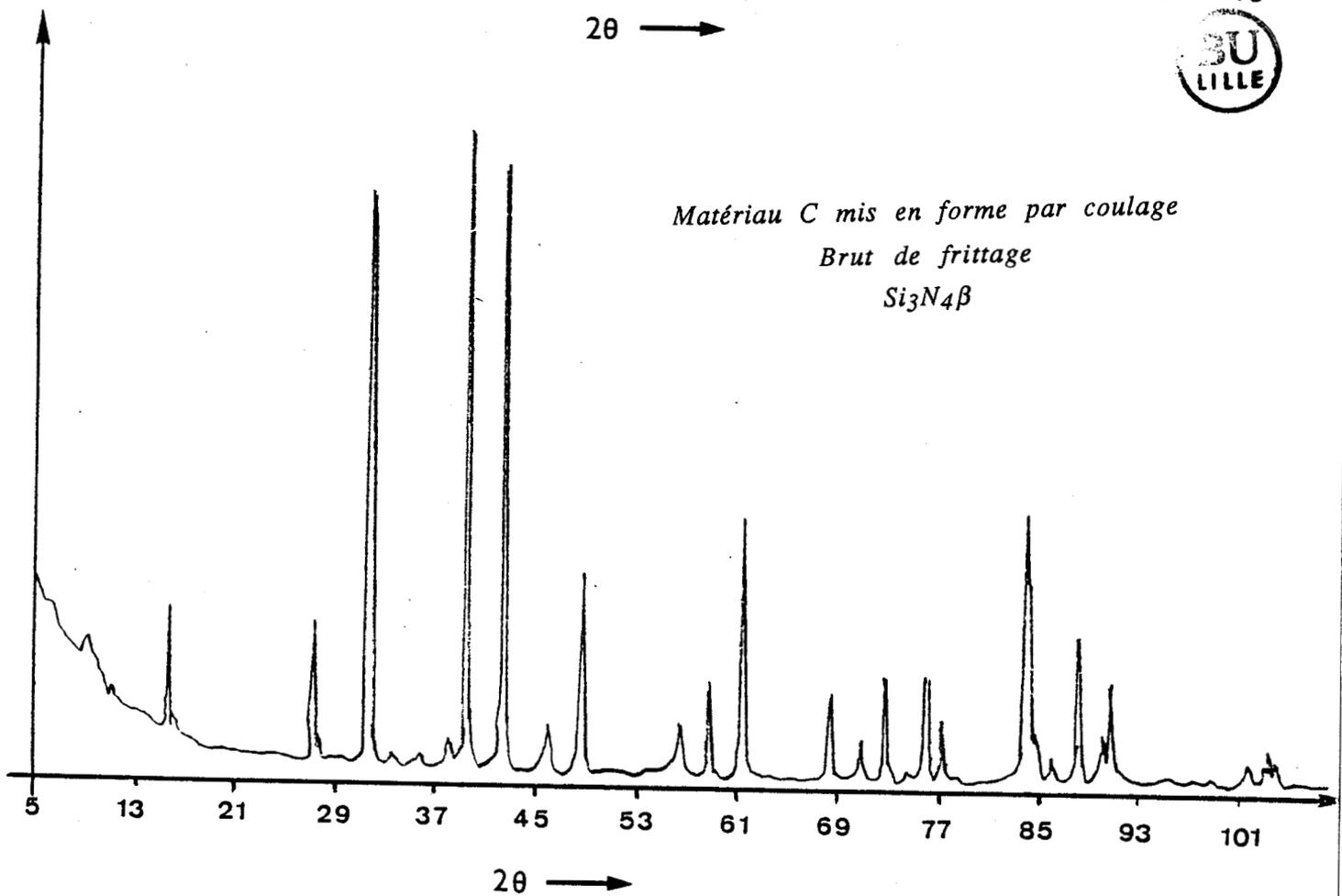
$\text{Si}_3\text{N}_4\beta$ + pic non identifiés



