

50376
1990
271

50376
1990
271

N° d'ordre: 654

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour l'obtention d'un

DOCTORAT (Nouveau Régime)

Spécialité: Sciences des Matériaux

par

Battatchona AMANA



ETUDE MECANIQUE, MICROSTRUCTURALE ET TOPOLOGIQUE DE LA SUPERPLASTICITE DE POLYCRISTAUX DE ZIRCON QUADRATIQUE.

Soutenue le 20 décembre 1990 devant la commission d'examen

Président : M. G. BONNET Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble.
Rapporteurs: M. J. CRAMPON Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille
M. C. CARRY Privat Docent à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse).
Examineurs: M. F. CAMBIER Professeur à l'I.N.I.S.M.A. de Mons (Belgique)
M. R. DUCLOS Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille.
(Directeur de thèse)



50376 1990 271

Le tigre ne crie pas sa tigritude;

Il tue sa proie et la mange.

Wole SOYINKA (Prix Nobel de littérature)

A mon père AMANA Tchéou

A ma mère AMANA Atchidè

A mes frères et sœurs et à celle que j'aime.

REMERCIEMENTS

Je tiens à témoigner ma profonde et sincère gratitude à monsieur le Professeur Richard DUCLOS qui, après m'avoir confié ce travail en a suivi attentivement la progression et m'a ainsi permis de le mener à terme. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

J'exprime aussi mes vifs remerciements à monsieur le Professeur Jacques CRAMPON qui m'a fait bénéficier de son soutien et de ses conseils durant les années passées au Labo et qui accepte aussi de juger ce travail.

Je remercie vivement Messieurs Guy BONNET, Claude CARRY et Francis CAMBIER qui me font l'honneur de bien vouloir faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont également à tous les membres du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide où a été effectué ce travail, au Directeur, aux Chercheurs, aux personnels Ingénieurs et Techniciens, à tous les amis du groupe des Céramiques (Fation, Philippe, Guillaume, Robert et Ramdane) qui ont toujours été disponibles dans les moments difficiles.

Par cette thèse, je rends hommage à tous ceux qui m'ont aidé et encouragé dès le bas âge et tout au long de mes études; je pense à messieurs LINDJAKE Essodina, KPEKPASSE Toyi, au Capitaine TAMELE Barcola, au regretté Professeur NABEDE Pakai, à la famille BIERNE à Reims, à la famille MACHET à Verzenay et à tous ceux qui, de près ou de loin, se sentent concernés par ce travail.

J'admire le courage et la patience des frères aînés qui m'ont précédé dans cette voie en l'occurrence les Docteurs KASSANKOGNO Yao, TCHAKPELE K. Paalamwé, KPEKPASSE M'Boussouh, KPALMA Sanda... Qu'ils reçoivent ici toutes mes considérations.

Je dédie cette thèse à toute ma famille, à celle que j'aime , en particulier à mon frère cadet AMANA Bathokédéou et à tous ceux qui comme lui pensent que la valeur des études si longues soient-elles ne se résume pas aux gains matériels ou à la rémunération qu'elles peuvent procurer mais plutôt à la carrière qui lui est associée et dont la grandeur dépend de ce qu'elle apporte à l'Humanité.

Chapeau à tous les Copains: Agnékétom, Agrignan, Akakpo, Awadé, Badabon, Bataba, Bobozi, Halaoui, Kpalma, Tchassim, N'Datou...

Table des matières

INTRODUCTION	1
BIBLIOGRAPHIE	5
CHAPITRE I MECANISMES DE DEFORMATION	7
I-MODELES DE FLUAGE-DIFFUSION	7
I-1 Modèle de Nabarro et Herring	
I-2 Modèle de Coble	
II-GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS.....	9
II-1 Compatibilité de la déformation	
II-2 Intercalation de grains	
II-3 Processus de dissolution-diffusion-précipitation dans les céramiques à phase vitreuse	
III-MODELE DE TOPOLOGIE POUR LES SECTIONS PLANES.....	14
IV-PROCESSUS DE FORMATION DE FISSURES.....	17
IV-1 Concentration de contrainte	
IV-2 Germination des cavités	
IV-3 Croissance des cavités	
BIBLIOGRAPHIE.....	25
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	27
I-CARACTERISATION DES MATERIAUX.....	27
I-1 Rappels cristallographiques	
I-2 Caractérisation cristallographique et chimique de nos matériaux	
I-3 Microstructure initiale	

II-OBSERVATION DE LA MICROSTRUCTURE.....	35
II-1 Préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission	
II-1.1 Pré-amincissement mécanique	
II-1.2 Amincissement ionique	
II-1.3 Métallisation.	
II-2 Microscopie électronique à balayage	
III-APPAREILLAGE DE DEFORMATION.....	37
III-1 Eprouvettes de déformation	
III-2 Dispositif de déformation à vitesse constante	
III-3 Appareil de fluage sous air	
IV-MESURES DE DENSITES.....	40
V-METHODE DE DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN.....	42
BIBLIOGRAPHIE.....	44

CHAPITRE III ETUDE THERMOMECHANIQUE.....45

I-EXPLOITATION DES COURBES DE DEFORMATION.....	45
I-1 Détermination des grandeurs vraies	
I-1.1 Déformation	
I-1.2 Vitesse de déformation	
I-1.3 Contrainte	
I-2 Détermination des paramètres thermomécaniques	
I-2.1 Exposant de contrainte	
I-2.2 Energie d'activation Q	
II-ETUDE MECANIQUE DES DEUX VARIETES DE ZIRCONE.....	50
II-1 Déformation de la zircone A.....	50
II-1.1 Analyses des courbes de déformation	
II-1.2 Analyse thermomécanique	
II-1.2.1 Exposant de contrainte	
II-1.2.2 Energie d'activation	
II-2 Déformation de la zircone B.....	58
II-2.1 Déformation à vitesse imposée	
II-2.1.1 Analyse des courbes de déformation	

II-2.1.2 Analyse thermomécanique	
II-2.1.2.1 Influence de la contrainte	
a) Changement de vitesse de déformation	
b) Technique de relaxation de contrainte	
II-2.1.2.2 Influence de la température: énergie d'activation	
II-2.2 Essais de fluage	
II-2.2.1 Courbes de fluage	
II-2.2.2 Exposant de contrainte	
II-2.2.3 Energie d'activation	
III-CONCLUSION.....	75
BIBLIOGRAPHIE.....	76

CHAPITRE IV ETUDE MICROSTRUCTURALE ET TOPOLOGIQUE....77

I-ETUDE MICROSTRUCTURALE.....	77
I-1 Aspect général	
I-2 Cavitation	
I-2.1 Variété A	
I-2.2 Variété B	
I-3 Evaluation du taux de cavitation par la mesure de densité	
II-ETUDE TOPOLOGIQUE.....	96
III-CONCLUSION.....	105
BIBLIOGRAPHIE.....	106

CHAPITRE V DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.....107

I-FLUAGE-DIFFUSION - MECANISME DE DEFORMATION.....	107
I-1 Diffusion dans la zircone	
I-2 Mécanismes de déformation	
II-GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS.....	125

III-CAVITATION.....	127
III-1 Transition ductile-fragile	
III-2 Germination et croissance des cavités	
III-2.1 Germination des cavités	
III-2.2 Croissance des cavités	
IV-ETUDE TOPOLOGIQUE.....	132
V-APPLICATION A QUELQUES EXPERIENCES DE FORMAGE.....	134
BIBLIOGRAPHIE.....	138
CONCLUSION GENERALE.....	142
ANNEXE.....	145

INTRODUCTION

Les matériaux céramiques ont été depuis longtemps utilisés par l'homme à l'état naturel (plus d'un million d'années) puisque les roches (céramiques naturelles) sont des constituants de l'écorce terrestre. Ceci est un des avantages des matériaux céramiques: les matières premières se trouvent en grandes quantités dans la nature et ne présentent pas un intérêt stratégique à l'inverse de bon nombre de matériaux métalliques. A l'opposé, la technologie moderne a permis de synthétiser des céramiques nouvelles, ou déjà existantes, pour des utilisations particulières: ferrites $MgFe_2O_4$ pour aimants synthétiques, céramiques absorbant des neutrons (B_4C), céramiques mécaniques et thermiques (SiC , Si_3N_4), biocéramiques (Al_2O_3 , ZrO_2), combustibles de réacteurs nucléaires (UO_2)...

En général, beaucoup de céramiques ont en commun leur caractère réfractaire (résistance aux températures élevées), leur dureté, leur grande inertie chimique et leur faible conductivité thermique et électrique qui en font des concurrents sérieux pour les matériaux métalliques ou même organiques dans un grand nombre d'applications techniques.

Si certains de ces avantages sont séduisants, il existe cependant des difficultés qui limitent l'utilisation de ces matériaux: comme leur fragilité intrinsèque due au caractère ionique ou covalent de leurs liaisons atomiques. Contrairement aux matériaux métalliques dans lesquelles les concentrations locales de contraintes peuvent être relâchées par la déformation plastique, qui les rendent ainsi inoffensives, la céramique réagit de manière brutale: les microfissures croissent aux endroits de contraintes de traction maximum et conduisent à la rupture catastrophique lorsque la taille critique de la fissure est atteinte.

La fragilité intrinsèque limite les applications en traction des céramiques (comme dans les aubes de turbines par exemple) et, on a assisté ces dernières années, en vue de repousser leurs limites d'utilisation, à l'apparition des céramiques renforcées par whiskers. La fragilité limite également les méthodes d'obtention des céramiques qui ne peuvent être mises en forme par les techniques classiques métallurgiques à partir de la phase liquide. Une pièce céramique nécessite généralement trois étapes depuis la poudre de départ jusqu'à sa forme finale:

- i) la mise en forme d'un cru par coulage, pressage, extrusion, injection
- ii) le frittage du cru qui donne la cohérence au matériau

iii) l'usinage final.

L'apparition dans les années soixante-dix de céramiques à grains submicroniques a permis sinon de résoudre complètement les problèmes de fragilité et de mise en forme, au moins d'entrevoir partiellement des réponses à ces deux questions d'un point de vue plus fondamental, il est vrai, qu'industriel. En effet, les différences entre céramiques à gros grains et céramiques à grains fins résident dans les mécanismes de déformation plastique. Le mouvement des dislocations est prépondérant dans les matériaux à gros grains alors que la diffusion des défauts ponctuels l'emporte dès que les grains deviennent plus petits que quelques micromètres. Les mécanismes de déformation par diffusion sont alors suffisamment rapides pour permettre d'accommoder de grandes vitesses de déformation et relâcher des concentrations locales de contraintes, conduisant ainsi à une augmentation de la ténacité par rapport à une plasticité de dislocations(1). Cette possibilité de dissipation d'énergie dans les matériaux à grains fins a conduit à l'obtention de taux de déformation importants et à des propriétés de "superplasticité" des céramiques pour reprendre l'appellation des métallurgistes relative à l'observation de grandes déformations dans certains alliages métalliques.

Les études fondamentales des propriétés de superplasticité dans les céramiques ont concerné principalement des vitro-céramiques (2,3), des polycristaux monophasés tels MgO (4), Al₂O₃ (5), UO₂ (6) ou ZrO₂ (7,8), des biphasés tels des composites Al₂O₃/ZrO₂ (9,10) et même des cristaux à caractères covalents comme le carbure de silicium (11) ou plus récemment un composite Si₃N₄/SiC (12). Toutes ces études ont montré les possibilités d'obtention de taux de déformation importants sans que la structure du matériau soit trop profondément altérée. Des essais de mise en forme ont été entrepris dans l'alumine (6) ou la zircone (13, 14), démontrant ainsi les possibilités de formage superplastique de ces matériaux.

Toutefois, si en choisissant judicieusement la structure des matériaux et les domaines de températures, contraintes ou vitesses de déformation, l'obtention de grandes déformations est maintenant chose courante, beaucoup de notions fondamentales échappent à la compréhension des expérimentateurs. Elles concernent par exemple:

-l'influence de la croissance granulaire sur le comportement à la superplasticité. De nombreux auteurs ont en effet noté que la croissance granulaire était accélérée par la déformation. On peut se demander dans ces conditions si la superplasticité et la croissance granulaire sont liées. Dans les matériaux à grains fins, cette croissance

peut être partiellement comprise dans la mesure où elle résulte des mécanismes similaires à ceux de la déformation(15).

-d'autre part nombre de céramiques contiennent une phase vitreuse intergranulaire plus ou moins abondante dont le rôle sur la superplasticité mérite que l'on s'y intéresse.

-les problèmes de redistribution de phases ou d'évolution structurale sont également d'une importance capitale. En effet par rapport à une mise en forme conventionnelle à température ambiante, suivie d'un frittage sous pression ou non qui va déterminer la structure du matériau et donc ses futures propriétés, le formage superplastique doit éviter de trop modifier cette structure de manière à perturber le moins possibles les caractéristiques finales. Les études visant à caractériser les modifications de structures sont donc nécessaires.

Plutôt que d'avoir comme seul but l'obtention de grandes déformations, afin de répondre au moins partiellement à certaines des interrogations ci-dessus, nous avons entrepris une étude des propriétés de superplasticité de polycristaux de zircone quadratique. La zircone a été choisie pour plusieurs raisons. C'est sans doute le matériau qui est le plus étudié en ce moment de ce point de vue. Les comparaisons avec les études seront donc plus aisées et permettront de résoudre certains points que nous n'aurions pu aborder dans ce travail. Les problèmes de phase vitreuse sont très présents dans la zircone et peuvent influencer sur les mécanismes microscopiques de diffusion, un point abordé dans les matériaux comme le nitrure de silicium. Les déformations peuvent être faites facilement en atmosphère oxydante à des températures pas trop élevées de l'ordre de 1250°C au minimum. Enfin l'intérêt industriel de ce matériau n'est pas négligeable.

Dans un premier chapitre nous rappellerons certaines notions utiles dans ce travail. En particulier la déformation dans ce type de matériau à grains fins se produisant par glissement aux joints accommodés par la diffusion, les principaux modèles de fluage diffusion seront présentés ainsi que le mécanisme d'intercalation de grains nécessaire pour expliquer la conservation de grains équiaxes au cours de la déformation. Les changements microstructuraux liés au réarrangement de grains seront analysés sur le plan topologique à partir du modèle de CARNAL et MOCELLIN(16) qui sera décrit et nous terminerons ce chapitre par les processus de formation de cavités, phénomènes fréquemment observés dans les céramiques.

Dans le deuxième chapitre nous décrirons les différentes techniques

expérimentales utilisées: élaboration et caractérisation des matériaux, montages de déformation et méthodes microscopiques d'analyse structurale de nos échantillons avant et après déformation.

Le chapitre III sera consacré à la présentation des résultats des essais de déformation et le chapitre IV aux études microstructurales et aux analyses topologiques en fonction des conditions d'essais.

Après rappel des principaux résultats concernant la diffusion dans la zirconie, les résultats ci-dessus seront discutés par rapport aux modèles présentés dans le premier chapitre et aux résultats obtenus par d'autres auteurs sur divers polycristaux de zirconie. Nous concluons dans une dernière partie et présenterons les perspectives de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- 1-R. BADDI, J. CRAMPON et R. DUCLOS
J. Mater. Sci. **21** (1986) 1145
- 2-R. MORRELL et K.H.G. ASHBY
J. Mater. Sci. **8** (1973) 1253.
- 3-J. G. WANG et R. RAJ
J. Amer. Ceram. Soc. **67** (1984) 399.
- 4-J. CRAMPON et B. ESCAIG
J. Amer. Ceram. Soc. **63** (1980) 680.
- 5-C. CARRY et A. MOCELLIN
Proc. Brit. Ceram. Soc. **33** (1983) 101.
- 6-T.E. CHUNG et T.J. DAVIES
Acta Metall. **27** (1979) 627
- 7-M. NAUER et C. CARRY
Euro-Ceramics vol. 3, edited by G. de With, R.A. Terpstra et R. Metselaar,
Elsevier Appl. Sci., (London G.B.), (1989) p. 3.323.
- 8-F. WAKAI, S. SAKAGUCHI et Y. MATSUNO
Adv. Ceram. Mater. **1** (1986) 259.
- 9-T. G. NIEH, C.M. Mc NALLY et J. WADSWORTH
Scripta Metall. **23** (1989) 457.
- 10-R. MARTINEZ, R. DUCLOS et J. CRAMPON
Scripta Metall. Mater. **24** (1990) 1979.
- 11-C. CARRY et A. MOCELLIN
Deformation of Ceramics II, edited by R.E. Tressler and R. C. Bradt ,Plenum
Press New-York, (1984) p. 391.
- 12-F. WAKAI, Y. KODAMA, S. SAKAGUCHI, N. MURAYAMA, K. IZAKI et K. NIIHARA
Nature **344** (1990) 421.
- 13-B. KELLET, C. CARRY et A. MOCELLIN
Extrusion of Tet-ZrO₂ at elevated temperature ,
Proc. of Conf. on Superpl. and Forming , edited by C. H. Hamilton and
N.E. Paton, The Minerals, Metals and Materials Soc. (1988) p. 625.

14-F.WAKAI, S. SAKAGUCHI, K. KANAYAMA, H. KATO et H. ONISHI,

Hot work of yttria -stabilized tetrag. ZrO₂ polycrystals,

Ceram. Materials and Components for Engines, edited by Bunk

and H. Hausner Deutsche Keramische Gesellschaft, (1986) p. 315.

15-D.S. WILKINSON

Grain size effects on superplasticity, Conf . Intern. Grenoble-France (sept.

1985), edited by Baudelet and Suery, Editions du C.N.R.S., Paris(1985) p 6.1.

16-E. CARNAL and A. MOCELLIN

Acta Metall. 29 (1980) 135.

CHAPITRE I MECANISMES DE DEFORMATION.

Les études des mécanismes de déformation des céramiques polycristallines à grains fins ont montré que la déformation procède essentiellement par diffusion de lacunes à travers les grains ou le long des joints de grains.

Nous allons rappeler dans cette partie les principaux modèles concernant le fluage- diffusion. Les processus de glissement aux joints de grains qui lui sont associés seront également abordés ainsi que le mécanisme d'intercalation de grains qui est d'importance capitale dans les céramiques à grains fins.

La présence de phase vitreuse aux joints de grains est presque inévitable dans les types de zircone étudiée si faible soit le taux d'impureté résiduel (1). Cette phase est au moins visible en microscopie électronique conventionnelle dans l'une de nos deux variétés de zircone aux nœuds triples sous forme de poches vitreuses. Leur angle diédral indique qu'il est fort probable que cette phase mouille complètement la plupart des joints. Le modèle de déformation par dissolution-diffusion-précipitation, qui peut rendre compte de la déformation des céramiques possédant une phase résiduelle aux joints de grains, sera donc présenté.

Le processus d'intercalation de grains pouvant entraîner d'importants changements structuraux et l'étude de ceux-ci étant un des points importants de ce travail, le modèle topologique d'évolution structurale dans les sections planes sur lequel nous nous sommes basés sera détaillé.

Pour terminer, nous aborderons le processus d'initiation des cavités, de croissance de celles-ci et de formation des fissures, phénomènes que nous avons observés dans nos céramiques.

I- MODELES DE FLUAGE-DIFFUSION

I-1. Modèle de NABARRO et HERRING.

A partir d'un grain cubique soumis à une contrainte de cisaillement pur, F.R.N. NABARRO (2) a montré que la concentration à l'équilibre thermique des lacunes, c° , est modifiée au voisinage des surfaces de façon différente selon la contrainte appliquée.

L'enthalpie de formation d'une lacune augmente de la quantité $\sigma\Omega$ (où Ω est le volume de la lacune) sur les faces en compression et diminue de la même quantité sur

les faces en tension , induisant des concentrations de lacunes sur les faces en tension et en compression respectivement égales à :

$$c^+ = c^0 \exp(+\sigma\Omega/kT)$$

$$c^- = c^0 \exp(-\sigma\Omega/kT) .$$

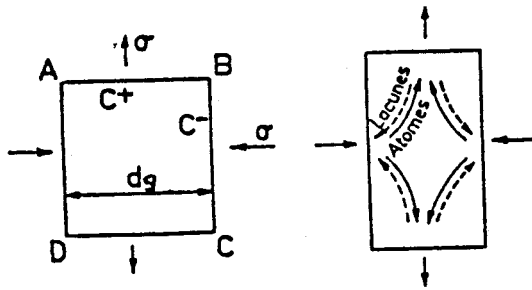


Fig. I-1. Déformation d'un monocristal par fluage-diffusion.

Ceci conduit à un gradient de concentration de l'ordre de $2\sigma\Omega/kTd_g$ entre les faces en tension et en compression, provoquant un flux de lacunes des faces en tension vers les faces en compression et un flux d'atomes en sens inverse. Ce transport d'atomes se traduit par une déformation macroscopique du cristal.

A partir des mêmes hypothèses et en tenant compte de la géométrie particulière des grains dans un polycristal, C. HERRING (3) aboutit à l'équation du fluage - diffusion en volume suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega D_v}{k T d_g^2} \quad (1-1)$$

où d_g et D_v sont respectivement la taille de grain et le coefficient d'autodiffusion en volume.

I-2. Modèle de COBLE

Le modèle de COBLE (4) ne diffère de celui de NABARRO-HERRING que par le seul fait que la diffusion se fait maintenant le long des joints de grains et non plus en volume.

L'équation caractéristique de ce mécanisme s'écrit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \pi \sigma \Omega \delta_b D_b}{k T d_g^3} \quad (1-2)$$

où d_g , D_b et δ_b sont respectivement la taille de grain, le coefficient de diffusion aux joints de grains et l'épaisseur du joint de grain dans laquelle la diffusion se produit.

Les expressions des vitesses de déformation propres aux modèles de NABARRO-HERRING et COBLE diffèrent essentiellement par l'exposant de la taille de grain.

Lorsque les deux mécanismes agissent en parallèle, on peut écrire:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma D_v \Omega}{k T d_g^2} \left(1 + \frac{\pi \delta_b D_b}{d_g D_v} \right) \quad (1-3)$$

En général le fluage de type Nabarro-Herring est observé à haute température et le fluage de type Coble pour des températures plus faibles puisque $\delta_b D_b / D_v$, très faible à haute température, augmente lorsque T diminue.

II- GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS.

La compatibilité de la déformation entre grains voisins, en quelque sorte le maintien de la cohésion de l'éprouvette, n'est obtenue que si la diffusion de la matière s'accompagne du glissement le long des joints de grains.

Dans le cas des grandes déformations, la contribution du glissement aux joints devient essentielle; le mécanisme d'intercalation de grains semble alors le plus apte à expliquer les mécanismes de déformation qui ne s'accompagnent pas de la déformation

des grains eux-mêmes.

II-1. Compatibilité de la déformation.

Lifshitz (5) a été le premier à analyser le processus de diffusion dans un agrégat de grains denses. Il a remarqué que la diffusion ne faisait qu'apporter ou retirer de la matière perpendiculairement aux joints de grains. Pour que le changement de forme de grains dû à la diffusion se conforme à la déformation macroscopique de l'agrégat, le glissement aux joints devient nécessaire.