Matériau C mis en forme par coulage

Brut de frittage

$\text{Si}_3\text{N}_4\beta$



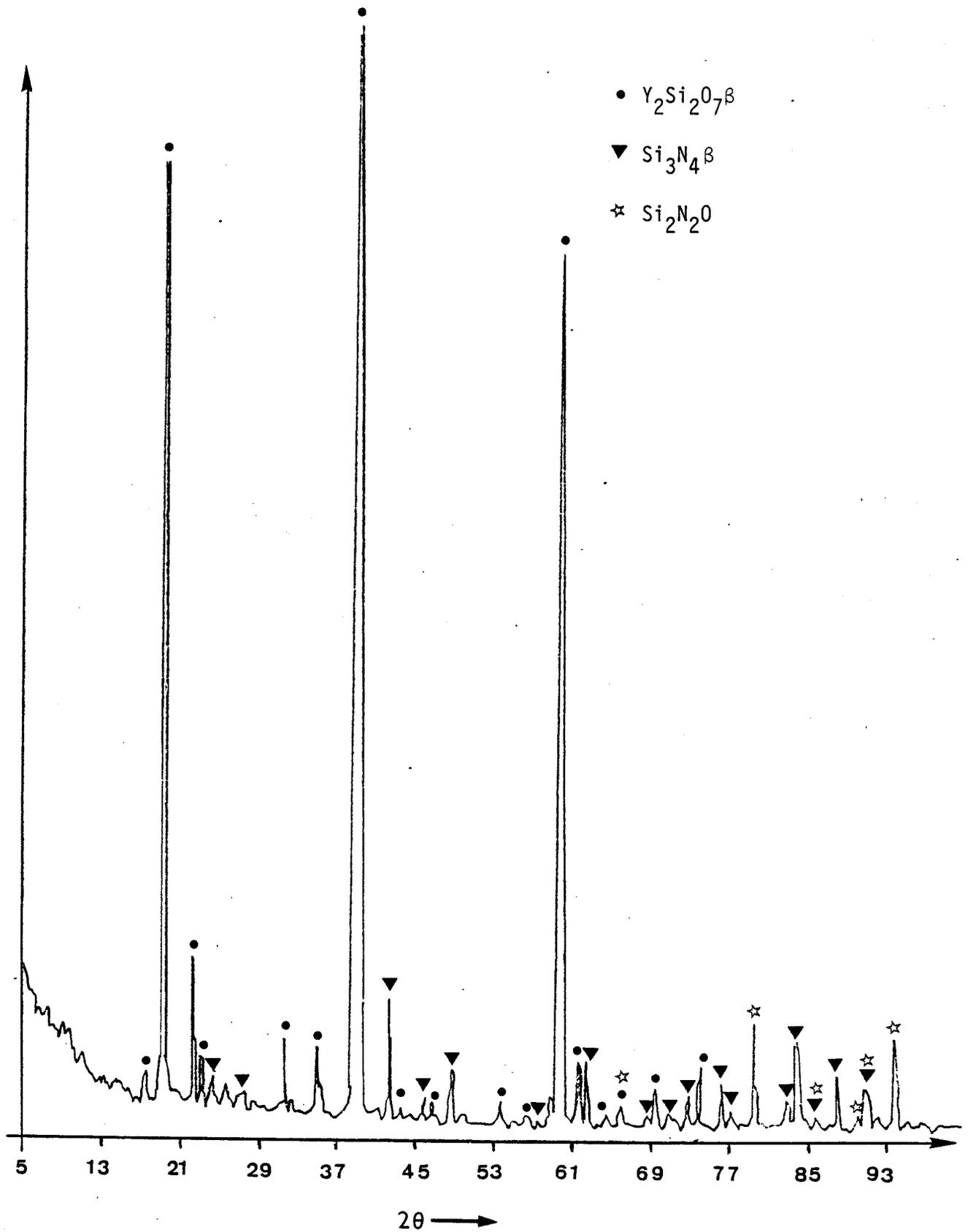
I

Matériau C

Couche d'oxyde après déformation sous air

$t = 91$ heures

$T = 1340^{\circ}\text{C}$



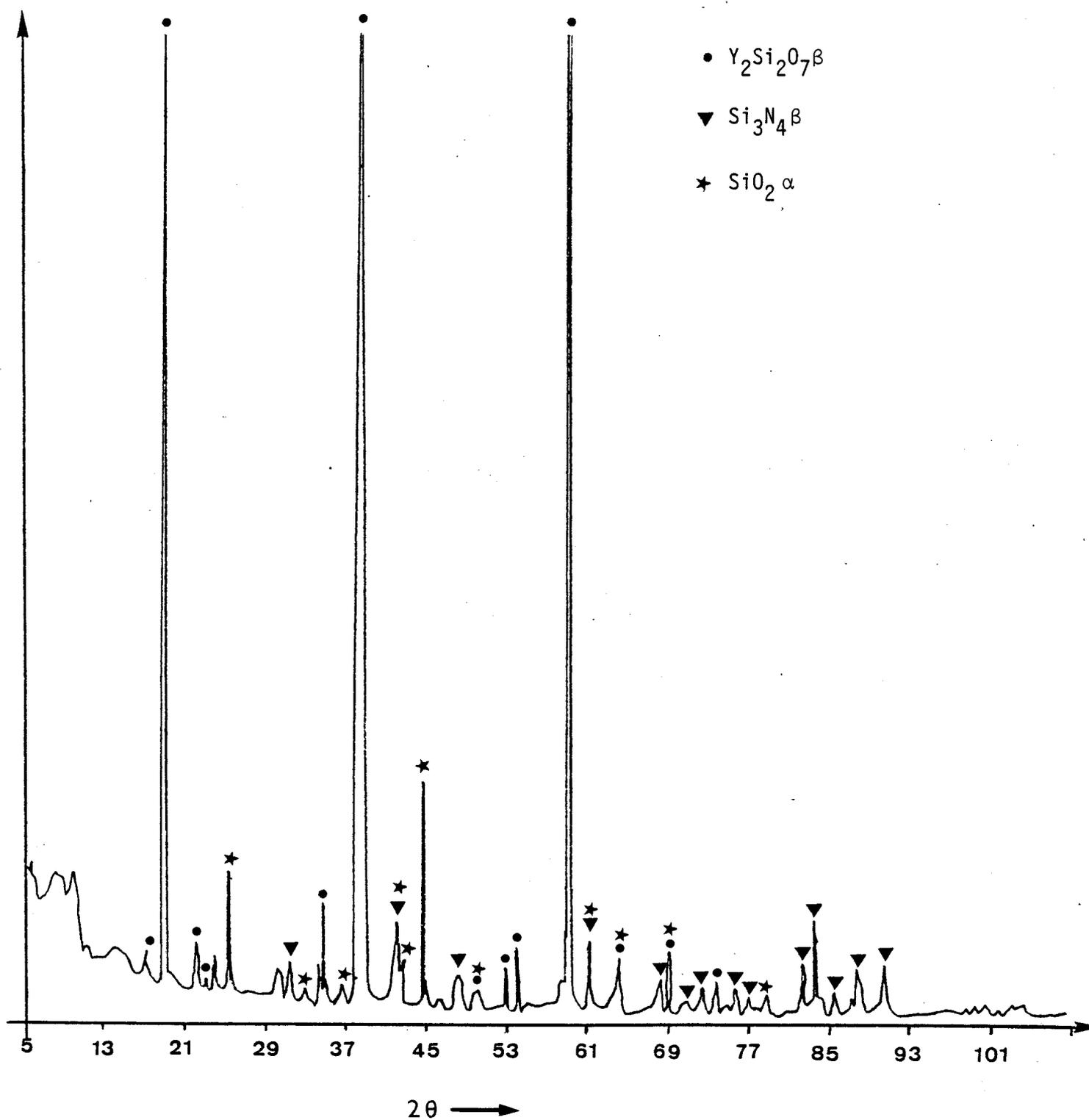
II

Matériau B

Couche d'oxyde après déformation sous air

$t = 210$ heures dont 168 heures à $T \geq 1300^\circ\text{C}$

$T = 1400 - 1370 - 1340 - 1300 - 1266$



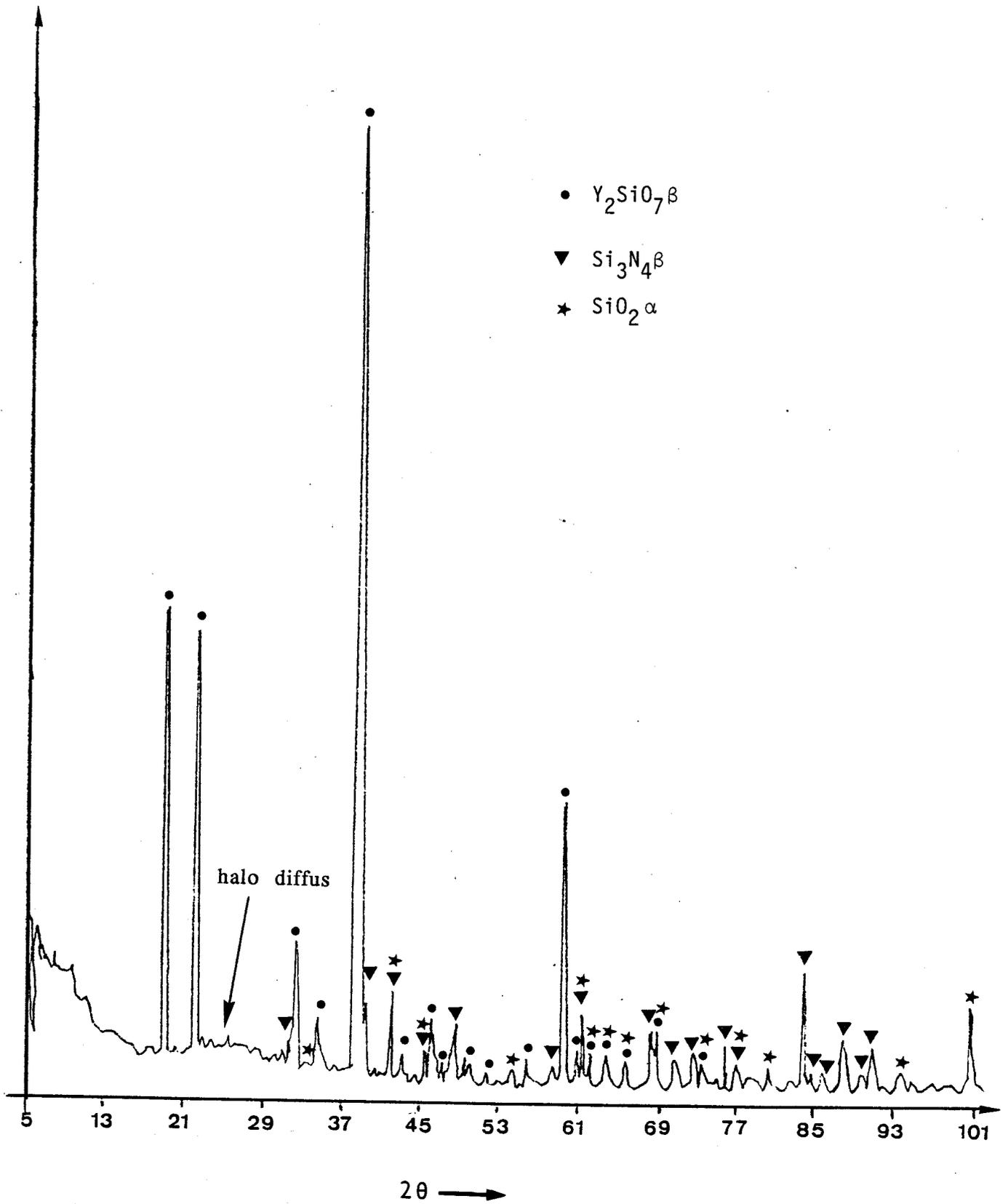
III