La nécessité de ce glissement aux joints lors du fluage-diffusion a été illustrée par T.G. LANGDON (6) . (Voir fig. I-2)

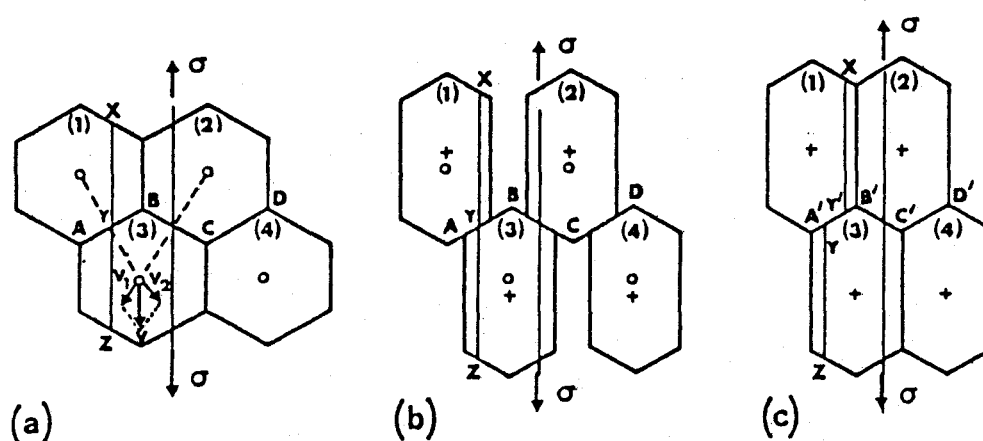


Fig. I-2. (a) Etat initial de quatre grains hexagonaux. La ligne repère XYZ est parallèle à σ . (b) Elongation des grains par fluage-diffusion sans glissement. La ligne repère XYZ est inchangée. (c) Nécessité d'un glissement aux joints pour maintenir la cohésion des grains. La ligne se divise en deux segments XY' et $Y'Z$ décalés au niveau du joint. (D'après Langdon (6)).

La figure I-2 -a montre un agrégat de quatre grains. Si le transport de matière vers les joints en traction n'est pas accompagné de glissement le long de ces mêmes joints, on aboutit à la situation de perte de cohérence le long des joints verticaux (voir fig. I-2 -b). Le glissement est donc nécessaire pour obtenir le cas de la figure I-2 -c.

RAJ et ASHBY (7) ont montré que finalement le flux de diffusion et le glissement de compatibilité sont deux mécanismes couplés qui s'accroissent mutuellement.

II-2. Intercalation de grains.

Il nous reste à discuter de la possibilité d'obtenir une déformation qui maintiendrait une structure de départ constituée de grains équiaxes. En effet on observe dans les céramique fortement déformées que la déformation des grains ne peut rendre compte à elle seule de la déformation macroscopique de l'échantillon. Les glissements aux joints de grains diffèrent dans ce cas de ceux nécessaires à la simple compatibilité de la déformation (8).

RACHINGER (9) a été le premier à montrer que la déformation axiale était le résultat conjugué de l'élongation des grains et du mouvement relatif de ces mêmes grains. Il en résulte que les grains changent de voisins au cours de la déformation et que leur nombre moyen augmente dans la direction de traction de l'éprouvette.

S'appuyant sur de telles bases M. F. ASHBY et R. VERRALL (10) ont élaboré un modèle d'intercalation de grains avec accommodation par fluage-diffusion.

L'événement élémentaire du modèle d'Ashby et Verrall est le changement de voisins à l'intérieur d'un groupe de quatre grains. Voir figure I-3.

Pour cela les grains sont amenés à changer de forme en passant par une position de col (fig.I-3.b). Ces déformations d'accommodation, différentes de la déformation macroscopique de l'échantillon, sont produites par la diffusion.

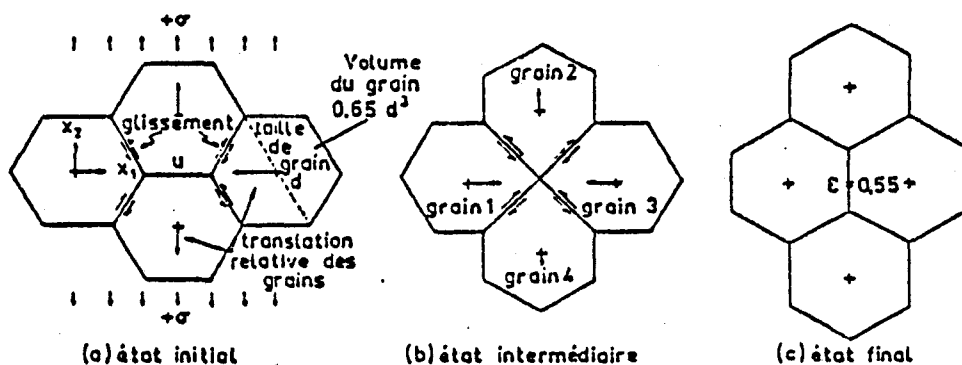


Fig. I-3. Evénement unité de déformation par intercalation de grains. La déformation finale du groupe de 4 grains est $\epsilon = 0.55$ mais la forme des grains reste inchangée. (D'après Ashby et Verrall (10)).

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

$$\dot{\epsilon} = \frac{98 \sigma D_v \Omega}{k T d_g^2} \left(1 + \frac{\pi \delta_b D_b}{d_g D_v} \right) \quad (1-4)$$

Sur la figure précédente on remarque que la surface des joints augmente au fur et à mesure que les quatre grains glissent les uns sur les autres jusqu'à la position de col (figure I-3-b). Il en résulte une contrainte de seuil (en dessous de laquelle aucune déformation n'est possible) de valeur $0,72 \Gamma/d_g$ où Γ représente l'énergie libre de surface et d_g la taille de grain. L'équation précédente, valable si on néglige la faible contrainte de seuil tirée comme nous le savons d'un modèle idéal bidimensionnel, rend néanmoins bien compte des mécanismes de base et donne des résultats très proches des comportements expérimentaux.

II-3. Processus de dissolution-diffusion précipitation dans les céramiques à phase vitreuse.

Le mécanisme de dissolution-précipitation est fréquent dans les céramiques contenant une phase vitreuse dans laquelle le cristal est parfaitement soluble. RAJ et CHYUNG (11) ont été les premiers à proposer un modèle où le transport de matière se fait à travers la phase vitreuse.

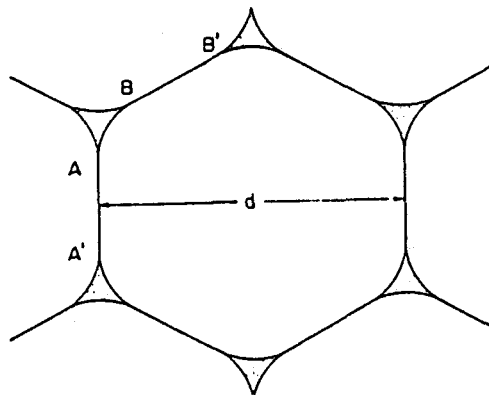


Fig. I-4. Phase vitreuse aux joints de grains (D'après Raj et Chyung (11)).

La structure d'un joint de grain comme A'A (voir fig. I-4 ci-dessus) consiste en des îlots séparés par la phase vitreuse (figure I-5). Cette structure en îlots a l'avantage d'instaurer un mécanisme par lequel les forces dues aux contraintes extérieures sont supportées par les îlots alors que les canaux de phase vitreuse fournissent un chemin de transport rapide des atomes le long des interfaces. Si le milieu fluide était supposé continu, un tel gradient ne pourrait subsister à long terme parce que le fluide s'écoulerait éventuellement de manière à égaliser les différences de pression.

Le processus selon lequel se fait le transfert d'atomes d'une face à l'autre est illustré sur la figure suivante.

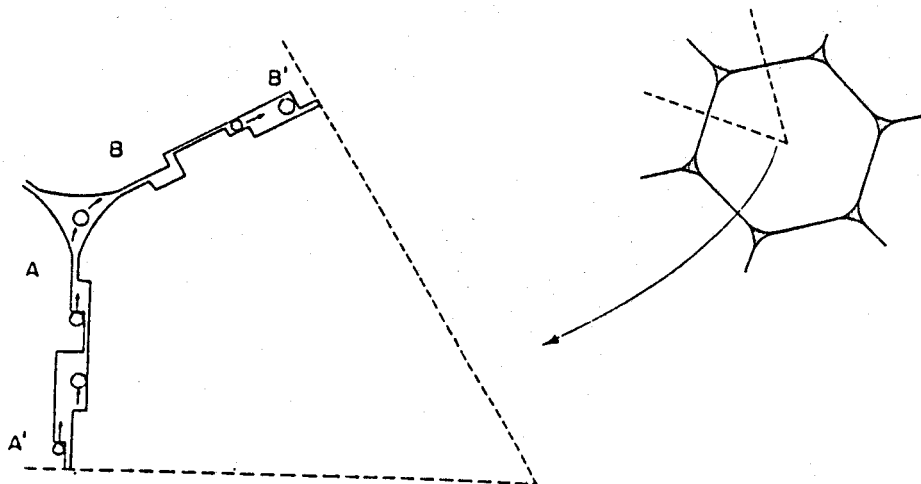


Fig. I-5. Transfert d'atomes à travers la phase vitreuse. (D'après Raj et Chyung (11)).

Dans le cas d'un polycristal soumis à une traction uniaxiale, ce processus consiste en deux étapes séquentielles: le transfert de matière à travers l'interface cristal-fluide suivi de la diffusion de matière au sein du milieu visqueux. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_T$ qui résulte de ces deux événements en série, de vitesse respective $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$, vaut:

$$1/\dot{\epsilon}_T = 1/\dot{\epsilon}_1 + 1/\dot{\epsilon}_2 \quad \text{ce qui donne} \quad \dot{\epsilon}_T = \dot{\epsilon}_1 \dot{\epsilon}_2 / (\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2) = \dot{\epsilon}_1 (1 + \dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)^{-1}$$

En pratique l'une des deux vitesses est plus grande que l'autre et la vitesse de

fluage est contrôlée par la plus lente.

Raj et Chyung ont montré que lorsque le fluage est contrôlé par la réaction de dissolution-précipitation c'est-à-dire lorsque la cinétique de transfert d'atomes entre le cristal et le liquide est la plus lente $\dot{\epsilon}_T$ s'écrit: $\dot{\epsilon}_T = v/d_g$ où v est la vitesse normale de l'interface, due au dépôt des atomes et d_g la taille de grain. Le gradient de potentiel chimique des molécules à l'interface dû à la présence d'une contrainte normale de traction, t_n , à travers l'interface, est donnée par $\Delta\mu = -t_n \Omega$ où Ω est le volume moléculaire. Si la contrainte est uniaxiale, $t_n = \sigma/(1-x)$ où σ est la contrainte extérieure appliquée et x la fraction de surface occupée par la phase vitreuse au joint de grain; le volume de molécules déposées à l'interface en tension vaut $-(\Delta\mu/2kT)K'$ où K' est la vitesse avec laquelle les atomes sont échangés entre le cristal et le verre. Ce qui conduit à

$$\dot{\epsilon}_T = \dot{\epsilon}_1 = \frac{v}{d_g} = \frac{\sigma \Omega K'}{2(1-x) k T d_g} \quad (1-5)$$

Par contre lorsque le fluage est contrôlé par la diffusion à travers la phase vitreuse,

$$\dot{\epsilon}_T = \dot{\epsilon}_2 = \frac{3,7 \sigma \Omega c \alpha}{(1-x) \eta d_g^3} \quad (1-6)$$

où α est une constante proche de 1, η la viscosité du liquide, c la concentration molaire du soluté dans la phase vitreuse. Cette équation est semblable à celle du fluage-diffusion de Coble par les exposants de contrainte et de taille de grain.

III- MODELE DE TOPOLOGIE POUR SECTIONS PLANES.

La description des formes et des arrangements de grains dans une structure polycristalline est objet d'intérêt considérable dans la mesure où les propriétés des matériaux dépendent de leur microstructure. Il est donc important de pouvoir suivre

avec précision les changements microstructuraux qui s'effectuent dans les conditions d'utilisation de ces matériaux. C'est à cet effet qu'ont été entreprises des études concernant la distribution des tailles et des formes des grains.

HILLERT (12), FELTHAM (13) et RHINES et CRAIG (14) ont étudié la distribution de la taille de grains pour des processus de croissance granulaire normale. Dans un travail original, CARNAL et MOCELLIN (15) ont entrepris d'étudier l'existence possible de polycristaux monophasés stables sur le plan topologique en prenant pour référence le nombre de coordination des grains dans des sections planes. Cette étude diffère des précédentes qui ne prenaient en compte que la seule distribution des tailles de grains. Dans un espace tridimensionnel, le nombre de coordination représente le nombre de facettes d'un grain polyédrique tandis que dans une section plane c'est le nombre de côtés de ce grain dans le plan de coupe. La distribution des grains est représentée par la fonction de distribution f_n (pourcentage des grains à n côtés) du nombre de coordination.

Dans une telle structure où doit être maintenue à tout moment la cohésion entre grains, CARNAL et MOCELLIN (15) n'envisagent, au cours de la déformation, que deux transformations élémentaires à l'intérieur d'un groupe de quatre grains, équivalentes à trois événements possibles (voir figure I-6) :

- l'apparition ou la disparition de grains à trois côtés
- le changement de voisins.

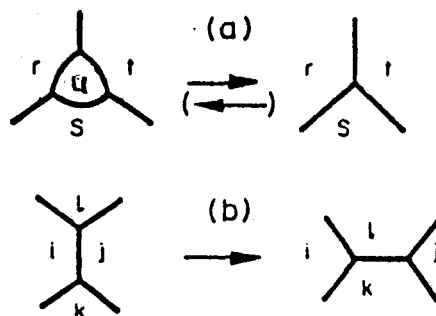


Figure I-6 Illustration des changements topologiques élémentaires d'après Carnal et Mocellin(15).

- (a) annihilation ou création d'un grain à 3 côtés,
- (b) changement de voisins pour un grain.

En prenant pour hypothèse que:

- 1) les transformations élémentaires ont pour effet de transformer un grain d'une classe de grain (n côtés) à la classe immédiatement voisine(n+1 ou n-1 côtés),
 - 2) un grain ne peut être impliqué que dans une seule transformation à la fois,
 - 3) la fonction de distribution f_n est maintenue constante, condition fondamentale pour que l'état permanent topologique soit maintenu dans le système,
- ces auteurs arrivent à un système, reliant les f_i aux probabilités qu'ait lieu chacun des trois événements élémentaires ainsi qu'à la probabilité qu'un grain donné ait un nombre de côtés donné, qui doit être satisfait si la stabilité topologique du polycristal doit être maintenue dans une section quelconque. Ce système décrit un équilibre entre les deux types de transformations élémentaires:

$$[1 - f_3 - f_4 - \dots - f_{n-1} - 3P(r=n)] \times [P(A) - P(B)] = 2P(C)[P(i=n) - P(k=n-1)]$$

pour $n \geq 4$ (1-7.a)

et

$$f_3[P(B) - P(A)] = [P(A) - P(B)][3P(r=4) - 1] + 2P(C)[P(i=4) - P(k=3)]$$

pour $n=3$. (1-7.b)

$P(A)$ et $P(B)$ représentent respectivement les probabilités pour qu'il y ait disparition ou apparition d'un grain à trois côtés, $P(C)$ la probabilité pour qu'il y ait changement de voisins et les termes tels que $P(m=n)$ la probabilité qu'un grain m de la figure(1-6) ait n côtés.

Après introduction de la variance μ de la fonction de distribution f_n définie par: $\mu = \sum_{n \geq 3} (n-6)^2 f_n$, le système est résolu numériquement et les auteurs déduisent la fonction f_n pour quelques valeurs de μ . Une relation entre μ et la concentration de défauts topologiques C définie par $C = 1/2 \sum_{n \geq 3} (n-6) f_n$ est alors obtenu:

$$\mu = 1,068 - 2,723C + 8,155C^2 \quad (1-8)$$

Cette relation a nécessité comme prérequis que la fonction de distribution f_n corresponde à un état permanent. Dans le cas où les deux types de transformations se produisent, alors l'invariance de la fonction f_n nécessite qu'un taux fixe entre les deux

types d'événements soit maintenu.

IV- PROCESSUS DE FORMATION DE FISSURES.

La formation et la croissance des cavités sont des mécanismes d'endommagement se produisant lors de la déformation plastique des céramiques, qui empêchent le formage de ces matériaux par des techniques de plasticité. Les cavités s'initient au niveau des joints de grains puis croissent et coalescent pour former des microfissures (16) qui entraînent la rupture prématurée des céramiques. L'utilisation des techniques potentiels de formage par déformation plastique nécessite donc en premier lieu l'évaluation des différents paramètres qui influent sur l'initiation et l'évolution des cavités.

Dans ce paragraphe, nous allons donc présenter différents mécanismes de germination et de croissance de cavités dans les matériaux qui nous intéressent, c'est-à-dire des céramiques à grains fins dénuées d'inclusions et pouvant contenir une phase amorphe aux joints de grains.

Dans de tels matériaux polycristallins, des cavités peuvent être générées aux joints de grains si la contrainte locale dépasse la résistance de l'interface ou si des lacunes coalescent et forment des amas dont la taille devient supérieure à la taille critique de germination.

IV-1. Concentration de contraintes.

EVANS et al.(16) ont analysé les concentrations de contraintes et leur possible relaxation par des mécanismes diffusionnels en considérant deux causes possibles à l'origine de ces concentrations à haute température: l'anisotropie de l'expansion thermique et le glissement aux joints après application de contraintes.

Nous ne retiendrons pas ici, dans les processus de germination de cavités, ceux dont l'origine réside dans l'anisotropie de dilatation dans la mesure où vu la faible taille de grain de nos matériaux et les températures des essais (assez proches de celle de frittage), les contraintes dues à l'anisotropie de dilatation doivent être très faibles aux températures d'essais.

Dans le cas du glissement aux joints, EVANS et al. (16) ont calculé la redistribution des contraintes dans un réseau bidimensionnel de grains hexagonaux. Ils ont montré qu'après application pendant un temps t d'une contrainte extérieure σ_{∞} sur un matériau, les surconcentrations de contrainte sont en partie relaxées par diffusion lacunaire aux joints. Ils ont obtenu l'expression suivante pour la contrainte aux nœuds: $\sigma_n(0,t) = 0,74 \lambda \sigma_{\infty} (\tau_n/t)^{1/6}$ où λ est une constante et τ_n le temps de relaxation égal à

$$\tau_n = \frac{2(1-\nu) kTd^3}{\mu D_b \delta_b \Omega} \quad (1-9)$$

où ν est le coefficient de Poisson, μ le module de cisaillement, d la longueur d'un côté de grain hexagonal, Ω le volume atomique et $D_b \delta_b$ le coefficient de diffusion au joint de grains.

La contrainte maximale se situe à une distance x du nœud égale à $1,3 d (t/\tau_n)^{1/3}$ et vaut

$$\sigma_{n \max} = 1,2 \sigma_n (0,t) \quad (1-10)$$

L'analyse de l'expression ci-dessus montre que la concentration de contrainte diminue comme la racine carrée de la taille de grain et sera d'autant plus faible que le coefficient de diffusion au joint sera élevé.

Si l'on s'en tient uniquement aux concentrations de contrainte, on note qu'il y a intérêt à avoir un matériau avec une faible taille de grain et une grande diffusivité aux joints pour diminuer au maximum ces concentrations.

IV-2. Germination des cavités

Si l'on se limite à des températures où la diffusion est élevée, le pic de concentration de contrainte va être suffisamment faible pour que la possibilité de germination par rupture fragile puisse être généralement négligée. La germination des cavités par coalescence de lacunes est alors considérée comme le mode principal de séparation des joints.

La formation d'une cavité par coalescence de lacunes peut être étudiée en

considérant les changements énergétiques qui l'accompagnent: travail des forces extérieures, énergie de surface, concentration de lacunes, énergie élastique... RAJ et ASHBY (17) ont étudié cette germination en négligeant le terme d'énergie élastique et l'anisotropie de l'énergie de surface. A partir de ces considérations énergétiques ces auteurs tirent l'expression de la variation de l'énergie libre associée a la création d'une cavité de rayon de courbure r .

$$\Delta G = -r^3 F_V(\alpha) \sigma_n + r^2 [\gamma_S F_S(\alpha) - \gamma_B F_B(\alpha)] \quad (1-11)$$

où σ_n est la contrainte normale aux joints, r le rayon de courbure des surfaces de la cavité, α l'angle à la jonction cavité-joint qui peut être relié aux tensions de surface par $\cos \alpha = \gamma_B / 2\gamma_S$ où γ_B est l'énergie de surface du joint et γ_S celle de la surface libre de la cavité. $F_V(\alpha)$, $F_S(\alpha)$ et $F_B(\alpha)$ sont des fonctions liées respectivement au volume de la cavité, à sa surface et à la surface du joint dont les valeurs dépendent de la géométrie du joint (voir figure I-7) et dont les expressions, établies (18) sont données en annexe.

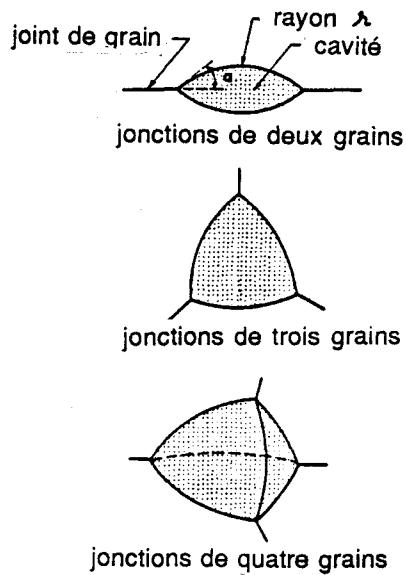


Fig. I-7. Géométries des cavités dans les joints de grains dénués d'inclusions.

(D'après Raj et Ashby (17))

Le rayon critique r_c où ΔG atteint son maximum vaut $r_c = 2 \gamma_S / \sigma_n$ et ce

maximum vaut :

$$\Delta G_c = \frac{r^3 F_v(\alpha) \sigma_n}{2} = \frac{4 \gamma_s^3 F_v(\alpha)}{\sigma_n^2} \quad (1-12)$$

Cette barrière est d'autant plus facilement franchie que σ_n est grande ou γ_s faible. Il est donc plus facile de générer des cavités proches des jonctions multiples où les contraintes locales sont les plus élevées.

Si ρ_{\max} est le nombre maximum de sites potentiels de germination par unité d'aire de joint, le nombre de noyaux critiques par unité d'aire est

$$\rho_c = \rho_{\max} \exp(-\Delta G_c/kT).$$

RAJ et ASHBY obtiennent l'expression suivante pour le nombre de cavités générées par unité de temps

$$\dot{\rho} = \frac{4 \pi \gamma_s D_b \delta_b}{\Omega^{4/3} \sigma_n} \rho_{\max} \exp\left(\frac{\sigma_n \Omega - \Delta G_c}{kT}\right) \quad (1-13)$$

Dans cette relation les paramètres importants sont l'énergie de surface γ_s , la contrainte normale σ_n et la fonction $F_v(\alpha)$ qui est contenue dans ΔG_c .