Matériau C

Couche d'oxyde après déformation sous air

t = 216 heures

T = 1300 - 1320 - 1340 - 1370 - 1400°C



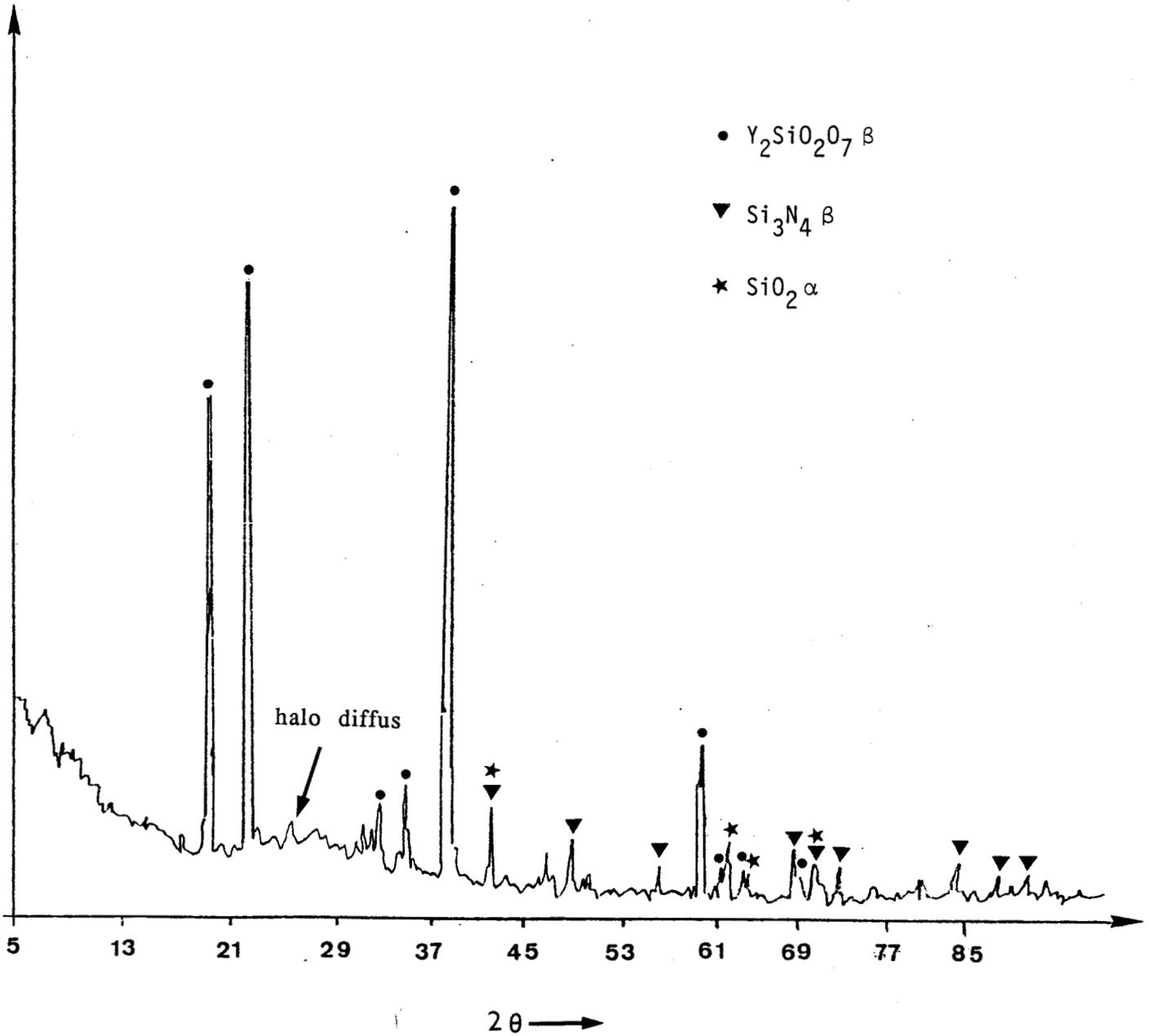
IV

Matériau C

Couche d'oxyde après déformation sous air

$t = 375$ heures

$T = 1340^{\circ}\text{C}$



BIBLIOGRAPHIE

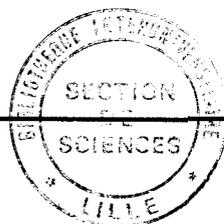
1. W.D. KINGERY, H.K. BOWEN, D.R. UHLMANN.
Introduction to ceramics - 2nd edition. p. 469.
2. L. PAULING
"The nature of chemical bond". Cornell University Press, New York, 1948.