En négligeant le terme $\sigma_n \Omega$ devant ΔG_c et en inversant la relation précédente on obtient la valeur de la contrainte σ_n égale à:

$$\sigma_n^2 = \frac{4 \gamma_s^3 F_v(\alpha)}{kT \ln\left(\frac{4 \pi \gamma_s D_b \delta_b \rho_{\max}}{\sigma_n \Omega^{4/3} \dot{\rho}}\right)} \quad (1-14)$$

Cette contrainte représente une contrainte critique, caractéristique d'un comportement de seuil due à la forte valeur de l'énergie de formation. Cette énergie de

formation est de l'ordre de plusieurs centaines de kJ/mole pour un joint contenant une phase amorphe (d'énergie approximative $0,2\text{J/m}^2$) et de plusieurs milliers de kJ/mole pour un joint dénué de phase vitreuse (d'énergie 1 J/m^2). Lorsque l'épaisseur de la phase aux joints est inférieure à la taille critique de nucléation de cavités $r_c = 2 \gamma_s / \sigma_n$, les cavités sont nucléées au sein du cristal, et l'énergie de formation vaut dans ce cas celle de formation au sein d'un joint propre.

A 1300°C les valeurs de σ_n pour ces deux cas ont été calculées en prenant $\gamma_s^3 F_v(\alpha) = 2\text{ J}^3/\text{m}^6$ pour un joint propre et $0,06\text{ J}^3/\text{m}^6$ dans l'autre cas (15), $D_b \delta_b = 2,9 \cdot 10^{-24}\text{ m}^3/\text{s}$ (18). $\dot{p} = 1\text{ m}^{-2}\text{ s}^{-1}$ et en considérant tous les sites d'un joint comme sites possibles de nucléation soit $\rho_{\text{max}} = 1,1 \cdot 10^{19}\text{ m}^{-2}$. On trouve ainsi respectivement $\sigma_n = 2,5\text{ GPa}$ pour un joint dénué de phase vitreuse ou un joint muni de phase d'épaisseur inférieure à la taille critique de nucléation et $\sigma_n = 440\text{ MPa}$ pour un joint contenant une phase vitreuse d'épaisseur supérieure à la taille critique de nucléation. Cette dernière valeur montre que les concentrations locales de contraintes peuvent suffire à générer des cavités à des endroits de joints en présence d'une phase vitreuse d'épaisseur appropriée.

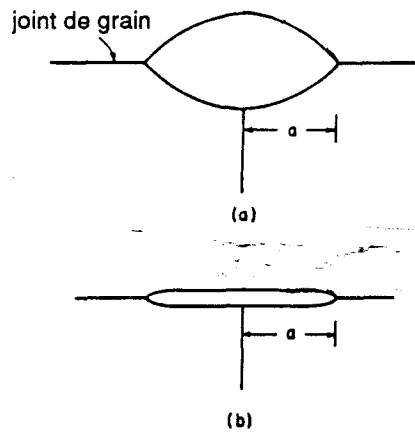
Dans ce cas c'est la pression hydrostatique qui, si elle correspond à des contraintes de traction, tendra à nucléer des cavités aux nœuds triples dans la mesure où les poches vitreuses non symétriques ne peuvent annuler la pression hydrostatique générée par les glissements aux joints (16).

IV-3. Croissance des cavités

La croissance des cavités a été étudiée par de nombreux auteurs (HULL et RIMMER (20), SPEIGHT et HARRIS (21), RAJ et ASHBY (17), CHUANG, KAGAWA, RICE et SILLS (22)). Sous l'effet de différences de potentiels chimiques entre la surface de la cavité et les joints, les lacunes migrent des joints vers les cavités, et inversement pour les atomes, contribuant ainsi à augmenter le volume des cavités.

Deux types de croissance peuvent être distingués (22). Dans les premiers stades la croissance suit un processus de quasi-équilibre parce que la diffusion à la surface de la cavité est suffisamment rapide pour que celle-ci garde une forme de quasi-équilibre. Lorsque la cavité a atteint une taille assez importante, le transport de matière en surface n'est plus assez rapide pour maintenir cette forme de quasi-équilibre et la cavité évolue vers une forme plus fine analogue à celle d'une fissure avec des rayons de

courbure de front relativement faibles (voir figure I-8).



*Figure I-8 Cavités aux joints de grains. D'après Chuang et al. (22)
La coalescence de cavités conduit à la formation de microfissures.
(a) forme de quasi-équilibre. (b) en forme de fissure.*

Dans notre cas aucune croissance de cavité en forme de fissure n'a été observée et c'est donc principalement la croissance de quasi-équilibre que nous allons présenter. En reprenant les calculs de RAJ et ASHBY (17) et de CHUANG et al. (22) dont les hypothèses physiques de départ sont:

- continuité de la masse au joint c'est-à-dire épaissement uniforme du joint,
- continuité des flux aux extrémités de la cavité,
- égalité des potentiels chimiques sur la surface de la cavité et sur le joint à leur intersection,

-le gradient de contrainte normale est nul à mi-distance b entre deux cavités, Chuang et al. analysent le cas des cavités à coupes sphériques ou à coupes planes (en forme de pièce de monnaie). Ces auteurs arrivent aux expressions suivantes de la vitesse de croissance des deux types de cavités ci-dessus respectivement (la vitesse de croissance est prise égale à la vitesse de variation du rayon a du disque intersection de la cavité et du joint)

$$v_1 = \frac{3 \Omega D_b \delta_b}{2 m(1-m^2)Q(m)kT b^2 h(\alpha)} \left(\sigma_\infty - 2 \left(\frac{1-m^2}{m} \right) \gamma_s \sin(\alpha)/b \right) \quad (1-15-a)$$

et

$$v_2 = \frac{3 \Omega D_b \delta_b}{2 m(1-m^2)kT b^2 f(\alpha)} \left(\sigma_\infty - \frac{(1-m) \gamma_s \sin \alpha}{m b} \right) \quad (1-15-b)$$

où $m = a/b$ (avec a défini ci-dessus et b la demi-distance entre deux cavités),
 $Q(m) = Q(a/b) = [3m/(1-m^2)^3] \times [\ln(1/m) - (3-m^2)(1-m^2)/4]$
 est une fonction qui évolue très peu pour m compris entre 0,4 et 1; $f(\alpha) = (\alpha - \sin \alpha \cos \alpha) / \sin 2\alpha$ et $h(\alpha) = [1/(1+\cos \alpha) - \cos \alpha / 2] / \sin \alpha$.

Ces résultats sont analogues à ceux obtenus par Raj et Ashby, au moins en ce qui concerne la cavité à coupoles hémisphériques, dont la variation volumique est donnée

par

$$\frac{dv}{dt} = \frac{2 \pi \Omega D_b \delta_b}{kT} \left(1 - \frac{r_b^2}{l^2} \right) \times \frac{\left(\sigma_\infty - \frac{2\gamma_s}{r} \right) \left(1 - \frac{r_b^2}{l^2} \right)}{\ln(l/r_b) - 3/4 + r_b^2/l^2 \left(1 - \frac{r_b^2}{4l^2} \right)}$$

(1-16)

où r est le rayon de courbure de la surface de la cavité, Ω le volume atomique, r_b le rayon de la projection de la cavité sur le joint et l la demi-distance entre deux cavités au joint dans un réseau périodique de cavités (voir figure 1-9).

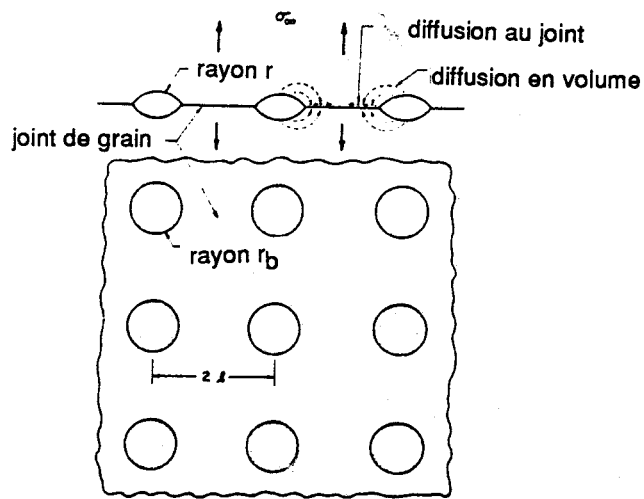


Fig. I-9. Réseau périodique de cavités dans un joint de grains. Une contrainte σ_{∞} est appliquée perpendiculairement au joint. (D'après Raj et Ashby (17)).

On retrouve bien dans ces expressions une contrainte de coupe en dessous de laquelle le frittage se produit.

Le passage de la forme de quasi-équilibre de la cavité à son extension en fissure étroite, étudié par Chuang et al. (21), se produit quand le rapport s égal à $(\sigma_{\infty}/(1-m^2))/(2\gamma_s \sin(\alpha)/a)$ devient supérieur à $2+9\Delta$. $\sigma_{\infty}/(1-m^2)$ est la contrainte appliquée sur la portion de joint de grain sans cavités, $2\gamma_s \sin(\alpha)/a$ est celle qui équilibre la cavitation par rapport au frittage et $\Delta = D_s \delta_s / D_b \delta_b$ est le rapport des diffusivités en surface et au joint. Ceci signifie que pour une contrainte donnée l'apparition de fissures étroites sera d'autant plus facile que la diffusivité en surface sera faible par rapport à celle du joint, ou en d'autres termes que la diffusion au joint sera rapide par rapport à la diffusion en surface pour que cette dernière puisse maintenir une forme de quasi-équilibre. Ceci est le cas quand le rapport a/b devient important.

Il y a deux autres mécanismes qui sont envisageables pour la croissance des cavités:

- la maturation d'Ostwald où les grosses cavités pompent littéralement les lacunes des petites (23),

- le grossissement des cavités par coalescence lors des processus d'intercalation de grains.

BIBLIOGRAPHIE

1-M. L. MECARTNEY

J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987) 54

2-F. R. N. NABARRO

Report of a Conference on Strength of Solids

(Bristol, 7, 9 July 1947) The Physical Society (1948).

3-C. HERRING

J. Apply Phys. **21** (1950) 437.

4-R. L. COBLE

J. Apply Phys. **34** (1963) 1679.

5-I. M. LIFSHITZ

Soviet Phys. J. E. T. P. **17** (1963) 909.

6-T. G. LANGDON

Def. Ceram. Mater. Proc. of Symp. Plast. Def. of Ceram. Mat.,

Plenum Press (1974), 10

7-R. RAJ et M.F. ASHBY

Met. Trans. **3** (1971) 1113.

8-W. R. CANNON

Phil. Mag. **25** (1972) 1489.

9-W.A. RACHINGER

J. Inst. Metall. **81** (1953) 33.

10-M.F. ASHBY et R.A. VERRALL

Acta Metall. **21** (1973) 149.

11-R. RAJ et C. K. CHYUNG

Acta Metall. **29** (1981) 159.

12-M. HILLERT

Acta Metall. **13** (1965) 227.

13-P. FELTHAM

Acta Metall. **5** (1957) 97.

14-F. N. RHINES et K. R. CRAIG

Metall. **22** (1974) 567.

15-E. CARNAL et A. MOCELLIN

Acta Metall. **29** (1981) 135.

- 16-A. G. EVANS J. R. RICE et J. P. HIRTH
J. Amer. Ceram. Soc. **63** (1980) 368.
- 17-R. RAJ et M. F. ASHBY
Acta Metall. **23** (1975) 653.
- 18-P. J. CLEMN
Acta Metall. **3** (1950) 70.
- 19-R. DUCLOS et J. CRAMPON
J. Mater. Sci. Lett. **6** (1987) 905.
- 20-D. MULL et D.E. RIMMER
Phil. Mag. **4** (1959) 673.
- 21-M.R. SPEIGHT et J.E. HARRIS
Met. Sci. J. **1** (1967) 83.
- 22-T. J. CHUANG, K. I. KAGAWA, J. R. RICE et L. B. SILLS
Acta Metall. **27** (1979) 265.
- 23-M. SAKARCAN, C. H. HSUEH et A. G. EVANS
J. Amer. Ceram. Soc. **66** (1983) 456.

CHAPITRE II- TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

L'étude des mécanismes de déformation à haute température de polycristaux de zirconium à grains fins a nécessité l'emploi de matériels divers et le développement de techniques concernant la caractérisation des matériaux, l'observation de leur microstructure, la préparation et la déformation des éprouvettes.

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les deux variétés de zirconium que nous avons étudiées dans ce travail; nous expliquerons pour cela les processus d'élaboration des matériaux, nous présenterons leurs compositions chimiques, leur microstructure et leur densité.

Dans une seconde partie nous exposerons les techniques de fabrication des lames minces pour l'observation au microscope électronique en transmission (M.E.T.) et de préparation des surfaces pour le microscope électronique à balayage (M.E.B.) qui nous ont permis de suivre l'évolution de la microstructure au cours de la déformation.

Pour terminer, nous présentons l'appareillage de déformation utilisé pour cette étude.

I-CARACTERISATION DES MATERIAUX.

Les propriétés des céramiques dépendent de leur processus d'élaboration, de leur composition et des paramètres physiques comme la taille de grain, la densité, les phases secondaires...

Dans ce travail nous avons utilisé deux variétés de zirconium quadratique partiellement stabilisée avec environ près 3% molaire d'oxyde d'yttrium fournies par "Céramiques Techniques Desmarquest" à Evreux et désignées respectivement par A et B dans la suite. La zirconium partiellement stabilisée avec 3% d'oxyde d'yttrium apparaît comme particulièrement intéressante en raison de sa bonne ténacité accrue à température ambiante, par rapport à la zirconium complètement stabilisée, due aux mécanismes de renforcement par transformation de phase.

I-1. Rappels cristallographiques.

Il existe trois formes cristallographiques de la zirconium pure:

i) la zirconium cubique stable aux températures supérieures à 2370°C de faible

résistance et ténacité.

ii) de 1200 à 2370°C, la zircone a une structure quadratique et des propriétés mécaniques améliorés.

iii) en dessous de 1200 °C enfin une seconde transformation s'opère et la phase stable est monoclinique. La figure II-1 montre la disposition spatiale des atomes d'oxygène et de zirconium dans les trois formes cristallographiques. Le refroidissement depuis une température où la phase stable est cubique jusqu'à température ambiante s'accompagne d'une augmentation de volume de plusieurs pourcent qui engendre des fissures et la destruction complète du matériau. La zircone pure ne peut de ce fait exister à l'ambiante sous forme monolithique. Cela est rendu possible par l'addition d'oxydes stabilisants tels MgO, CaO, CeO₂, Y₂O₃ qui modifient les températures d'équilibre du diaphragme de phase (1-3). On peut alors ramener la phase cubique à température ambiante sans problème.

Si la concentration d'oxyde stabilisant est faible, quelques pourcent, la zircone n'est que partiellement stabilisée (voir figure II-2). Elle peut être ramenée sous forme quadratique métastable à température ambiante si la taille de grain est suffisamment petite (inférieure au micromètre). La transformation de la phase quadratique à la phase monoclinique de type martensitique, c'est-à-dire mettant en jeu des mouvements de faible amplitude, qui s'opère sous l'effet d'une contrainte associée à une fissure par exemple s'accompagne d'une augmentation de volume. Celle-ci est avantageuse car elle dissipe de l'énergie et diminue la concentration de contrainte responsable de la transformation en lui surajoutant un champ de contrainte de compression. Le résultat final en est l'augmentation de la résistance à la croissance des fissures. Ce phénomène connu sous le nom de "transformation toughening" augmente la ténacité et la résistance du matériau et est à l'origine de l'intérêt considérable que suscite ce matériau dont l'utilisation industrielle est importante(4-8).

I-2. Caractérisation cristallographique et chimique de nos matériaux.

Dans le cas de nos matériaux le pourcentage molaire d'oxyde d'yttrium (2,8% environ), la faible température de frittage 1400°C et la petite taille de grain des poudres de départ ont permis de les obtenir à l'ambiante sous forme quadratique majoritaire (plus de 80% de phase quadratique à l'ambiante sur une surface brut de

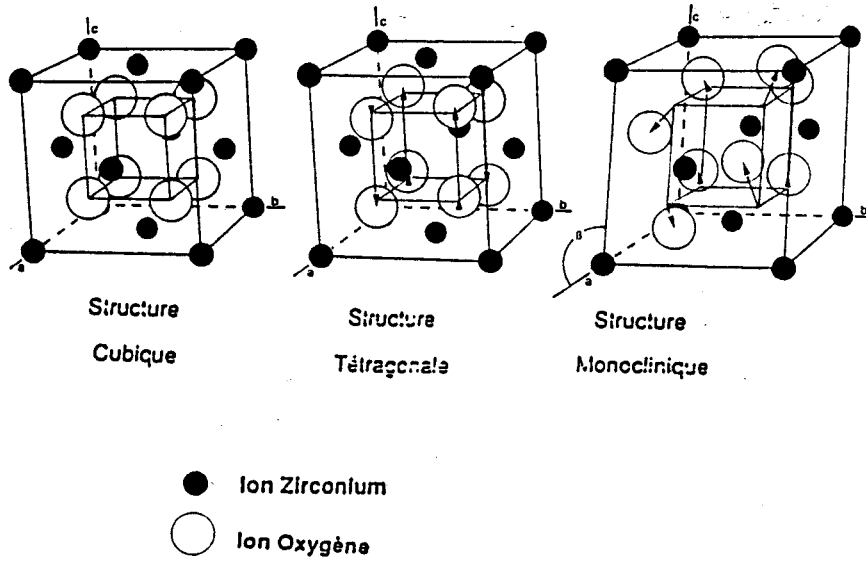


Fig. II-1. Disposition spatiale des atomes dans les trois formes cristallographiques de Zirconium.

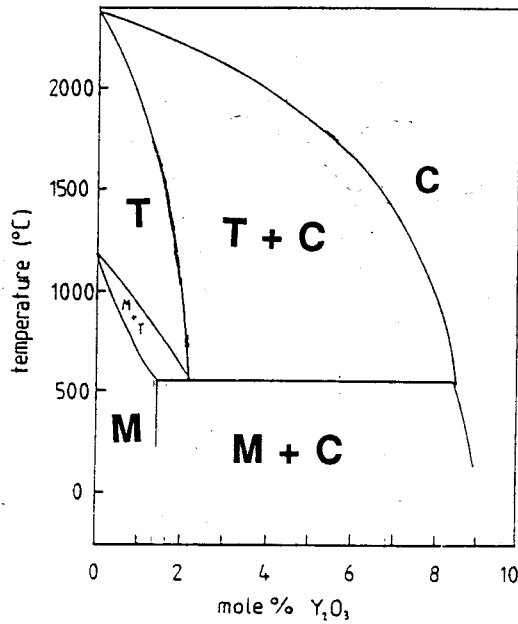


Fig. II-2. Diagramme de phase de ZrO_2 stabilisée à l' Y_2O_3 . (D'après Scott (9)).

T: tétragonale, C: cubique, M: monoclinique.

sciage). Le reste étant monoclinique.

Après déformation entre 1250 et 1350°C c'est-à-dire à des températures inférieures à celle de frittage, l'examen des clichés de diffraction électronique n'a mis en évidence que la phase quadratique sans que l'on puisse affirmer qu'il n'existait pas de grains monocliniques ou même cubiques.

La variété A est une zirconne obtenue par coulage puis frittage à 1400°C d'une poudre obtenue par coprécipitation d'un mélange de zirconne et de 3% molaire environ d'oxyde d'yttrium.

La variété B quant à elle a été frittée à 1400°C elle aussi après pressage hydrostatique d'une poudre de zirconne obtenue à partir d'oxychlorure de zirconium et de 3% molaire d'oxyde d'yttrium.

Les teneurs en impuretés les plus importantes contenues dans les deux lots A et B sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

	Si	Ca	Ti
A	0,358	0,021	0,053
B	0,054	0,063	0,025

Tableau II-A . Pourcentages atomiques des différentes impuretés correspondant à des fractions pondérales des oxydes correspondants de:

	Y_2O_3	Si O ₂	Ti O ₂	CaO
A	5,1	0,52	0,1	0,03
B	5,1	0,08	0,05	0,09

On remarque que la principale différence réside dans la fraction de silicium qui est 6 à 7 fois plus élevée dans la variété A par rapport à la variété B. Cette différence

est visible au niveau de la microstructure initiale.

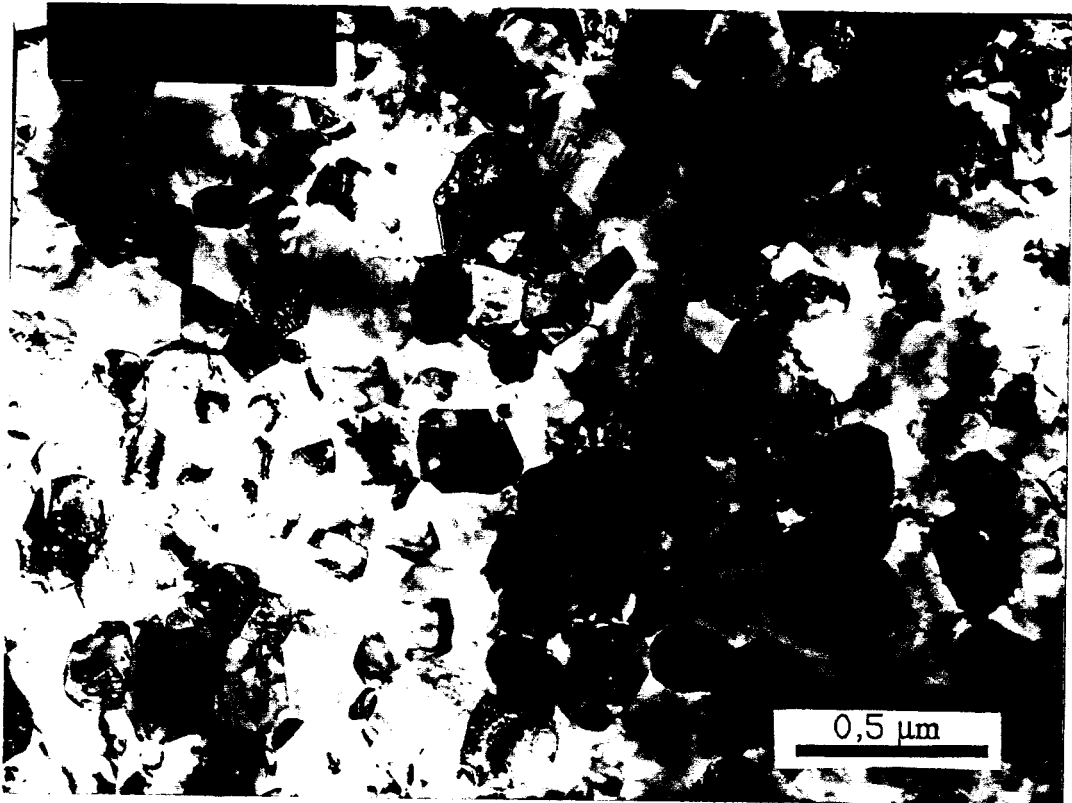
Toutefois si l'on répartit uniformément aux joints la silice contenue dans nos échantillons, chaque grain est entouré d'une épaisseur δ de silice égale à $(R \times F)/3$ soit respectivement 10,6 et 2 Å pour les variétés A et B en prenant une densité de 2,7 g/cm³ pour SiO₂ (R et F représentent respectivement le rayon moyen du grain supposé sphérique et la fraction volumique occupée par la silice). 1 à 2 nm est une épaisseur classique de phase vitreuse aux joints dans ce genre de matériaux et des épaisseurs plus grandes sont rarement observées, la phase vitreuse se concentrant sous forme de poches aux points multiples. Ces résultats confirment que la microscopie électronique conventionnelle ne peut mettre en évidence une phase vitreuse intergranulaire.

I-3. Microstructure initiale.

La microstructure initiale est constituée de grains à peu près équiaxés comme le montrent les clichés de la figure II-3.

Les tailles de grains moyennes des deux lots sont peu différentes l'une de l'autre: 0,53 μm pour ce qui concerne le lot A contre 0,60 μm pour le lot B. La méthode de détermination de la taille de grain sera exposée dans la suite de ce chapitre. La phase vitreuse aux joints a été facilement mise en évidence aux nœuds triples dans la variété A (figure II-4). Celle-ci a été supposée être essentiellement composée de silice résiduelle. La taille de grain est homogène dans tout l'échantillon. En ce qui concerne la variété B, les joints de grains visibles par leur contraste de frange d'égale épaisseur sont très rectilignes même à l'approche des nœuds triples où la phase vitreuse soupçonnée présente n'a pu être détectée par microscopie électronique conventionnelle. Les grains sont généralement dénués de dislocations même à fort grossissement quelle que soit la variété (voir figure II-5).

La porosité de ces matériaux est très faible voire quasiment inexistante correspondant à des densités effectives évaluées à 5,98 et 6,05 pour les zircons A et B respectivement, par la méthode de poussée d'Archimède dans l'alcool méthylique. Les quelques rares pores existants sont localisés aux nœuds triples et leur taille est nettement inférieure à celle des grains.



Variété A



Variété B

Figure II-3 Grains équiaxés. Echantillons bruts de frittage.

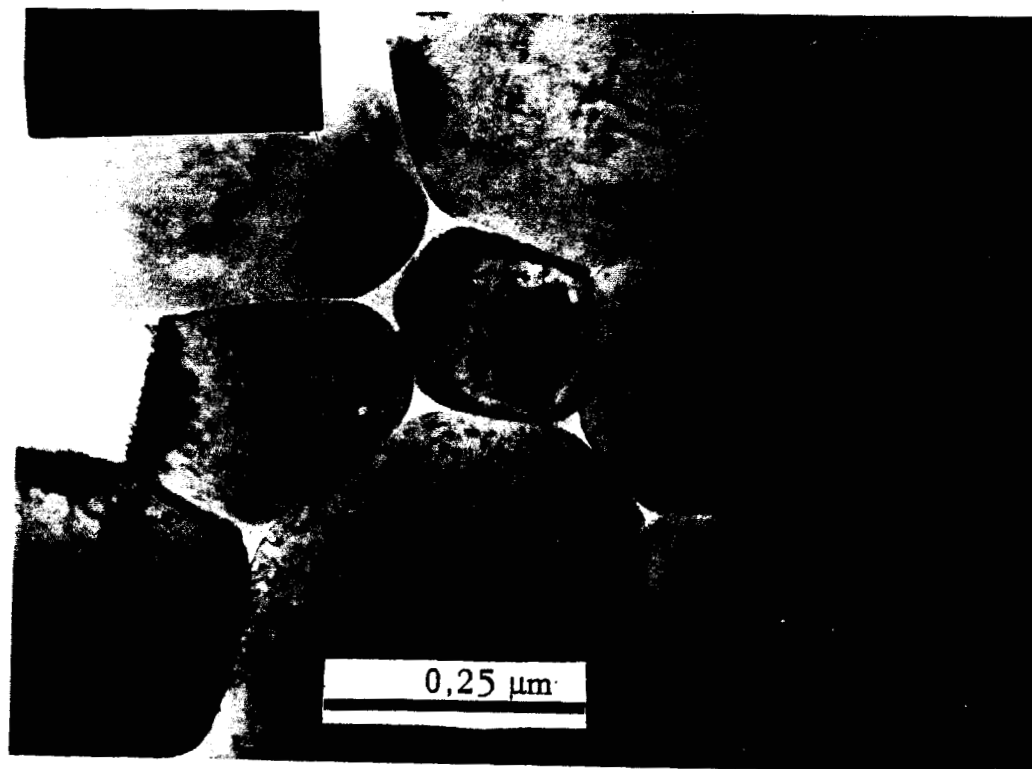
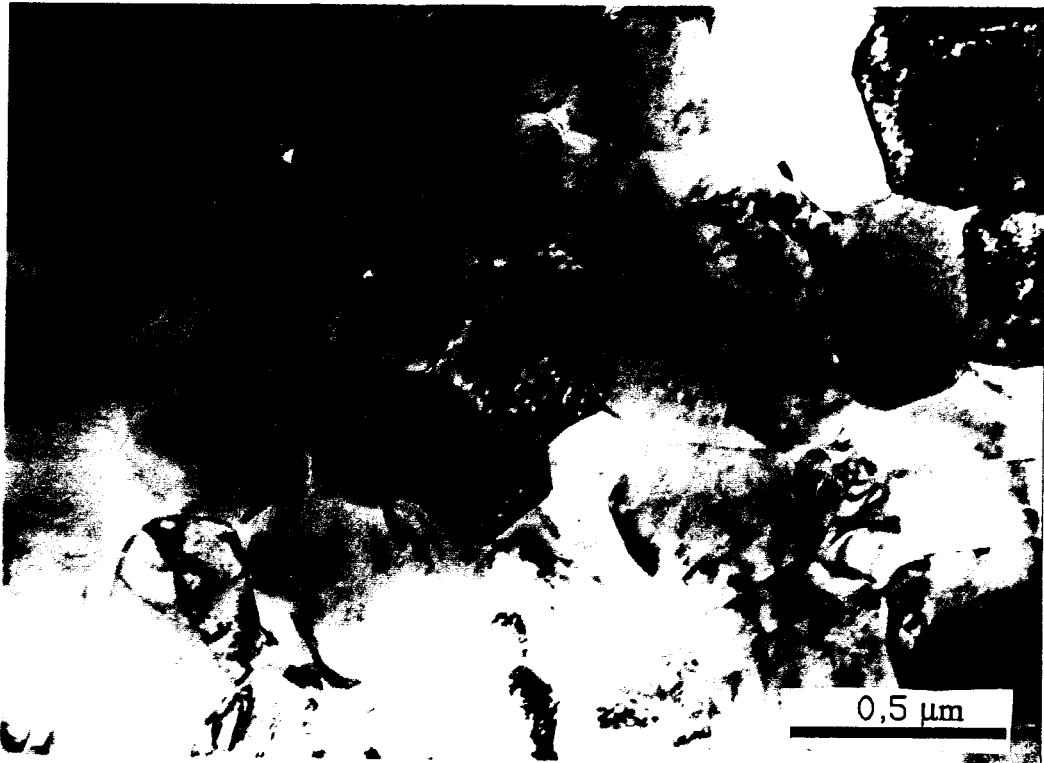


Figure II-4 Phase vitreuse aux nœuds triples. Variété A



Variété A



Variété B

Figure II-5 Quasi-absence de dislocations à l'intérieur des grains.

II-OBSERVATION DE LA MICROSTRUCTURE.

Les observations microstructurales ont été effectuées soit en transmission sur un microscope électronique de type JEOL 200 CX travaillant sous une tension accélératrice de 200kV soit par balayage sur un microscope CAMBRIDGE 250 dont les gammes de tension et de distance de travail utilisées étaient respectivement comprises entre 10 et 20 kV et 5 et 15 mm.

II-1. Préparation des lames minces pour la microscopie électronique en transmission.

L'obtention des lames minces a nécessité deux étapes: une étape de pré-amincissement mécanique et une étape d'amincissement final par bombardement ionique.

II-1.1 Pré-amincissement mécanique.

Des lames à faces parallèles de 300 à 400 μm d'épaisseur ont été découpées dans les échantillons . Les dimensions des lames sont dans un premiers temps réduites de manière à ce qu'elles puissent être contenues dans un disque de 3mm de diamètre (diamètre du porte-objet du MET). Ensuite après polissage d'une des faces, celle-ci est collée sur le fond d'une cuvette réalisée dans une plaquette de verre à l'aide d'acide fluorhydrique. Une profondeur de cuvette de 30 μm a été choisie afin d'obtenir des lames manipulables après amincissement mécanique mais dont le temps nécessaire à l'obtention de plages transparentes par amincissement ionique ne soit pas trop long. Cette profondeur nous permet en outre d'éviter les incidents qui pourraient provenir de la présence éventuelle de gros grains (15 à 20 μm) dans nos poudres de polissage. La lame ainsi collée est polie d'abord sur du papier carborandum (grain 1000) puis avec une poudre de SiC de taille de grains égale à 3 μm pour atteindre l'épaisseur de 30 μm . Les deux surfaces sont finalement polies à la pâte diamantée pour avoir un poli exempt de rayures. Cette première étape d'amincissement est illustrée sur la figure II-6. La lame ainsi polie est examinée au microscope optique, dans le but:

- de voir le degré de polissage afin d'éliminer les rayures éventuelles,
- d'évaluer avec plus de précision l'épaisseur de l'échantillon (qui doit être

inférieur à 30 μm) par réflexion de la lumière sur le fond de la cuvette et la face supérieure afin que la durée de l'amincissement ionique ne soit pas trop longue.

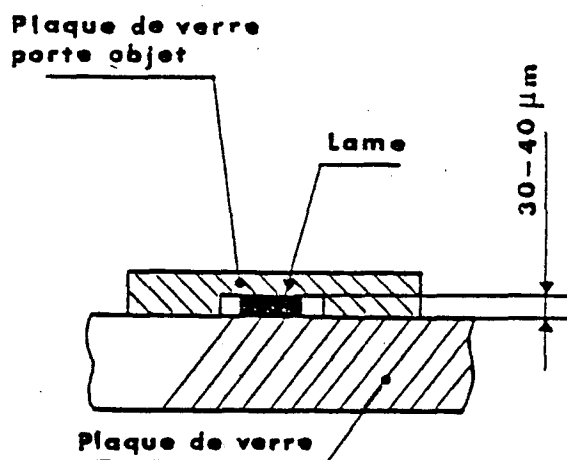


Fig. II-6. Phase de pré-amincissement mécanique sur plaque de verre.

II-1.2 Amincissement ionique.

L'observation au MET ne pouvant se faire que dans les parties des lames dont l'épaisseur n'excède pas quelques milliers d'angströms, l'amincissement ionique a été utilisé pour atteindre les dimensions requises. Il a l'avantage de réduire l'épaisseur sans perturber la structure dans notre cas. Il permettra en outre de conserver une direction donnée, telle celle de l'axe de compression dans le cas des échantillons déformés.

L'amincissement ionique consiste à ioniser un gaz (ici de l'argon) sous faible pression et à utiliser les ions ainsi créés, et fortement accélérés par une haute tension, pour bombarder les surfaces de l'échantillon dont les atomes sont arrachés au cours des chocs. L'amincissement ionique a été réalisé sur un appareil GATAN. L'échantillon est entraîné en rotation pour éviter toute attaque orientée de la lame. Le bombardement ionique est arrêté lorsqu'apparaît un trou dans la lame. L'observation au microscope va se faire sur le pourtour du trou.

Les conditions d'amincissement de nos matériaux sont les suivantes:

- tension accélératrice des ions : 5kV;
- courant ionique : 50 μ A;
- angle d'incidence du faisceau :15° puis 12° en fin d'amincissement;
- durée d'amincissement : 10 à 20h.

II-1.3. Métallisation.

Nos matériaux étant isolants, un film de carbone a été vaporisé sur les lames afin de les rendre conductrices superficiellement. On évite ainsi les problèmes de charges électriques qui provoquent d'importantes déflexions du faisceau électronique.

II-2. Microscopie électronique à balayage.

Nous avons observé les surfaces externes de nos éprouvettes déformées en compression ou en flexion et quelques sections planes ayant subies des attaques thermiques, sur un microscope électronique à balayage CAMBRIDGE 250. Les surfaces observées ont été simplement recouvertes d'un mince film d'or par évaporation après avoir été collées sur le porte-objet du MEB.

III-APPAREILLAGE DE DEFORMATION.

Notre étude a nécessité des essais de déformation à vitesse constante et des essais de fluage à haute température en compression et en flexion. Les essais à vitesse constante ont été réalisés sur une machine d'essai INSTRON et ceux de fluage sur un équipement conçu au laboratoire. La gamme de température utilisée (1200 à 1350°C) a nécessité des équipements spécifiques que nous allons présenter maintenant après avoir rappelé la méthode de fabrication des éprouvettes de déformation.

III-1. Eprouvettes de déformation.

Les échantillons de zircone nous arrivent sous forme de plaquettes de 2 mm d'épaisseur. Les éprouvettes sont directement découpées dans ces plaquettes à la scie diamantée. Les faces brutes de sciage sont ensuite polies et rendues parallèles par utilisation d'un rodoir diamanté. Enfin les têtes des éprouvettes sont découpées puis

rendues elles aussi parallèles par polissage au rodoir. Ces éprouvettes ainsi polies et nettoyées à l'acétone sont parfaitement parallélépipédiques de dimensions $2 \times 2,5 \times 7 \text{ mm}^3$ pour les éprouvettes de compression et de dimension $2 \times 2,5 \times 25 \text{ mm}^3$ pour celles de flexion .

III-2. Dispositif de déformation à vitesse constante.

Les essais de compression uniaxiale et de flexion se sont effectués sur un montage installé sur une machine d'essai INSTRON de type TTDM dont l'ensemble est représenté par le schéma de la figure II-7.

Le piston supérieur en alumine(9) est solidaire de la traverse mobile (2) qui peut descendre et monter à une vitesse constante; le piston inférieur fixe (8) repose sur la cellule de mesure de force (4) solidaire de la poutre inférieure fixe (1) de l'Instron. Le piston inférieur (8) est rendu solidaire de son embase (6) au moyen d'entretoises (7) que l'on vient bloquer après avoir réglé le parallélisme des plateaux de compression. Le four est fixé à la traverse mobile par l'intermédiaire d'un portique. Les parois du four sont en briques réfractaires et les éléments chauffants en carbure de silicium. La montée et le maintien en température sont assurés par un régulateur programmable Eurotherm piloté par un thermocouple platine rhodié 10%-platine, un second thermocouple platine rhodié 6%-30% mesurant la température plus près (3 mm environ) de l'échantillon. La température maintenue constante à plus ou moins 2°C est enregistrée durant toute la durée de l'essai.

Avant la montée en température l'éprouvette est placée entre deux pastilles de SiC collées aux extrémitées des pistons. Ceci évite le collage des éprouvettes sur les pistons. Pendant la montée en température la machine est programmée de telle façon qu'une charge constante de l'ordre de 10 à 20 N assure un contact permanent entre les différents éléments du montage. On enregistre sur une table traçante la force exercée sur l'échantillon en fonction du temps. En l'absence d'un système permettant d'asservir le déplacement de la traverse mobile à la déformation de l'éprouvette, l'on est obligé d'attendre la stabilité thermique du montage pour commencer l'essai. La déformation calculée à partir du déplacement de la traverse est comparée à la fin de l'essai à celle de l'échantillon; l'écart entre les deux est resté négligeable dans toutes les conditions d'essai.

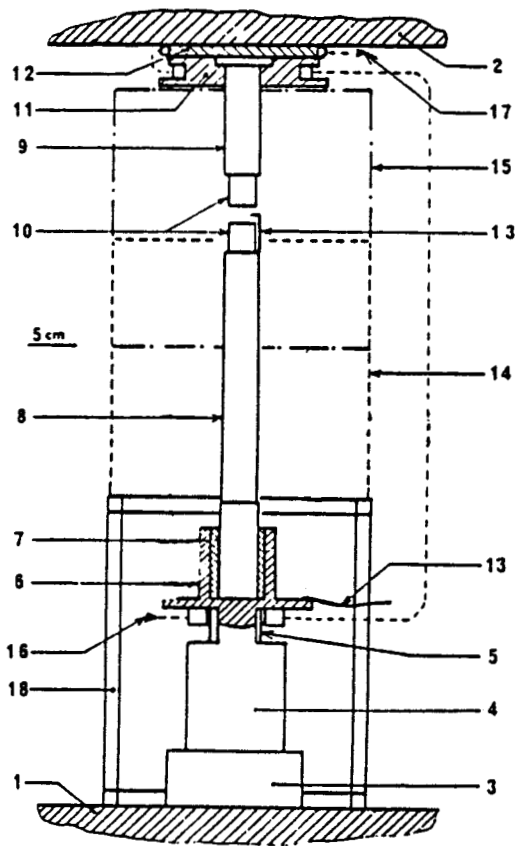


Fig. II-7 Schéma du dispositif expérimental pour les essais à vitesse constante.

- 1- Traverse fixe
- 2- traverse mobile
- 3- Support de cellule (laiton)
- 4- Cellule de mesure
- 5- Bague de fixation
- 6- Support de piston inférieur
- 7- Entretoises (laiton)
- 8- Piston inférieur
- 9- Piston supérieur
- 10- Bloc en alumine
- 11- Bride (laiton)
- 12- Pièce d'étanchéité
- 13- Thermocouple
- 14- Four en position basse
- 15- Four en position de travail
- 16- Arrivée d'eau de refroidissement
- 17- Sortie d'eau de refroidissement
- 18- Support du four en position basse

III-3. Appareil de fluage sous air.

La machine de fluage est celle utilisée par J. CRAMPON (10) et schématisée sur la figure II-8.

L'éprouvette est comprimée entre deux pistons (2 et 3) en alumine polycristalline dont les extrémités sont recouvertes d'une pastille de SiC. Le piston supérieur mobile est emmanché dans la douille (4) du système de guidage en translation (5) dont la conception permet également le réglage du parallélisme des faces de compression des deux pistons. La charge est appliquée à l'extrémité du bras de levier (7). Le rapport de multiplication et la rigidité de l'ensemble permettent l'application de charges pouvant atteindre 1500 N. Ce dispositif a une très grande sensibilité (de l'ordre du newton) ce qui permet de faire aussi des essais à très faibles contraintes.

La variation de longueur de l'éprouvette est déterminée à l'aide d'un système d'extensométrie constitué d'une tige de rappel (9) solidaire d'un capteur de déplacement (10) de type inductif (L.V.D.T. de marque Tesa). Le capteur de déplacement mesure donc le déplacement relatif des extrémités des deux pistons et élimine ainsi les déformations parasites dues à la dilatation thermique par exemple.

La régulation à bande proportionnelle pilotée par un thermocouple Pt/Pt 10% rhodié permet de maintenir constante la température du four dont l'élément chauffant est en carbure de silicium.

IV- MESURES DE DENSITES.

L'évolution de la microstructure au cours de la déformation se manifeste souvent dans les matériaux céramiques par l'apparition de cavités aux nœuds triples. Il en résulte une variation de volume de l'éprouvette, c'est-à-dire une variation de sa densité. La mesure de la densité avant et après déformation peut donc nous renseigner sur les changements microstructuraux intervenus au cours des essais.

La densité a été déterminée par une méthode de poussée d'Archimède dans l'alcool. Si m_{alc} est la masse de l'éprouvette dans l'alcool de masse volumique ρ_{alc} , m_{air} sa masse dans l'air, sa densité est donnée par $d = m_{air} \rho_{alc} / (m_{air} - m_{alc})$.

Grâce à la très grande sensibilité de l'appareil de mesure de masse, nous avons pu déterminer la densité de nos éprouvettes avec une précision de l'ordre du pourcent.

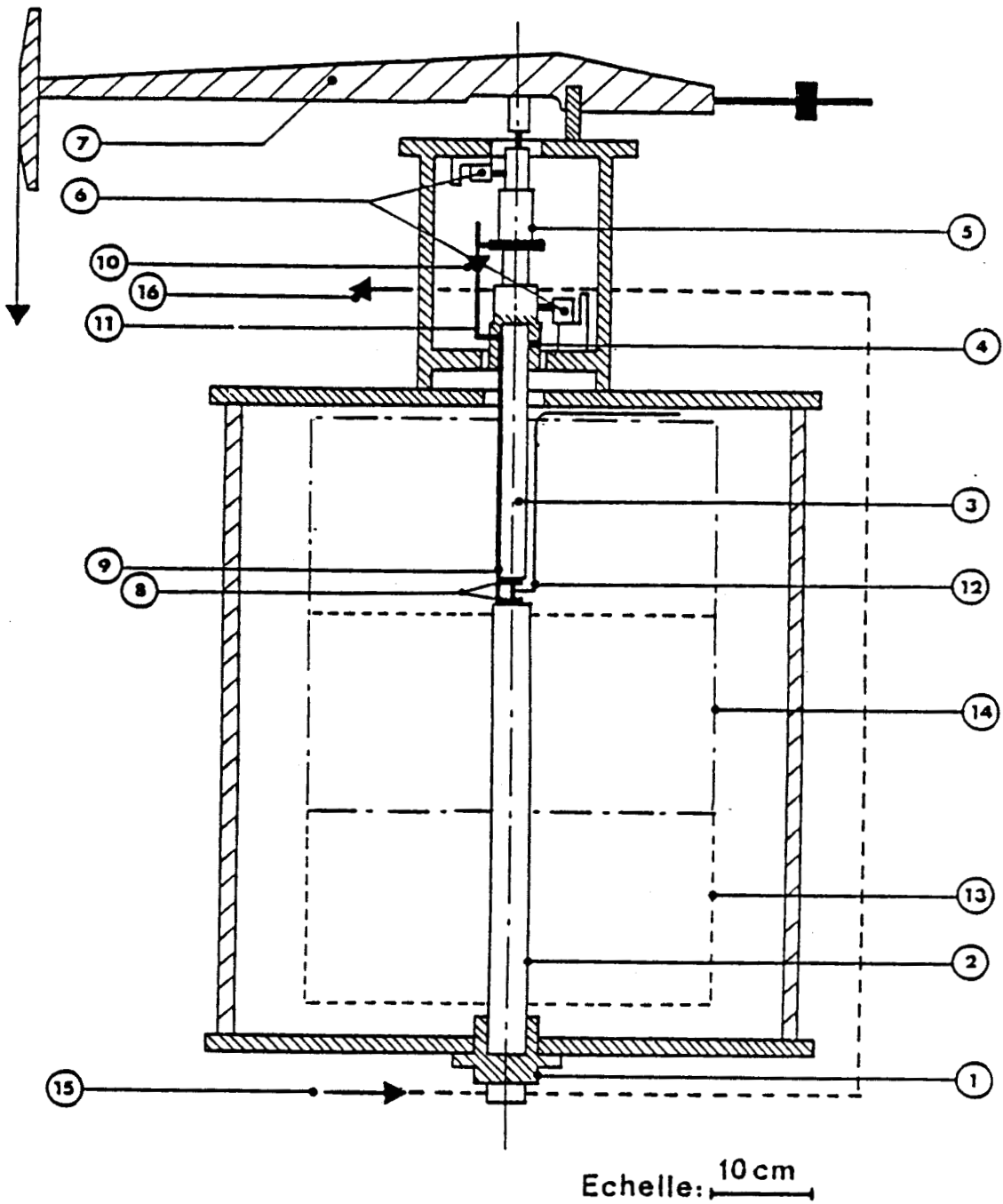


Fig. II-8 Schéma du dispositif de fluage.