3. Q. MARCHAND, Y. LAURENT, J. LANG
Acta Cryst. (1969), B. 25, 2157.
4. Hand book of Chemistry and Physics
63 rd edition 1982-1983. CRC Press. B. 163
5. Ibid. B-74
6. W.D. KINGERY
J. Appl. Phys. 30. (1959) 301.
7. J. WEISS, W.A. KAYSSER
"Liquide Phase sintering"
Progress in Nitrogen Ceramics - edited by Riley (1983) pp. 169-184.
8. K.H. JACK
"Sialons and Related Nitrogen Ceramics for Industrial Application"
The Chemical Industry. Published by Ellis Horwood, Limited, Chichester. February
1982 I.S.B.N. 0-85312 - 388 - 8. pp. 271-291.
9. S. HAMPSHIRE, K.H. JACK
"Densification and transformation mechanisms in Nitrogen Ceramics"
Progress in Nitrogen Ceramics - edited by Riley (1983) pp. 225-230.
10. K.H. JACK
J. Mater. Sci. 11 (1976) 1135-1158.
11. M.L. KEITH and J.F. SCHAIRER
dans Introduction to Ceramics - 2nd edition p. 307.
12. F.F. LANGE
J. Amer. Ceram. Soc. 62 [11 - 12] (1979) 617-619.
13. J.E. WESTON, P.L. PRATT
J. Mater. Sci. 13 (1978) 2137-2146.