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

V-METHODE DE DETERMINATION DE LA TAILLE DE GRAIN.

Ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent, la taille de grain joue un rôle essentiel dans les mécanismes de déformation plastique. Sa détermination avant et après déformation est donc un des paramètres qu'il est nécessaire de connaître pour pouvoir rendre compte des changements microstructuraux qui sont intervenus durant les essais. Pour que ces renseignements soient exacts, elle doit être déterminée avec précision.

Le travail a consisté dans un premier temps à préparer des lames à zones minces assez étendues dans lesquelles il n'y a pratiquement pas superposition des grains . Dans ces lames, des micrographies en transmission ont été prises pour des inclinaisons différentes dans chaque zone dans le but de mettre en évidence la quasi-totalité des joints de grains; certains joints n'étant pas visibles pour certaines inclinaisons. Après avoir redessiné tous les joints de grains (voir figure II-9), l'aire moyenne A d'un grain est déterminée à partir de 800 grains au minimum et la taille de grain d_g moyenne estimée à $d_g = 1,44\sqrt{A}$ (11).

Pour déterminer la taille de grain nous avons préféré utiliser les clichés obtenus au M.E.T. à ceux pris au M.E.B. pour la raison suivante. Au M.E.B. la mise en évidence des joints de grains n'est possible que sur des surfaces planes ayant subies une attaque thermique pendant une durée déterminée. Dans le cas de nos échantillons, nous avons remarqué qu'il y avait croissance granulaire lors des attaques thermiques à partir d'une certaine température même pour des durées de recuits assez brèves et, que pour des températures plus faibles, les attaques thermiques n'arrivaient plus à mettre en évidence les joints de grains même pour des temps de recuit nettement plus longs.

La statistique de distribution du nombre de coordination des grains avant et après déformation peut donner des informations sur l'évolution de la microstructure lors de la déformation. C'est à partir des clichés précédents redessinés que nous avons comptabilisé les grains ayant même nombre de coordination (chaque côté représente un premier voisin). Nous avons pu ainsi établir pour chaque échantillon étudié la fonction de distribution f_n des grains représentant le pourcentage de grains à n voisins.

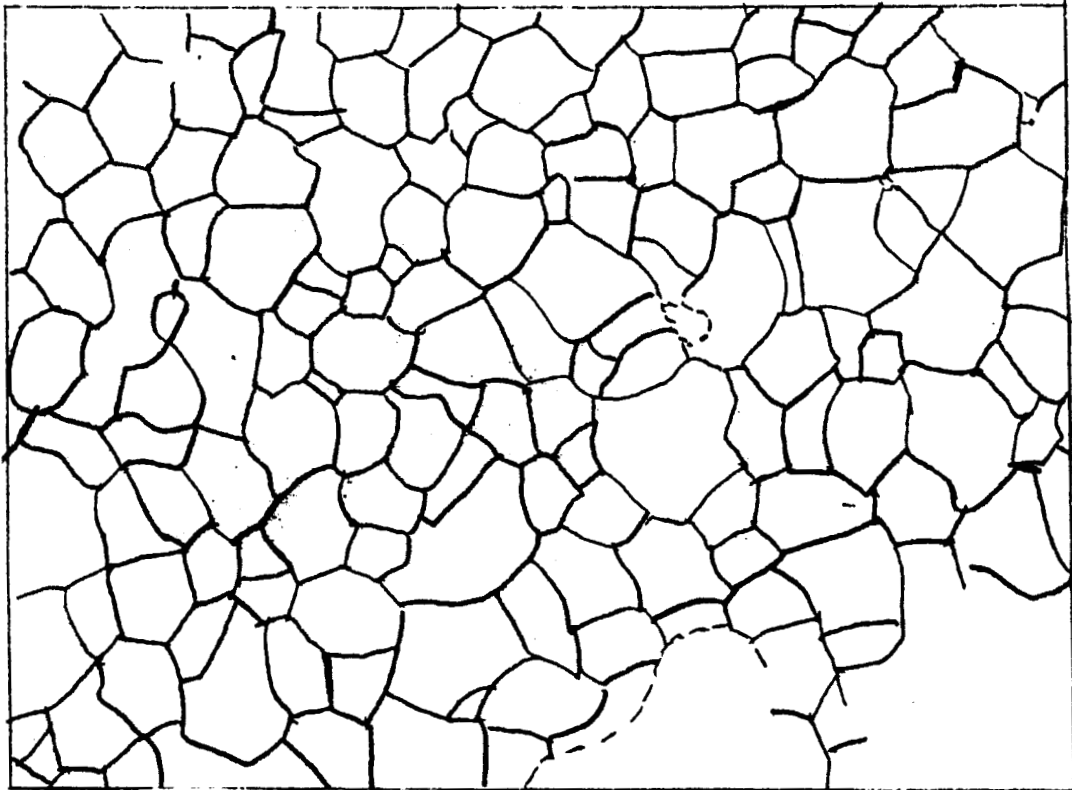


Fig. II-9 Photo et dessin des contours de grains à partir de la photo.

BIBLIOGRAPHIE

1-D. VICHNICKI et V.S. STUBICAN

J. Amer. Ceram. Soc. **48** (1965) 292.

2-V.S. STUBICAN et S.P. RAY

J. Amer. Ceram. Soc. **60** (1977) 534.

3-V.S. STUBICAN, R.C. HINK et S.P. RAY

J. Amer. Ceram. Soc. **61** (1978) 17

4-M. RUHLE et A. H. HEUER

Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II, edited by
N.Claussen, M. Rühle and A. H. Heur (Amer. Ceram. Soc., Columbus, OH
1984) 14.

5-T. G. GUPTA, J.H. BECHTOLD, R.C. KUZNICK, L. H. CADOFF et B.R. ROSSING

J. Mater. Sci. **12** (1977) 2421.

6-A. H. HEUER

J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987) 689.

7-M. HAYAKAWA et M. OKA

Acta Metall. **37** (1989) 2229.

8-A. S. PEREIRA ET J. A. H. DA JORNADA

J. of Mater. Sci. Lett. **8** (1989) 1353.

9-H.G. SCOTT

J. Mater. Sci. **10** (1975) 1527.

10- J. CRAMPON

Thèse d' Etat, Univ. de Lille (France) (1983).

11- H. E. EXNER

Int. Metall. Rev. **17** (1972) 25.

CHAPITRE III- ETUDE THERMOMECHANIQUE.

Après avoir rappelé dans un premier temps les processus d'exploitation des courbes de déformation obtenues en vue de l'établissement d'une loi rhéologique d'écoulement, nous présenterons dans ce chapitre les résultats obtenus pour les deux variétés A et B étudiées.

I- EXPLOITATION DES COURBES DE DEFORMATION.

L'exploitation des courbes de déformation a pour but la détermination d'un certain nombre de paramètres dont la connaissance permettra de remonter en partie aux mécanismes gouvernant la déformation plastique.

La déformation plastique à haute température est un processus thermiquement activé. De manière générale dans les polycristaux de taille de grain moyenne d_g la vitesse de déformation stationnaire $\dot{\epsilon}$ obtenue à la température T sous l'action d'une contrainte σ s'écrit:

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d_g^p} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3-1)$$

où A est une constante qui va dépendre essentiellement de la structure du matériau, Q l'énergie d'activation du processus microscopique gouvernant la déformation et R la constante des gaz parfaits.

La détermination de Q et des paramètres n (exposant de contrainte) et p (exposant de la taille de grain) va donc être une des étapes essentielles qui va permettre de discerner le ou les mécanismes de déformation.

Nous allons donc présenter les procédures de détermination des paramètres utilisées dans le présent travail, après avoir rappelé la manière dont les déformation, vitesse de déformation et contrainte vraie sont déduites des courbes enregistrées en cours d'essai.

I-1. Détermination des grandeurs vraies.

I-1.1. Déformation.

Le taux de déformation vraie ε est calculé de la façon suivante

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \text{Ln} \frac{l}{l_0} = \text{Ln} \frac{l_0 + \Delta l}{l_0} = \text{Ln}(1 + \varepsilon_0) \quad (3-2)$$

avec l_0 hauteur initiale, l hauteur instantanée de l'éprouvette et ε_0 le taux de déformation nominale.

En essai à vitesse imposée la variation de hauteur est donnée par

$$\Delta l = v \Delta t \quad \text{ou} \quad \Delta l = \int_0^t v \, dt$$

si la vitesse v de la traverse est modifiée en cours d'essai. En fluage Δl est mesurée directement sur l'enregistrement de la variation de hauteur de l'éprouvette en fonction du temps.

L'écart entre déformation vraie ε et déformation nominale ε_0 devient sensible quand cette dernière atteint quelques pourcent et va ensuite en s'amplifiant. Cette correction s'avère donc nécessaire dans notre cas.

I-1.2. Vitesse de déformation.

Pour les essais à vitesse de déformation constante, la machine que nous avons utilisée ne permet d'obtenir que des valeurs discrètes de vitesse de traverse. Pour cette raison, la valeur de vitesse que nous donnons est celle à l'instant $t=0$ ou vitesse de déformation nominale $\dot{\varepsilon}_0 = v/l_0$. La vitesse vraie de déformation varie en cours d'essai et peut être calculée selon:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{v}{l_t} = \frac{v}{l_0 + \Delta l} = \frac{v}{l_0} \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} = \frac{v}{l_0} \frac{1}{1 + \varepsilon_0} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{1 + \varepsilon_0} \quad (3-3)$$

En ce qui concerne les essais de fluage, elle est directement mesurée sur la courbe $\varepsilon(t)$.

I-1.3 Contrainte.

La contrainte vraie est le rapport de la force F appliquée sur l'éprouvette à sa section instantanée S soit $\sigma = F/S$.

La section instantanée a été estimée en supposant que le volume V de l'éprouvette reste constant soit: $V = S l = S_0 l_0$ où S_0 est la section initiale, et que sa forme reste parallélépipédique, deux conditions qui se sont trouvées à peu près satisfaites lors de nos essais. On a alors:

$$S = S_0 \frac{l_0}{l} = S_0 \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} = \frac{S_0}{1 + \varepsilon_0} \quad \text{soit} \quad \sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon_0) = \sigma_0 (1 + \varepsilon_0) \quad (3-4)$$

où σ_0 est la contrainte nominale. Cette relation permet de calculer à partir de la force enregistrée en essai à vitesse imposée la contrainte vraie et de maintenir une contrainte constante au cours des essais de fluage selon $F = F_0/(1 + \varepsilon_0)$ où F_0 est la force appliquée en début d'essai.

I-2. Détermination des paramètres thermomécaniques.

I-2.1. Exposant de contrainte

A partir de l'équation (3-1) on voit que dans la mesure où les termes A , d_g la taille de grain et Q l'énergie d'activation ne dépendent pas de la contrainte appliquée à une température donnée, n peut être écrit comme:

$$n = \left(\frac{\delta \ln \dot{\varepsilon}}{\delta \ln \sigma} \right)_T \quad (3-5)$$

Cette valeur de n peut être obtenue de manière "conventionnelle" en portant dans un diagramme en échelles logarithmiques la vitesse $\dot{\epsilon}$ en fonction de la contrainte locale, la pente de la courbe donnant directement n . Nous avons pour notre part utilisé deux méthodes. La première est la méthode dite des sauts de contraintes en fluage ou des sauts de vitesses de déformation en essai à vitesse de traverse imposée. Une variation de traverse $\Delta\sigma$ entraîne une variation de vitesse de déformation $\Delta\dot{\epsilon}$ et vice versa; n est calculé par:

$$n = \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \ln \sigma} \right)_T \quad (3-6)$$

Cette technique présente l'avantage de travailler à structure constante.

La seconde méthode que nous avons utilisée est celle de relaxation de contrainte. Dans cet essai, la traverse mobile de l'appareil de déformation est arrêtée. L'énergie élastique emmagasinée dans l'ensemble montage + échantillon sert alors à déformer plastiquement ce dernier sous une contrainte constamment décroissante. La variation de hauteur totale Δl_t du montage et de l'échantillon est la somme de la variation élastique Δl_e de hauteur de l'ensemble montage + éprouvette et de la variation plastique Δl_p de hauteur de l'éprouvette soit: $\Delta l_t = \Delta l_e + \Delta l_p$. Quand la traverse mobile est arrêtée $\dot{\Delta l}_t = 0$ ou encore $\dot{\Delta l}_p = -\dot{\Delta l}_e$. L'élongation élastique Δl_e peut être reliée à la force exercée sur l'éprouvette par l'intermédiaire de la raideur M de l'ensemble montage+ éprouvette:

$$\Delta l_e = F/M \quad (3-7).$$

L'équation précédente peut s'écrire $\dot{\Delta l}_e = \dot{F}/M$. La vitesse de déformation plastique de l'échantillon peut ainsi aisément se déduire de la vitesse de décroissance de la force appliquée par la traverse:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\Delta l}_p/l = -\dot{F}/Ml \quad (3-8)$$

en fonction de cette même force F c'est-à-dire finalement de $\sigma = F/S_0(1+\epsilon_0)$. Nous avons déterminé M à partir de la courbe $F(x)$ (où F est la force appliquée et x le déplacement de la traverse mobile) que l'on obtient en comprimant à vitesse constante donnée les pistons inférieur et supérieur l'un contre l'autre (sans éprouvette) pendant un temps donné. La pente de la droite $F(x)$ vaut M . Pour notre montage on a déterminé une valeur de la raideur M égale à $6,1 \text{ N}/\mu\text{m}$.

Cette méthode présente l'avantage de pouvoir faire une mesure de n pour une déformation donnée en explorant une gamme de contraintes relativement importante.

I-2.2. Energie d'activation Q .

Le principe de détermination de l'énergie d'activation est analogue à celui de l'exposant de contrainte. Si l'on admet l'invariance des paramètres structuraux A et d_g , Q peut être obtenue conventionnellement en portant pour une contrainte donnée le logarithme de la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ en fonction de l'inverse de la température. La pente de la courbe obtenue est égale au signe près à Q/R . C'est la technique des sauts de température qui a été présentement utilisée.

On impose une variation de température ΔT et on mesure les variations de vitesse de déformation $\Delta \dot{\epsilon}$ ou de contrainte $\Delta \sigma$ correspondantes.

En essai de fluage l'énergie d'activation est obtenue simplement par:

$$Q = -R \left(\frac{\Delta \ln \dot{\epsilon}}{\Delta \ln \sigma} \right)_{\sigma, A} \quad (3-9)$$

En essai à vitesse imposée la procédure est un peu plus compliquée. A partir de l'équation (3-1) on voit que l'on peut obtenir Q/n en procédant à vitesse imposée constante soit:

$$\frac{Q}{n} = R \left(\frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta (1/T)} \right)_{\dot{\epsilon}, A} \quad (3-10)$$

La détermination de Q par cette méthode nécessite donc la mesure préalable de l'exposant de contrainte n et augmente ainsi l'erreur expérimentale sur l'énergie d'activation.

On peut en partant de l'équation ci-dessus également obtenir Q/n en portant $\text{Log} \sigma$ en fonction de $1/T$. Ces deux méthodes ont été utilisées dans le cas des essais à vitesse imposée constante.

II- ETUDE MECANIQUE DES DEUX VARIETES DE ZIRCONE.

II-1 Déformation de la Zircone A.

Des essais de déformation à vitesse imposée ont été effectués à des vitesses de traverse mobile comprises entre 2 et 50 $\mu\text{m}/\text{mn}$, correspondant à des vitesses de déformation initiales de nos éprouvettes comprises entre $0,5 \cdot 10^{-5}$ et $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ dans un domaine de température s'étendant de 1200° à 1330°C .

II-1.1. Analyse des courbes de déformation.

Des courbes contrainte-déformation ($\sigma-\varepsilon$) pour une vitesse imposée initiale $\dot{\varepsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ sont présentées dans la figure III-1 pour plusieurs températures. Hormis l'essai à 1223°C où la contrainte décroît continuellement après une valeur maximum vers 8% de déformation, toutes les autres courbes ont une allure similaire. Après un stade s'étendant sur environ 15 à 20% au cours duquel la contrainte passe par une valeur maximum puis diminue, stade de moins en moins visible au fur et à mesure que la température augmente, la contrainte croît ensuite pendant tout le reste de l'essai. Le durcissement apparent qui en résulte est d'autant plus important que la vitesse initiale imposée est grande et s'observe bien sur la figure III-2 dans laquelle des courbes $\sigma-\varepsilon$ obtenues à 1297 et 1327°C ont été tracées pour différentes valeurs de la vitesse initiale.

Ce durcissement apparent résulte non pas comme nous allons le voir plus loin d'un phénomène de croissance granulaire, comme dans certains matériaux, mais simplement d'une augmentation de vitesse de déformation vraie avec la déformation (la hauteur de l'éprouvette diminuant avec celle-ci). Ceci peut être analysé d'une manière simple à partir d'une relation analogue à l'équation (3-1) : $\dot{\varepsilon} = A \sigma^n$. En inversant cette relation cela donne $\sigma = (\dot{\varepsilon}/A)^{1/n}$. Si on note σ_0 la contrainte correspondant à la vitesse $\dot{\varepsilon}_0$ on peut alors obtenir une relation liant la contrainte instantanée σ à la contrainte initiale σ_0 et à la déformation de l'éprouvette en se rappelant que $\dot{\varepsilon} = \dot{\varepsilon}_0 / (1 + \varepsilon_0)$: $\sigma/\sigma_0 = (\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0)^{1/n} = (1 + \varepsilon_0)^{-1/n}$.

Cette relation a été portée graphiquement sur la figure (III-3) où la contrainte σ_0 a été approximée en prolongeant jusqu'à $\varepsilon = 0$ le régime de durcissement apparent pour les différentes conditions de déformation. On remarque qu'il existe un très bon accord entre les courbes théoriques et expérimentales. La valeur de n utilisée est celle présentée dans le paragraphe suivant soit $n = 1,1$ pour cette variété de zircone.

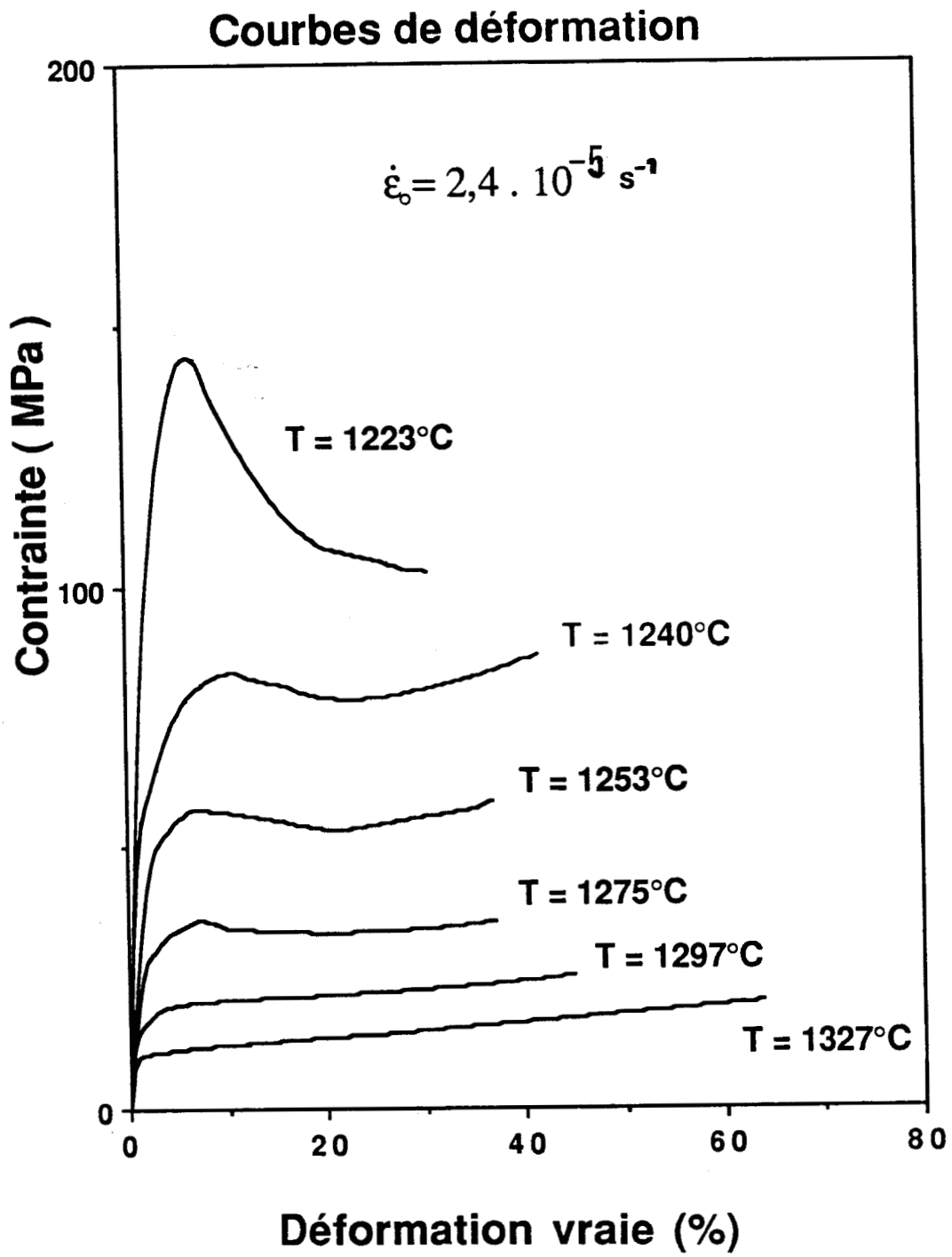


Fig. III-1. Courbes de déformation à vitesse imposée $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

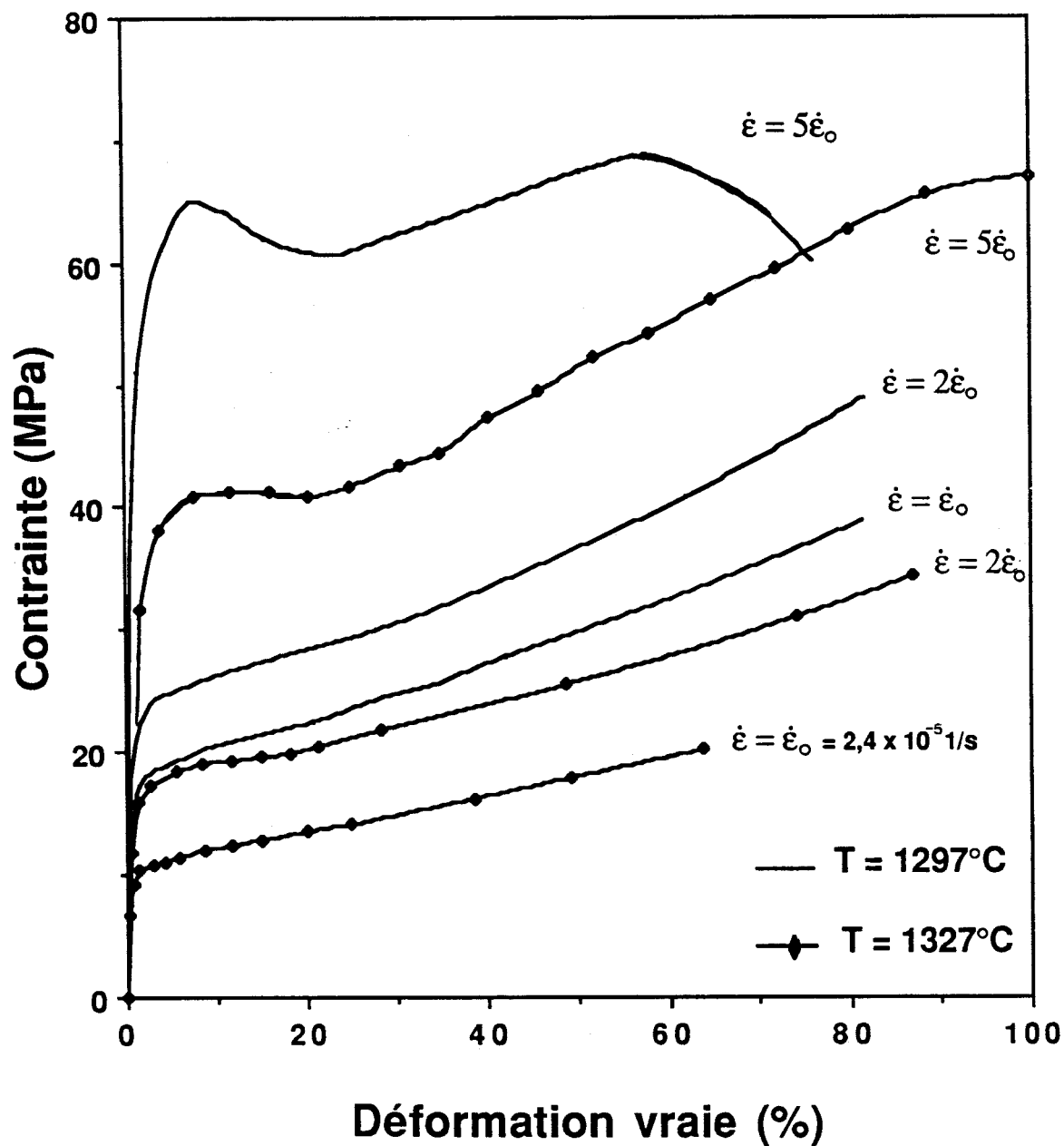


Fig. III-2. Influence de la vitesse de déformation initiale.

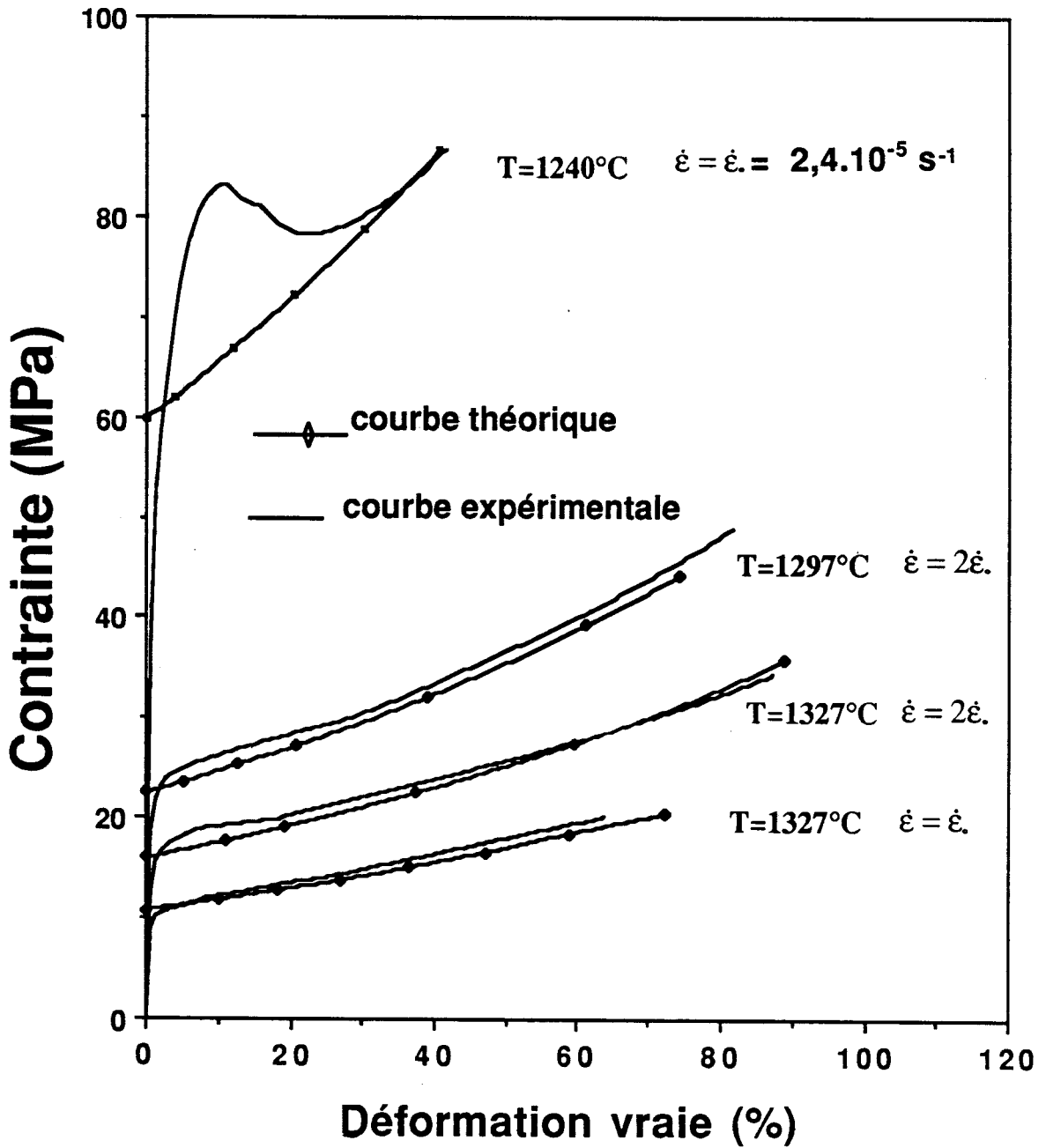


Fig. III-3. Comparaison entre courbes de déformation expérimentales et courbes de déformation théoriques issues de l'équation $\dot{\epsilon} = A \sigma^n$. Le durcissement résulte de la variation de longueur de l'éprouvette durant les essais.

II-1.2. Analyses thermomécaniques.

II-1.2.1 Exposant de contrainte.

La méthode de changement instantané de vitesse a été utilisée ici pour la détermination de l'exposant de contrainte. La figure III-4 illustre l'évolution de la contrainte avec la déformation lors de changements de vitesses de traverse mobile de 5 à 10 $\mu\text{m}/\text{mn}$ puis de 10 à 5 $\mu\text{m}/\text{mn}$ pour des essais réalisés à plusieurs températures. Les valeurs des vitesses de déformation et des contraintes résultantes sont rassemblées dans le tableau III-A pour toutes les températures expérimentales.

D'une manière générale on n'observe aucune dépendance marquée de n avec la température ou la contrainte. Les différentes valeurs sont en majorité proches de l'unité et une valeur moyenne de n égale à $1,1 \pm 0,1$ est obtenue pour les domaines de températures de 1200 à 1330°C et de contraintes de 9 à 145 MPa.

II-1.2.2. Energie d'activation.

L'énergie d'activation a été déterminée à partir des résultats d'essais de sauts de température effectués au cours d'essai à vitesse imposée constante sur un même échantillon et par essais réalisés sur des échantillons différents à diverses températures pour une même vitesse de déformation initiale de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Nous avons pour cette dernière méthode porté dans la figure III-5 les contraintes obtenues pour une même déformation en fonction de l'inverse de la température. L'analyse thermomécanique impose que l'on compare des vitesses de déformation identiques donc des déformations identiques qui compte tenu de l'analyse faite au paragraphe I-1.1 devraient correspondre à des structures similaires. On a choisi un taux de déformation de 30%. La pente moyenne de la droite de la figure III-5 équivaut à une énergie $Q/n = 518 \text{ kJ / mole}$ correspondant à une énergie d'activation de la déformation égale à:

$Q = 570 \pm 50 \text{ kJ / mole}$ en considérant la valeur de l'exposant de contrainte n obtenue précédemment.

L'énergie d'activation obtenue par saut de température est du même ordre de grandeur que celle obtenue conventionnellement.

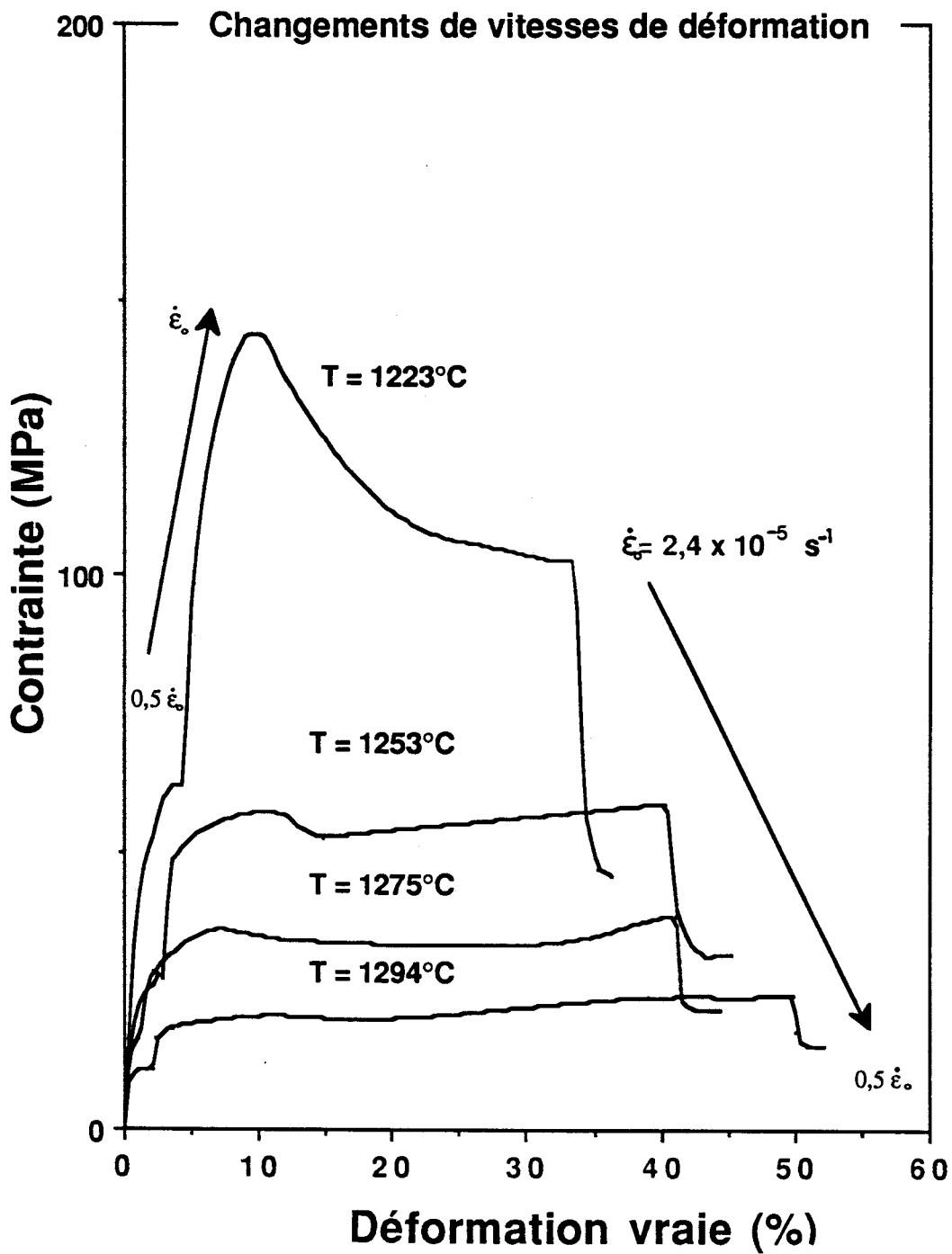


Fig. III-4. Changements de vitesses de déformation.

Température d'essai T(°C)	Vitesses de traverse v1 à v2(μ m/mn)	vitesses réelles lors des changements (X 10 ⁵ s)	Contraintes correspondantes (MPa)	Exposant de contrainte n
1200	2-5	0,53-1,33	41-95	1,09
1223	10-5	2,47-1,23	144 - 62	0,82
1223	5-10	1,65-3,29	45,5 - 99	0,9
1253	10-5	2,75-1,38	55 - 27,5	1
1253	5-10	2,22-4,43	31,5 - 58	1,14
1275	10-5	2,37-1,19	35 - 17	0,96
1275	5-10	1,77-3,53	21,5 - 38	1,21
1294	10-5	2,68-1,34	20 - 11	1,16
1294	5-10	1,89-3,78	15,1 - 24,3	1,45
1297	50 - 5	35,7-3,57	64,5 - 9,7	1,22
1297	20 - 5	10,2-16,5	49 - 15,7	1,22
1327	20-50	6,6-16,5	21,8-43,4	1,33

Tableau III-А. Valeurs des vitesses et contraintes lors des changements instantanés de vitesse de traverse. Variété А

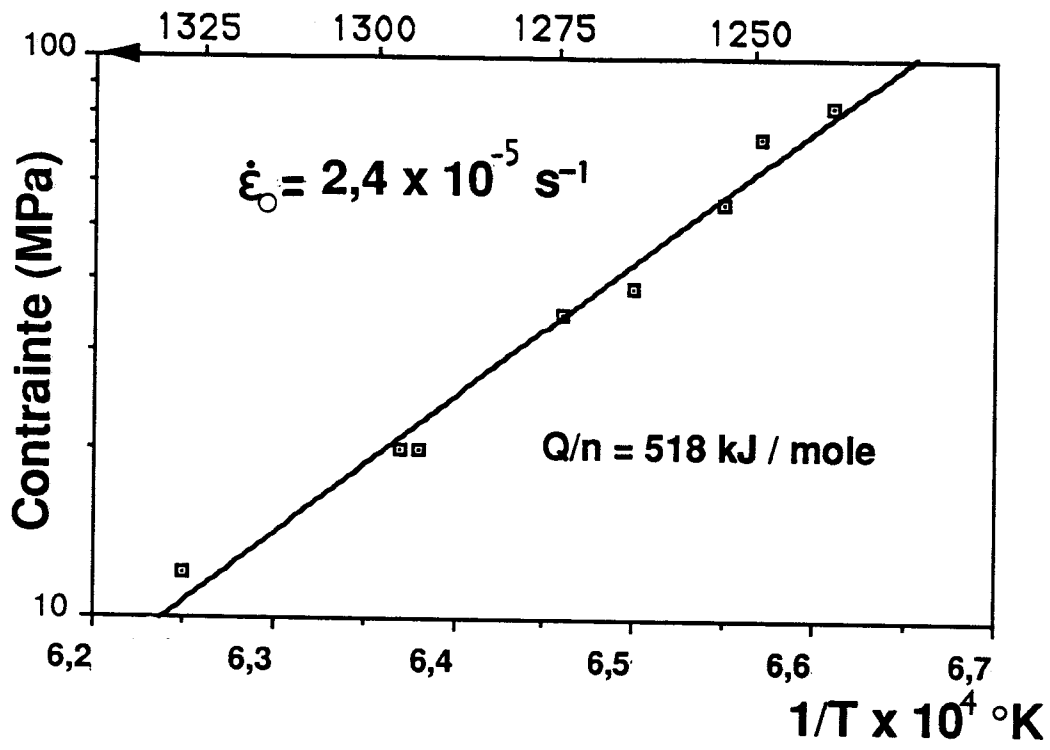


Fig. III-5. Energie d'activation.

II-2. Déformation de la Zircone B.

Les études effectuées sur ce matériau ont été beaucoup plus étendues que pour le matériau A . Outre des essais de déformation à vitesse imposée entre $0,5 \cdot 10^{-5}$ et $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ dans un domaine de températures allant de 1200 à 1350°C, nous avons également mené des essais de fluage en compression.

II-2.1. Déformation à vitesse imposée.

II-2.1.1. Analyse des courbes de déformation.

Des courbes de déformation $\sigma-\varepsilon$ pour une vitesse de déformation initiale $\dot{\varepsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ et différentes températures sont présentées sur la figure III-6. Sur la figure III-7 nous montrons l'influence de la température et de la vitesse de déformation sur la contrainte.

Toutes ces courbes ont une allure générale semblable à celle du matériau A pour des conditions de déformation similaires. Le durcissement apparent de ces courbes a été analysé en considérant comme précédemment la variation avec la déformation de la vitesse imposée et en utilisant une valeur de l'exposant n , établie dans la suite, égale à 1,6. On peut constater qu'ici aussi l'accord entre courbes théoriques et expérimentales (figure III-8) est satisfaisant et permet donc de rendre compte du durcissement apparent sans faire intervenir aucune évolution structurale.

II-2.1.2. Analyse thermomécanique.

II-2.1.2.1. Influence de la contrainte.

Deux techniques ont été utilisées pour ce matériau pour déterminer l'exposant de contrainte: celle des sauts de vitesse et la méthode de relaxation de contrainte.

a) Changements de vitesse de déformation.

Les courbes de la figure III-9 illustrent l'influence du changement instantané de vitesse de déformation sur la contrainte pour des essais menés à plusieurs températures. Après chaque modification de la vitesse on peut noter qu'un stade quasi stationnaire de contrainte est très rapidement obtenu.

Les valeurs de l'exposant de contrainte obtenues à partir de ces sauts de vitesse

sont rassemblées dans le tableau III-B. Une valeur moyenne de l'exposant de $1,6 \pm 0,1$ est ainsi obtenue dans un large domaine de température.

b) Technique de relaxation de contrainte.

Quatre essais de relaxation de contrainte ont été effectués: deux à 1229°C et deux autres à 1306°C. Dans la figure III-10 sont reportés les spectres $\dot{\epsilon}(\sigma)$ obtenus pour ces relaxations ainsi que les valeurs de couples $(\dot{\epsilon}, \sigma)$ de début de relaxation. On note qu'à 1306°C les deux spectres se superposent grossièrement bien que les taux de déformation auxquels ils ont été obtenus 58% et 95% soient très différents montrant ainsi que le mécanisme de déformation est le même durant tout l'essai. Pour ce qui concerne l'essai à 1229°C il existe un écart entre les deux spectres dû au fait que ceux-ci ont été faits dans une partie de la courbe où la contrainte décroît. Ceci ne semble toutefois pas affecter la valeur des pentes des droites obtenues.

Les différentes valeurs de l'exposant de contrainte sont rassemblées dans le tableau III-C.

T(°C)	n
1229	1,72
1229	1,51
1306	1,63
1306	1,51

Tableau III-C. Valeurs de n obtenues par relaxation de contrainte.

La valeur moyenne de 1,59 est en parfait accord avec la valeur précédente et nous utiliserons comme valeur de n $1,6 \pm 0,1$. Là encore il ne semble pas que l'on puisse observer une quelconque dépendance de n avec la contrainte ou la température dans un domaine de contrainte de 15-150 MPa correspondant aux vitesses de déformation imposées au cours de nos essais.

II-2.1.2.2. Influence de la température: énergie d'activation.