14. M.H. LEWIS, A.R. BHATTI, J.R. LUMBY, B. NORTH
J. Mater. Sci. 15 (1980) 103-113.
15. L.J. GAUCKLER, H. HOHNKE, T.Y. TIEN
Bull. Amer. Ceram. Soc. 57, (1978) 828.
16. A. BOUARROUDJ, P. GOURSAT, J.L. BESSON
J. Mater. Sci. 20 (1985) 1150-1159.
17. G.E. GAZZA
"Influence of composition and process selection on densification of Silicon Nitride"
Progress in Nitrogen Ceramics. Edited by Riley (1983) pp. 273-282.
18. F.R.N. NABARRO
Report of a Conference on Strength of Solids (Bristol 7 - 9 July 1947)
The Physical Society (1948).
19. C. HERRING
J. Appl. Phys. 21, (1950) 437.
20. R.L. COBLE
J. Appl. Phys. 34, (1963) 1679.
21. R. RAJ and M.F. ASHBY
Met. Trans., 3, (1971) 1113.
22. A.H. HUEUR, R.M. CANNON, and N.J. TIGHE
Ultra-fine Grain Ceramics Process of 15th Sagamore Conf.,
Syracuse. University Press, (1970), 339.
23. W.R. CANNON
Phil. Mag., (1972) 1489.
24. W.A. RACHINGER
J. Inst. Met., 81 (1952-53), 33.
25. M.F. ASHBY and R.A. VERRALL,
Acta. Met., 21, (1973), 149.
26. R. RAJ, C.K. CHYUNG
Acta. Met., 29 (1981) 159-166.
27. F.F. LANGE, D.R. CLARKE, B.I. DAVIS
J. Mater. Sci. 15 (1980) 611-615.

28. R. MORRELL and K.H.G. ASHBEE
J. Mater. Sci. 8 (1973) 1271.
29. R.L. TSAI, R. RAJ
Acta. Met. 30 (1982) 1043-1058.
30. A.G. EVANS and A. RANA
Acta. Met. 28 (1980) 129-141.
31. F.F. LANGE
tiré de la référence précédente.
32. R. DUCLOS
Thèse d'Etat Université de Lille I (1980).
33. R. RAJ
J. Amer. Ceram. Soc. 64, 5 (1981) 245-248.
34. M.L. KEITH and R. ROY
Amer. Mineral. 39 (1964) 1.
35. I.A. BONDAR and F.J. GALAKOV
Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Ser. Khim. 7 (1964) 1325.
36. C. O'MEARA, G. L. DUNLOP and R. POMPE
in "High Tech. Ceramics" edited by P. Vincenzini, Materials Sciences Monographs,
38 A (Elsevier, Amsterdam, 1987) 265-270.
37. M.H. LEWIS, G.R. HEATH, S.M. WINDER, R.J. LUMBY.
"High Temperature creep and fracture of β' -Si₃N₄ ceramic Alloys".
Deformation of Ceramic Materials II. Ed. R.E. TRESSER et R.C. BRADT,
Vol. 18 (1984) 605-616.
38. J. CRAMPON
Thèse d'Etat, Université de Lille I (1983).
39. F.F. LANGE, B.I. DAVIS, D.R. CLARKE
J. Mater. Sci. 15 (1980) 601-610.
40. L.J. GAUCKLER, J. WEISS, T.Y. TIEN, G. PETZOW
J. Amer. Ceram. Soc. 61 [9-10] (1978) 397-398.