Sur la figure III-11 ont été portées les contraintes des "pseudo plateaux" pour un taux de déformation de 30% et une vitesse initiale $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ en fonction de

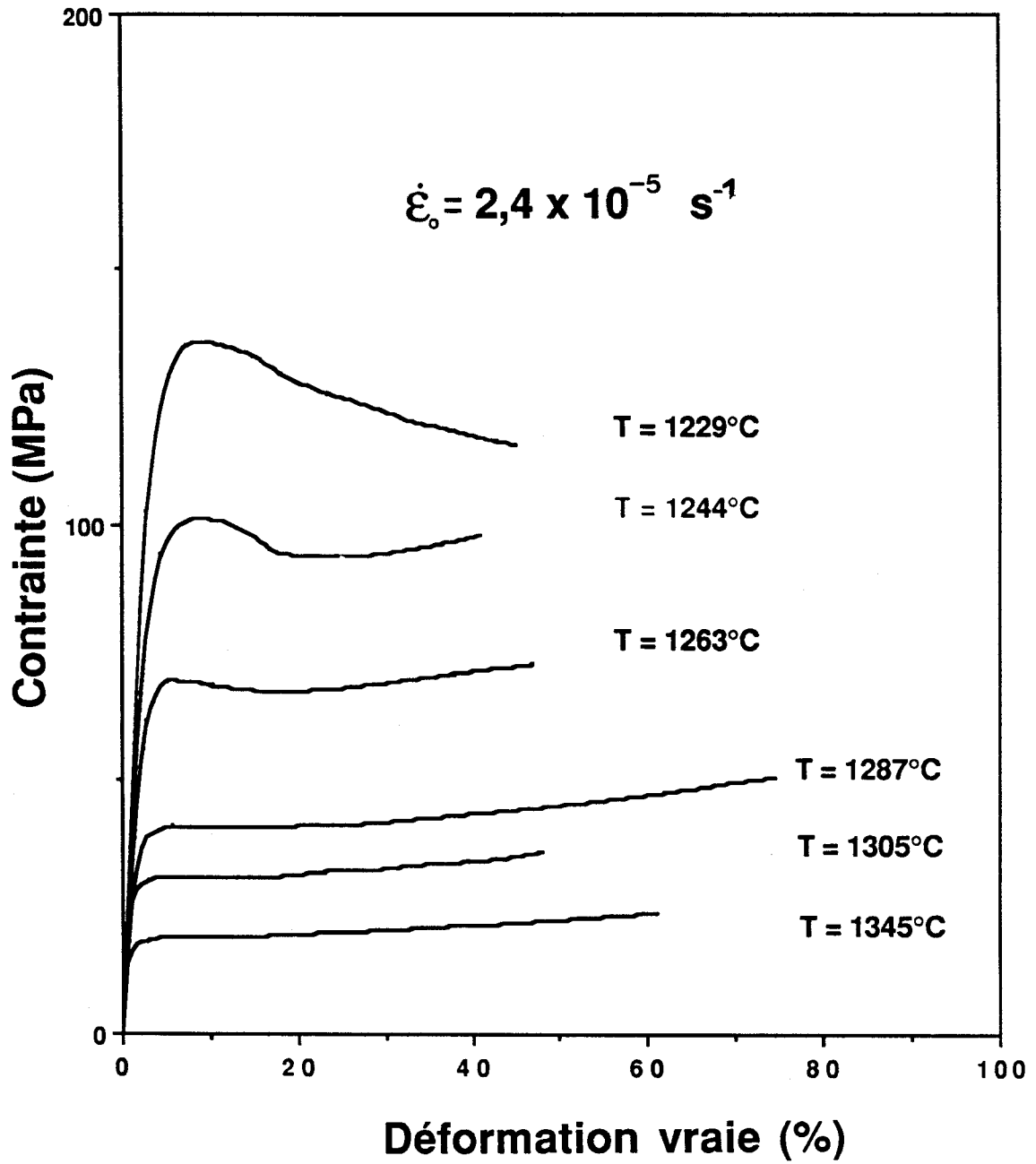


Fig. III-6. Courbes de déformation

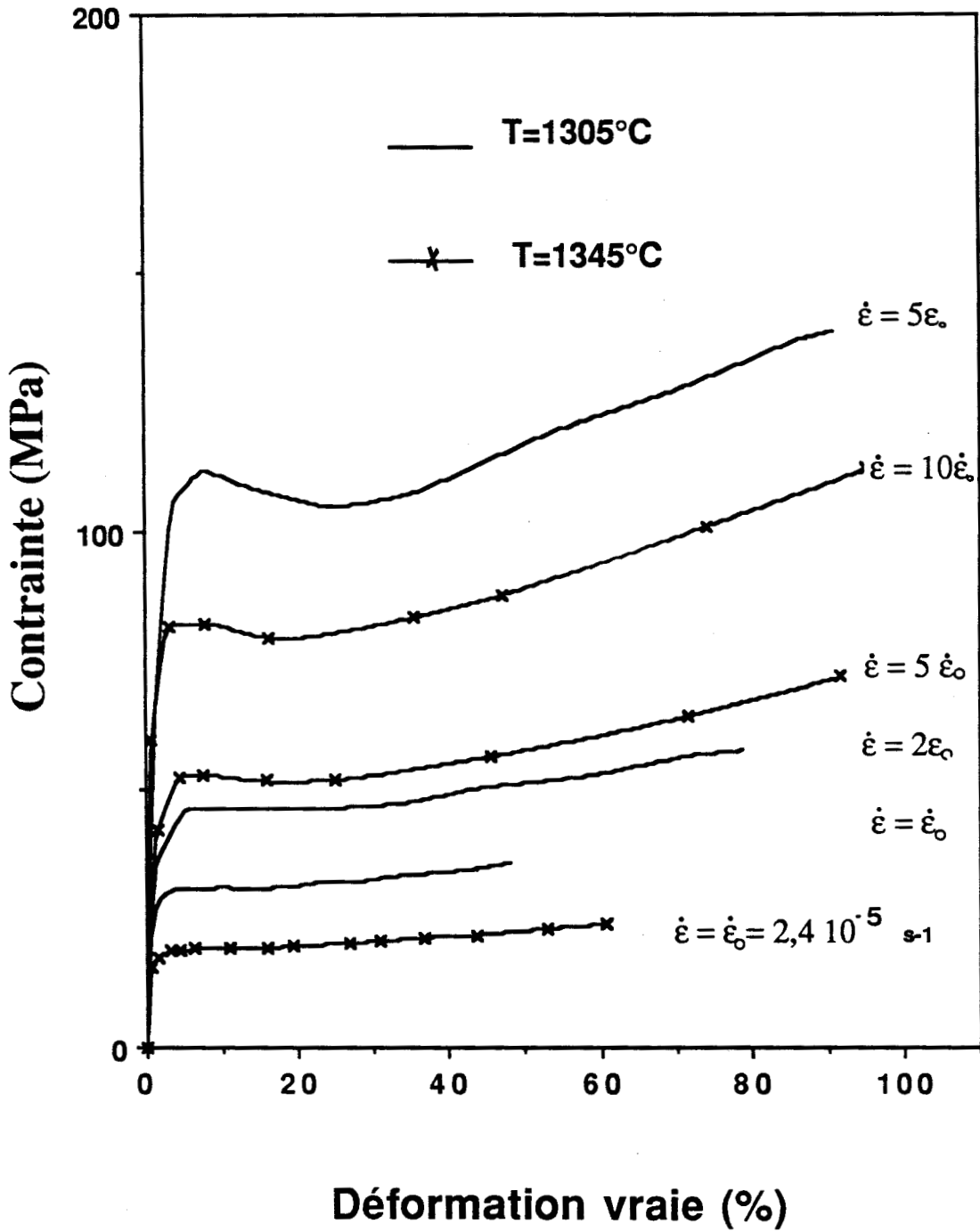


Fig. III-7. Influence de la vitesse de déformation et de la température.

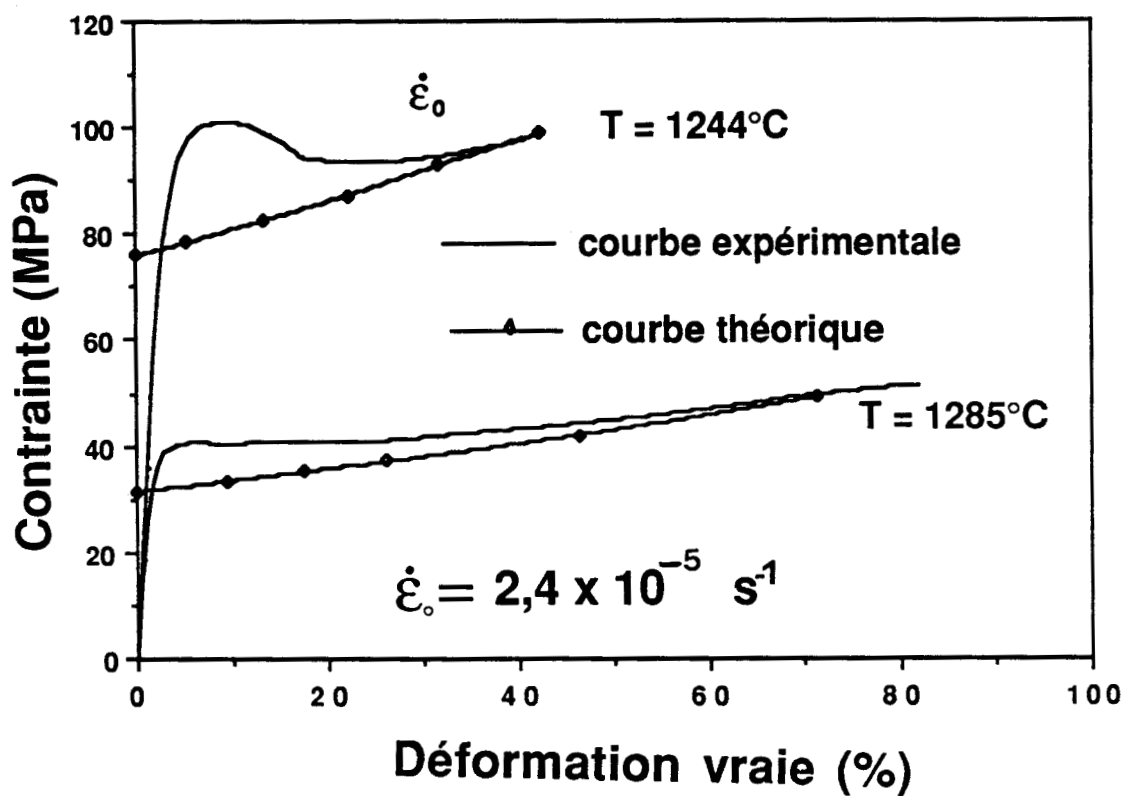
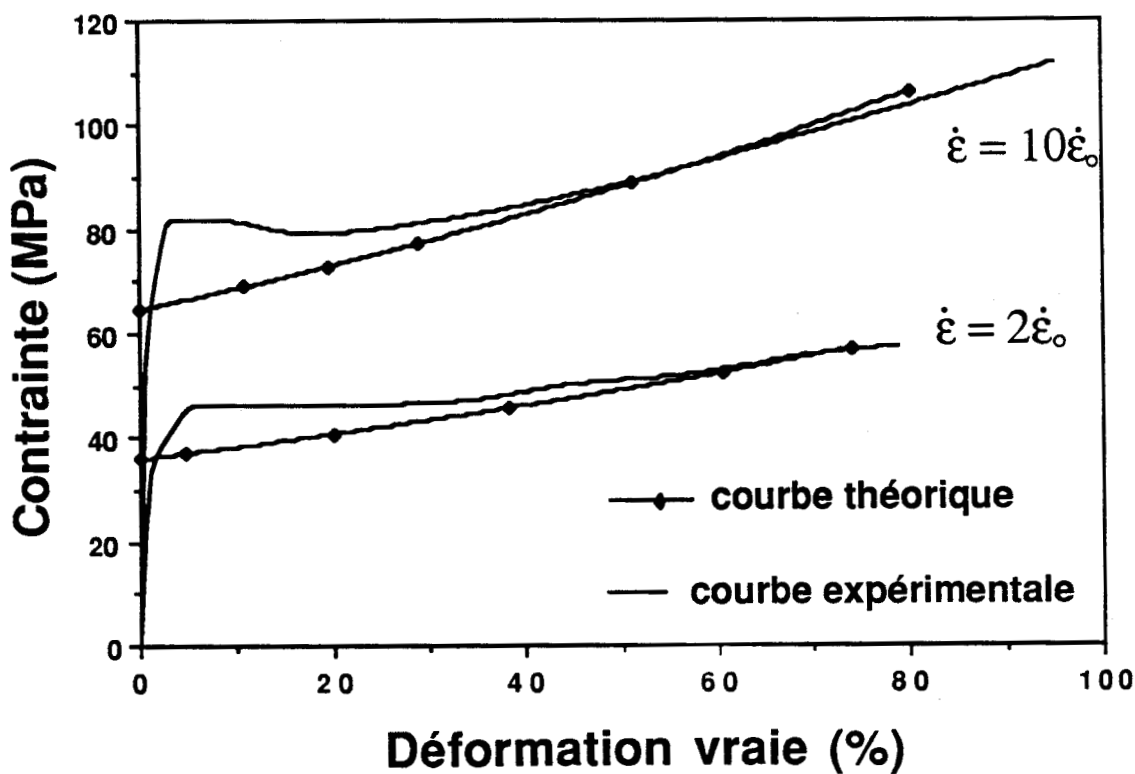


Fig. III-8. Courbes montrant le durcissement résultant de la variation de la vitesse de déformation.

$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

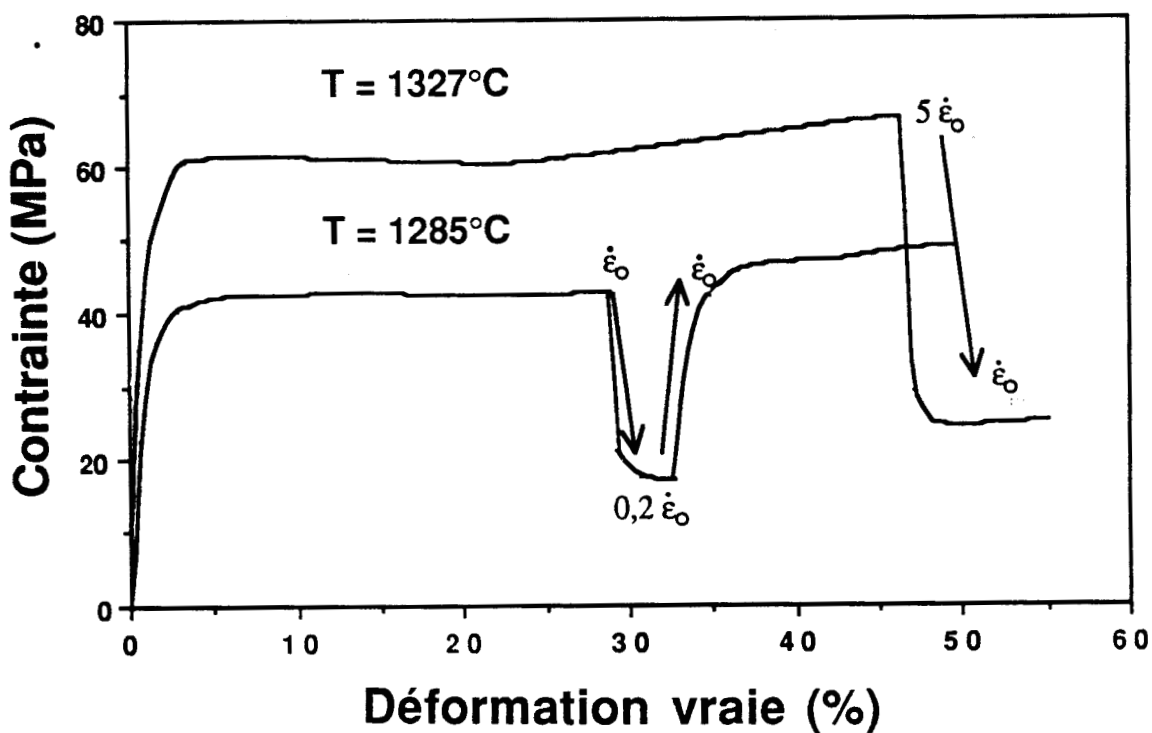
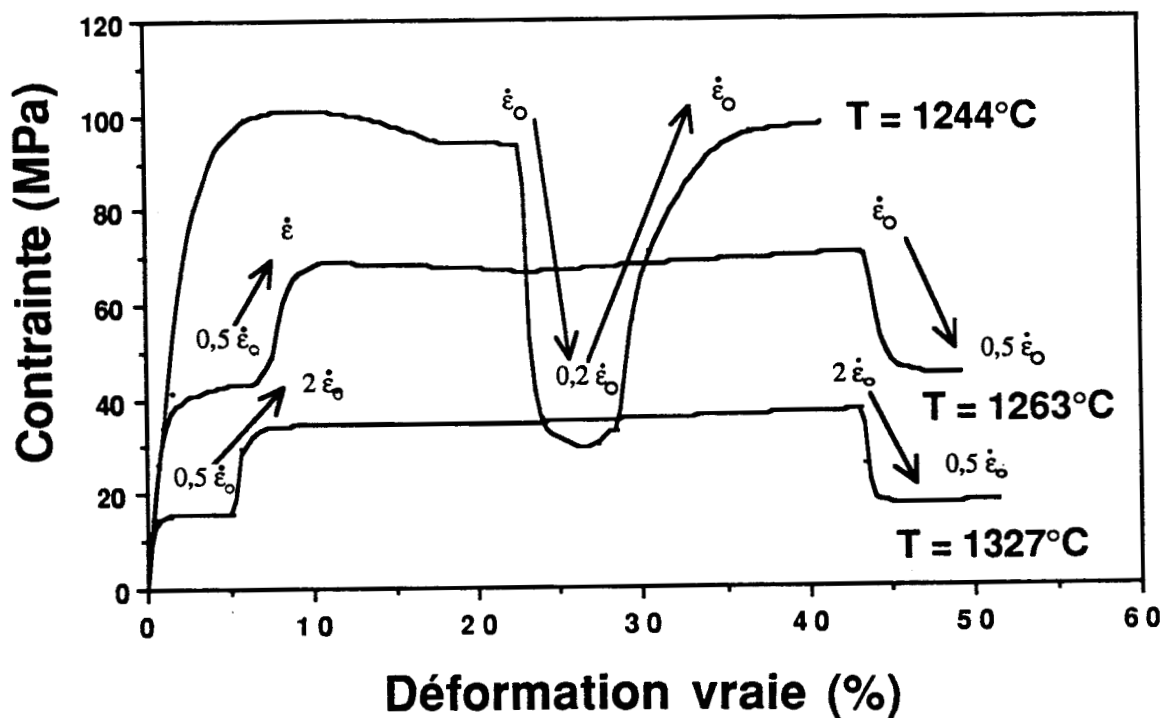


Fig. III-9. Changements de vitesses d'essais.

$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Température d'essai T(°C)	vitesse de traverse v1 à v2($\mu\text{m}/\text{mn}$)	vitesse réelles lors des changmt ($\times 10^5$ s)	Contraintes correspondantes (MPa)	Exposant de contrainte n
1244	10-2	3,05-0,61	93,9-33,2	1,55
1244	2- 10	0,65-3,23	33,2 - 97,4	1,49
1263	5 - 10	1,31-2,62	43,3 - 68,4	1,52
1263	10-5	3,78-1,89	70,6 - 45,1	1,54
1285	10-2	3,10-0,62	42,9 - 17,5	1,79
1285	2-10	0,64-3,21	17,2-46,9	1,59
1327	50-10	19,02-3,81	66,7 - 25,2	1,65
1327	5-20	1,20-4,8	15,8 - 37,4	1,61
1327	20-5	7,04-1,76	37,4 - 17,4	1,81

Tableau III-B. Valeurs des vitesses et contraintes lors des changements instantanés de vitesse de traverse. Variété B.

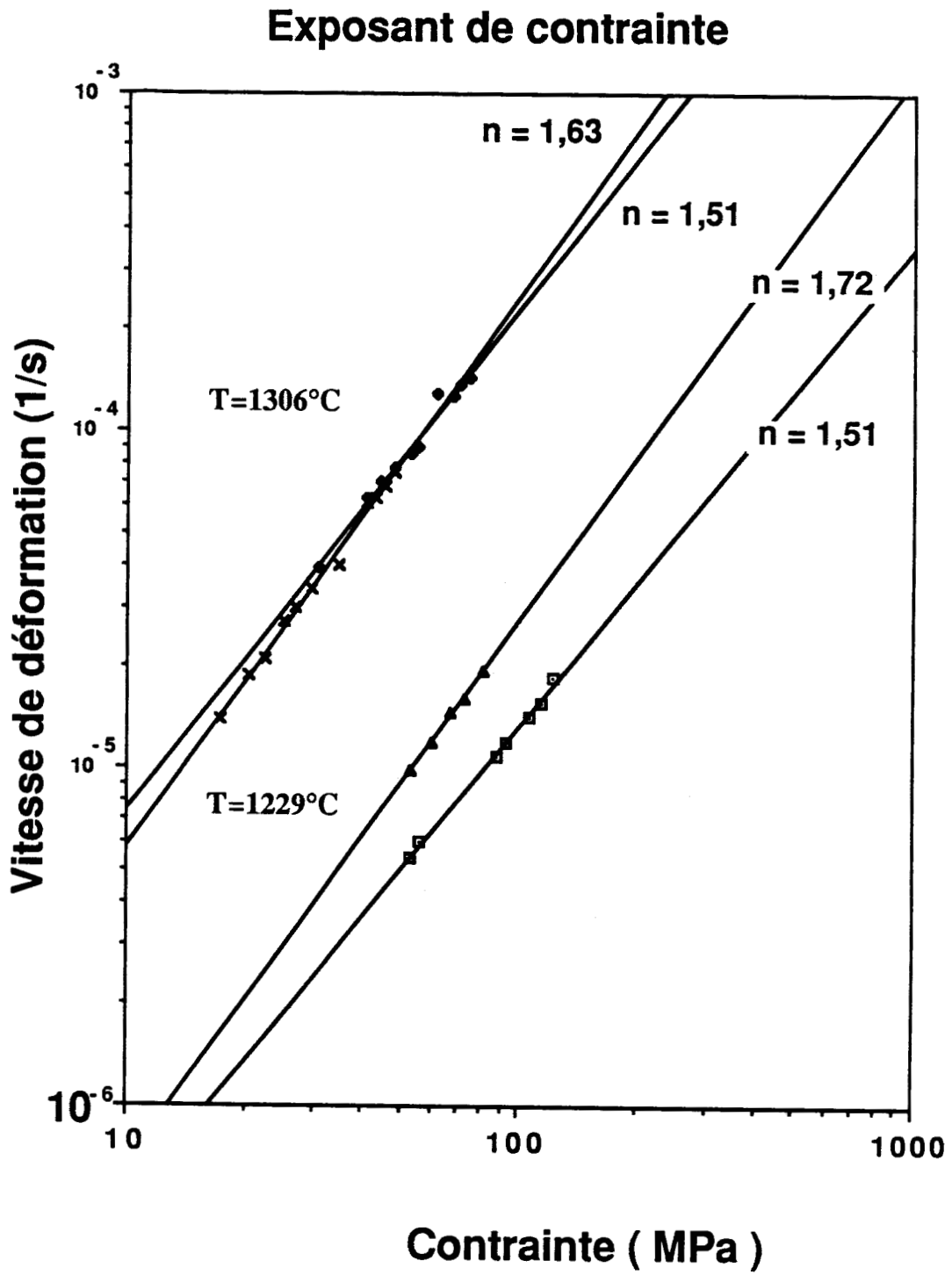


Fig. III-10. Détermination de n à partir des essais de relaxation de contrainte.

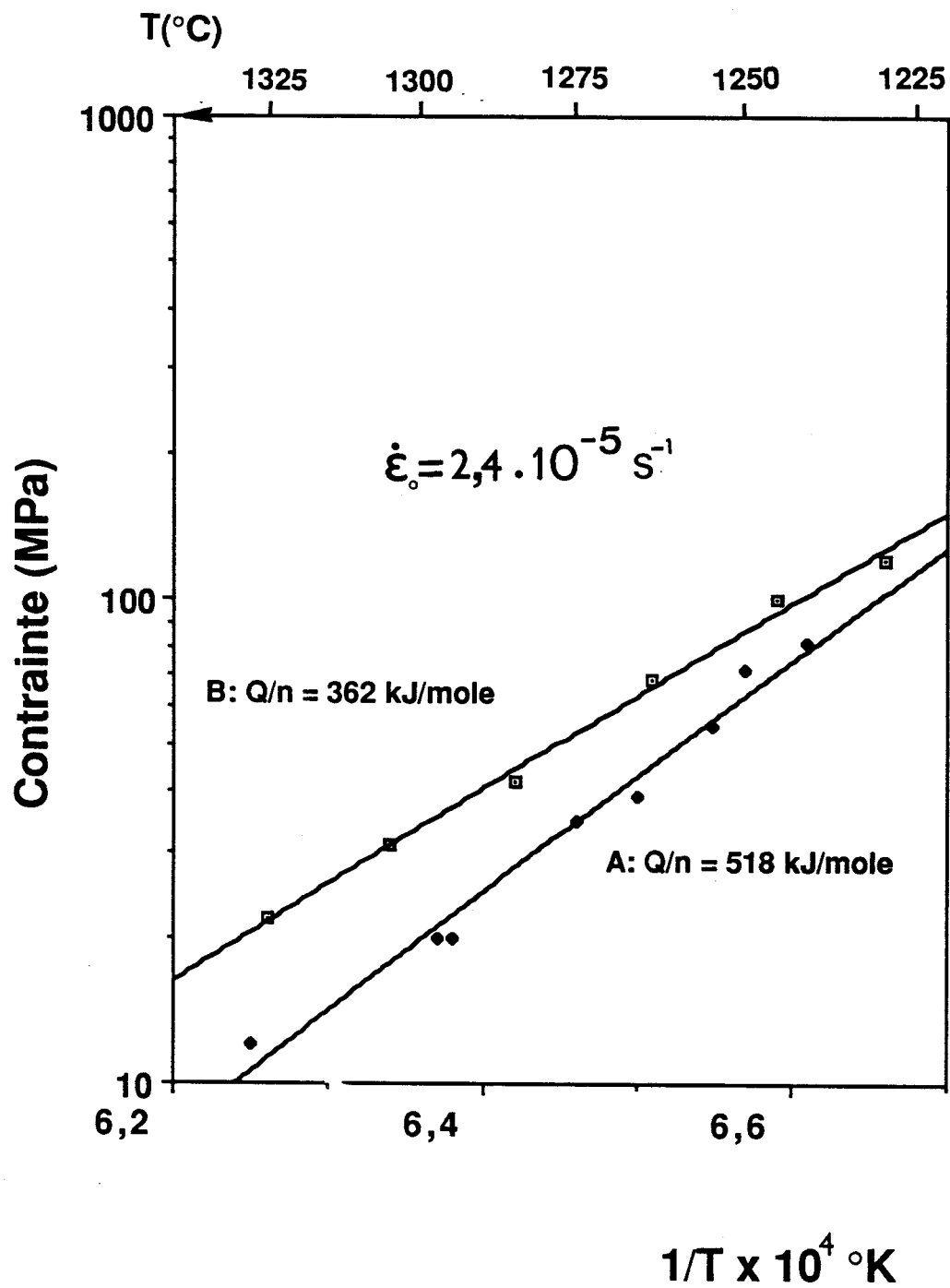


Fig. III-11. Energie d'activation.

l'inverse de la température. L'ensemble des points s'aligne sur une droite dont la pente Q/n vaut 362kJ/mole ce qui correspond à une énergie d'activation:

$$Q = 580 \pm 35 \text{ kJ / mole}$$

valeur comparable à celle de la variété A.