41. D.R. CLARKE, F.F. LANGE
J. Amer. Ceram. Soc. 63 [9-10] (1980) 586-593.
42. L. THEMELIN
Faculté de Limoges - communication personnelle.
43. M.H. LEWIS, P. BARNARD
J. Mater. Sci. 15 (1980) 443-448.
44. D.R. MOSHER, R. RAJ, R. KOSSOWSKY.
J. Mater. Sci. 11 (1976) 49-53.
45. M.H. LEWIS, B.D. POWELL, P. DREW, R.J. LUMBY, B. NORTH, A.J. TAYLOR
J. Mater. Sci. 12 (1977) 61-74.
46. R. KOSSOWSKY, D.G. MILLER and E.S. DIAZ
J. Mater. Sci. 10 (1975) 983.
47. J.M. BIRCH and B. WILSHIRE
J. Mater. Sci. 13 (1978) 2627-2636.
48. B.S.B. KARUNARATNE, M.H. LEWIS
- J. Mater. Sci. 15 (1980) 449-462
- Ibid. 1781-1789.
49. T. CHARTIER, J.L. BESSON, P. GOURSAT and W. MUSTEL
J. de Physique - Colloque C₁ - supplément n° 2, Tome 47 - Février 1986. p C₁-673.
50. K. KIJIMA and S. SHIRASAKI
J. of Chem. Phys., Vol. 65, N° 7, 1 October 1976, pp. 2668-2671.
51. J.L. BOWEN, T.G. CARRUTHERS and R.J. BROOK
J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 61, N° 7 - 8 (1978) 335-339.
52. R.L. TSAI and R. RAJ
J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 65, N° 5 (1982) 270-274.
53. F.F. LANGE, B.I. DAVIS
J. Mater. Sci. 17 (1982) 3637-3640.
54. R. RAJ, P.E.D. MORGAN
Communication of the Amer. Ceram. Soc. C 143, October 1981.

55. J. ZARZYCKI
Le verre et l'état vitreux. Edition Masson (1982) p. 219.
56. F.F. LANGE, S.C. SINGHAL and R.C. KUZNICKI,
J. Amer. Ceram. Soc. 60 (1977) 249.
57. P. PASCAL
Nouveau traité de chimie minérale. T. VIII, 2ème fascicule p. 548.
58. S. HAMPSHIRE, H.K. PARK, D.P. THOMPSON, K.H. JACK.
Nature Vol. 274, 31 August 1978.
59. KOHATSU and J.W. Mc CAULEY
Mat. Res. Bull : Vol. 9, (1974), 917-920.
60. D. HARDIE and K.H. JACK
Nature 180 (1957), 332.
61. S. WILD, P. GRIEVESON and K.H. JACK,
Special Ceramics 5. ed. P. Popper
British Ceramic Research Association 385 (1972)
62. H.F. PRIEST, F.C. BURNS, G.L. PRIEST and E.C. SKAAR,
J. Amer. Ceram. Soc. 56 (1973) 395.
63. K.H. JACK
"The characterization of α' Sialons and the α - β Relation ship in Sialons and Silicon Nitride". Progress in Nitrogen Ceramics. Ed. Riley 1983.



RESUME

Cette étude concerne le comportement en fluage par compression du nitrure de silicium fritté sans charge en présence de deux types d'ajouts : $MgAl_2O_4$ et Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlN .

L'analyse de l'influence de la contrainte appliquée et la température sur la vitesse de déformation, ainsi que les observations microstructurales ont permis d'identifier les mécanismes de déformation de ces céramiques. Gouvernés par la phase vitreuse aux joints de grains, ces mécanismes comprennent : la déformation viscoélastique dans le stade transitoire du fluage, le transport de matière par dissolution - diffusion - précipitation dans le stade stationnaire, la cavitation dans le verre dans le stade tertiaire précédant la rupture.

Des études qualitatives des phases cristallines par R.X. et de la migration des cations par spectroscopie S.I.M.S. ont montré le rôle bénéfique de l'oxydation dans la déségrégation de la phase intergranulaire. Cependant il s'avère que l'oxydation contribue également à la formation de zones vitreuses facilement cavitées à coeur des matériaux au-delà d'un seuil de température et de contrainte.

L'influence des propriétés de la phase vitreuse dans la déformation à haute température est discutée à partir de la différence de comportement entre les deux types de matériaux étudiés. La meilleure résistance en fluage des nuances contenant Y_2O_3 comparée à celle contenant $MgAl_2O_4$ est attribuée à la forte viscosité et à la dévitrification en Y.A.G. de leur phase vitreuse intergranulaire. Ces propriétés dépendent étroitement de la composition à travers les rapports Y_2O_3/Al_2O_3 et N/O.

MOTS CLES :

- Nitrure de silicium
 - Fluage
 - Phase vitreuse
 - Glissement aux joints
 - Viscoélasticité
 - Solution-précipitation
 - Cavitation
 - Microscopie électronique
-