II-2.2. Essais de fluage.

Si les expériences de déformation à contrainte constante ont confirmé les résultats obtenus lors des essais à vitesse imposée, elles ont en outre permis d'obtenir des renseignements complémentaires dans la mesure où des vitesses de déformation très lentes (jusque 10^{-7}s^{-1}) ont pu être atteintes.

L'hypothèse de l'existence éventuelle d'une contrainte de seuil a pu être testée.

Après avoir décrit les courbes de fluage, les paramètres qui s'en déduisent (n l'exposant de contrainte et Q l'énergie d'activation) sont présentées.

II-2.2.1 Courbes de fluage.

Les essais de fluage ont été effectués dans un domaine de température compris entre 1250 et 1325°C sous des contraintes allant de 2,5 à 30 MPa. Le réseau de courbes de la figure III-12 pour des essais réalisés à 1300°C montre que pour des contraintes élevées (15 à 30 MPa), le fluage primaire est quasi-inexistant et que le fluage secondaire ou permanent s'installe dès le début de l'essai et demeure tout au long de celui-ci; par contre aux contraintes plus faibles (comme l'illustre l'essai à 7,5 MPa), on observe un stade primaire au tout début de l'essai qui dure une vingtaine de minutes environ.

La vitesse de déformation est calculée en évaluant la pente des courbes $\epsilon(t)$ durant le régime stationnaire. Sur la figure III-13 l'effet de la température sur la vitesse de fluage est présenté pour une contrainte de 30 MPa.

II-2.2.2. Exposant de contrainte.

La sensibilité de la vitesse de fluage permanent à la contrainte, n , a été déterminée en portant pour des essais effectués à 1300°C (figure III-14), $\dot{\epsilon}$ en fonction de σ (figure III-15), dans un diagramme en échelles logarithmiques. Dans l'intervalle de contraintes 10 à 30 MPa, on obtient un exposant n de 1,7 voisin de celui

déterminé lors des essais à vitesse imposée pour des contraintes similaires. Par contre aux plus faibles contraintes (inférieures à 10 MPa) n augmente et vaut 2,5 à 1300°C.

Des essais effectués à 1275°C par sauts de contrainte dans l'intervalle 5-10 MPa ont conduit à une valeur de n de 2,2 proche de la précédente.

Ces essais semblent mettre en évidence deux domaines de déformation nécessitant des mécanismes différents. Ces résultats vont être confirmés ainsi que nous allons le voir maintenant, par l'évaluation des énergies d'activation.

Par contre malgré les faibles contraintes utilisées nous n'avons pu mettre en évidence une contrainte de seuil qui aurait été caractérisée alors par une augmentation continue de l'exposant de contrainte au fur et à mesure que la contrainte diminuait (1).

II-2.2.3. Energie d'activation.

La détermination de l'énergie d'activation a été faite dans les deux domaines de contraintes ci-dessus. Des essais conventionnels et par sauts de température (figure III-16 a et b) ont été réalisés. Les résultats $\dot{\epsilon}(T)$ sont suffisamment reproductibles pour que le dépouillement soit fait en portant $\ln \dot{\epsilon}$ en fonction de $1/T$ pour différentes contraintes. Les points expérimentaux sont reportés sur la figure III-17 pour trois contraintes de 30,10 et 7,5 MPa.

Une valeur de 550 kJ/mole est obtenue pour la contrainte de 30 MPa en assez bon accord avec la valeur de 580kJ/mole déterminée lors des essais à vitesse imposée.

Par contre pour les deux contraintes de 7,5 et 10 MPa l'énergie d'activation vaut 640 kJ/mole, donc une valeur plus élevée que la précédente valeur.

La détermination des énergies d'activation confirme l'existence de deux domaines de déformation et donc de deux mécanismes d'accommodation différents selon la valeur de la contrainte appliquée.

Ces observations confirment au moins qualitativement les récents résultats obtenus par NAUER et CARRY (2). Elles seront discutées plus en détail dans la suite de ce travail.

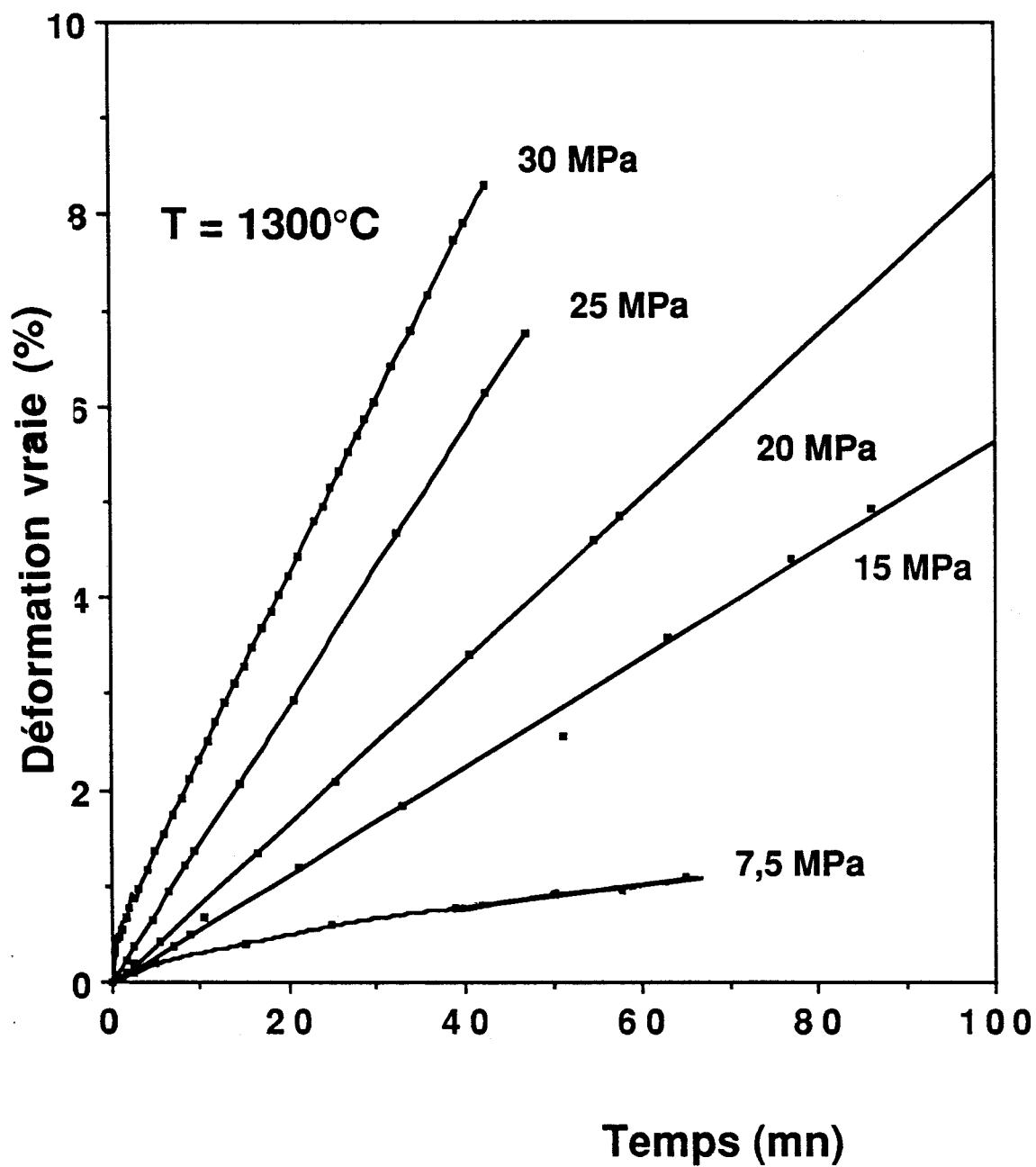


Fig. III-12 Courbes de fluage. $\epsilon(t)$.

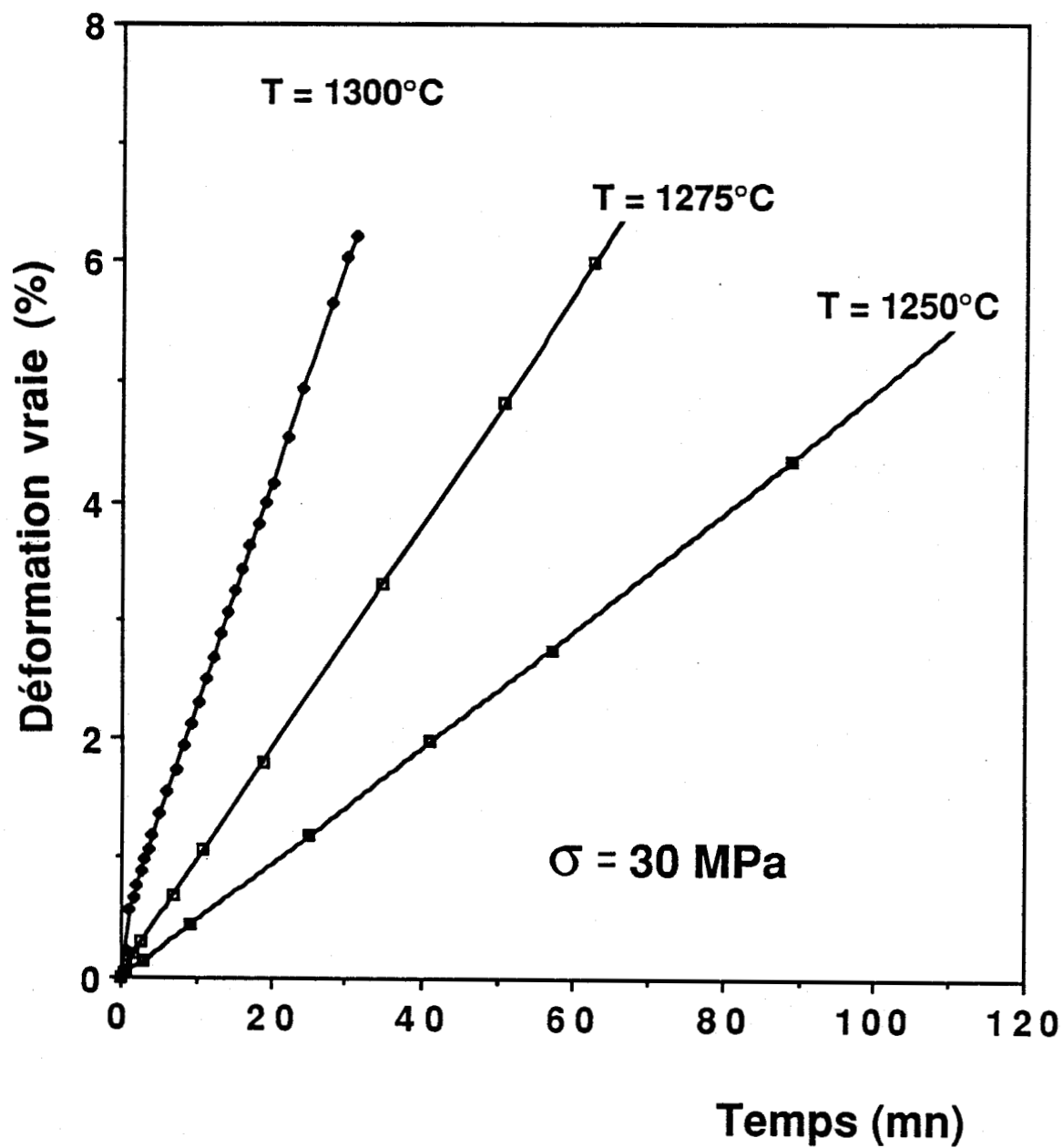


Fig. III-13 Effet de la température sur la vitesse de fluage.

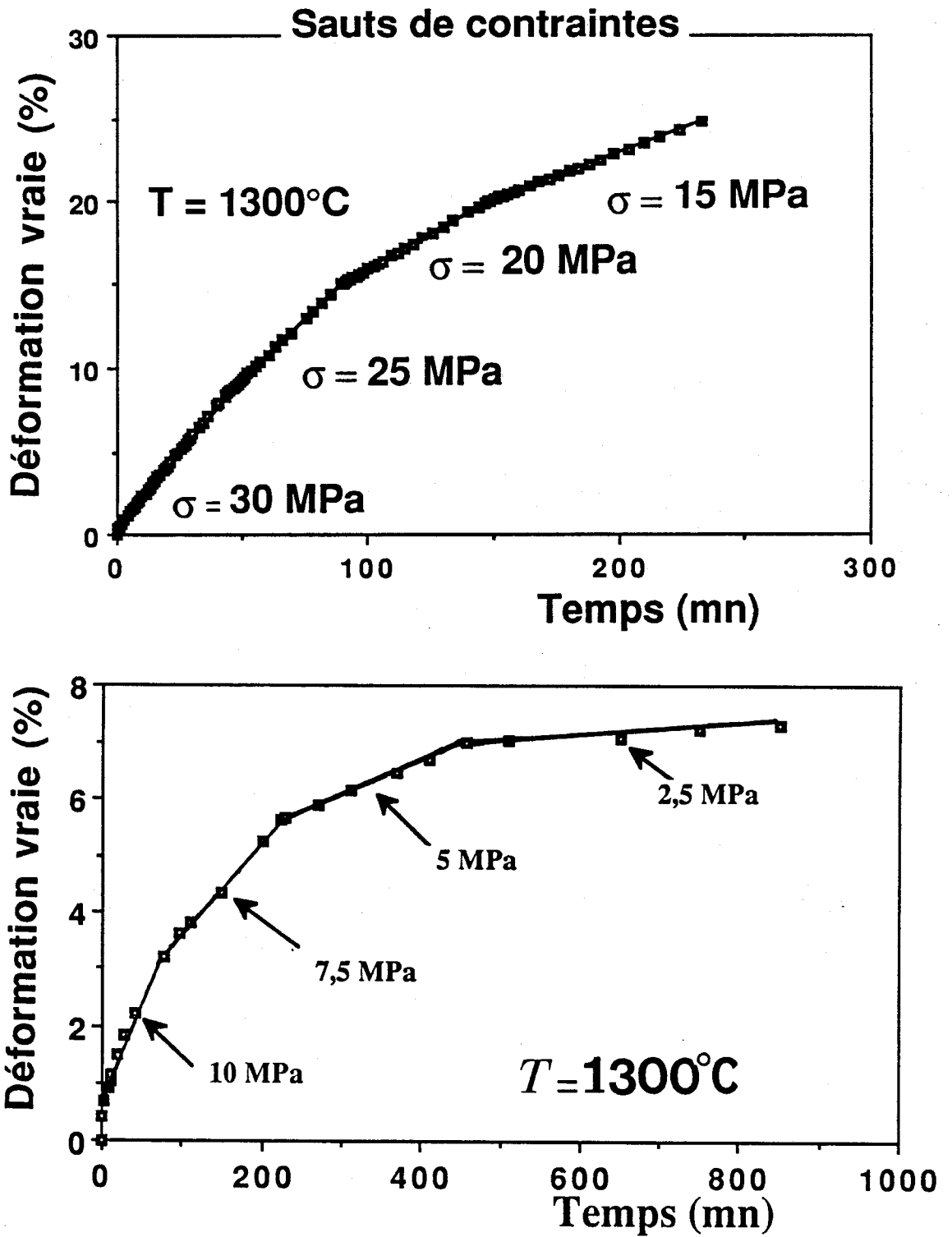


Fig. III-14 Sauts de contrainte.

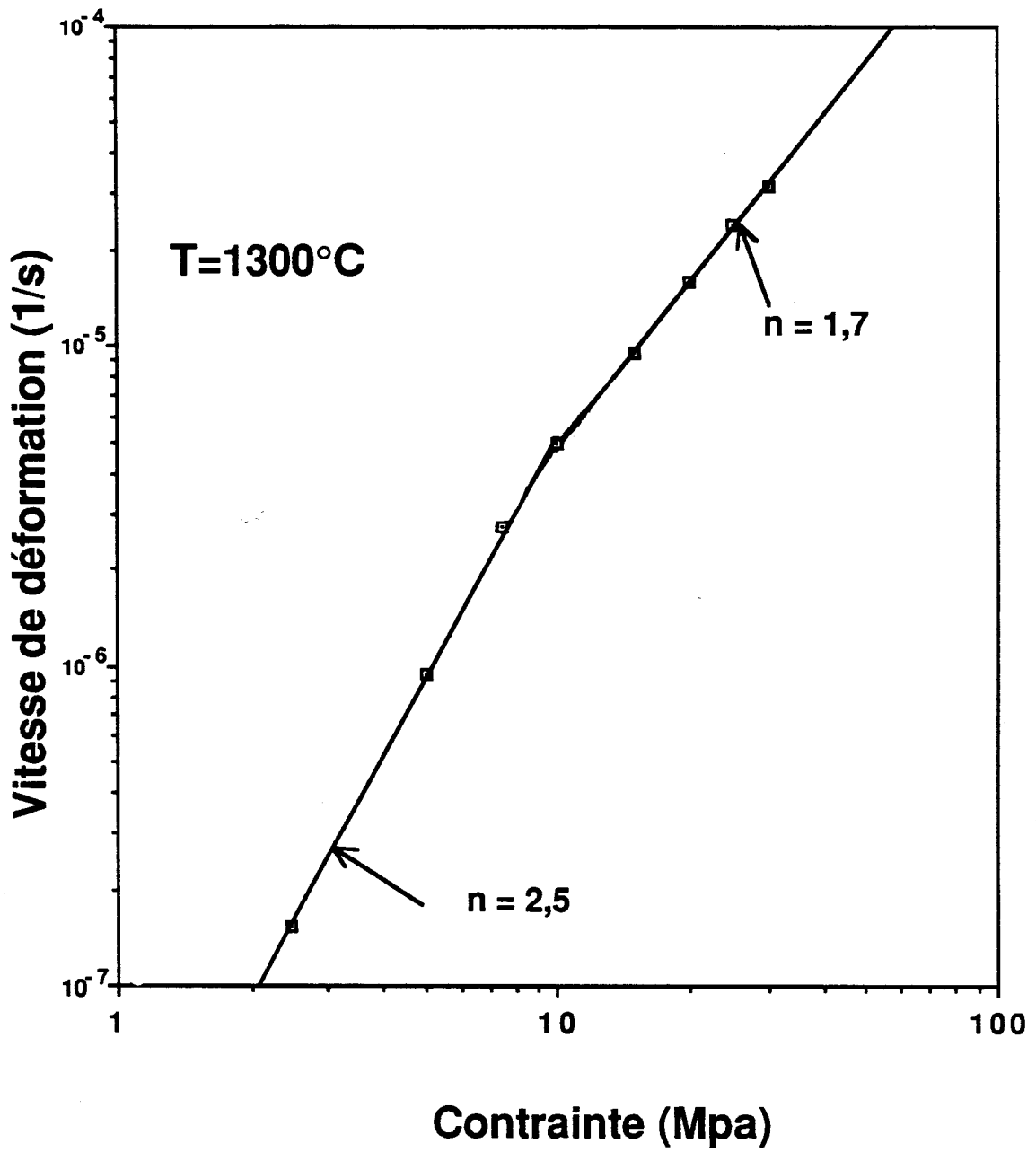


Fig. III-15 Détermination des exposants de contrainte.

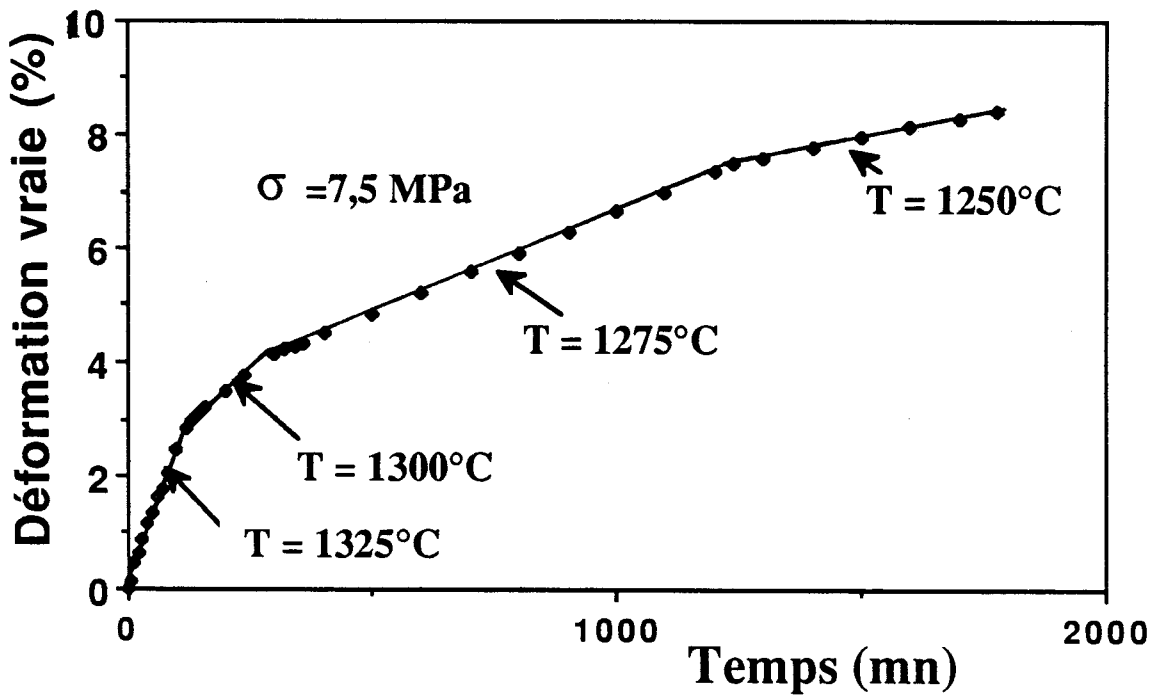
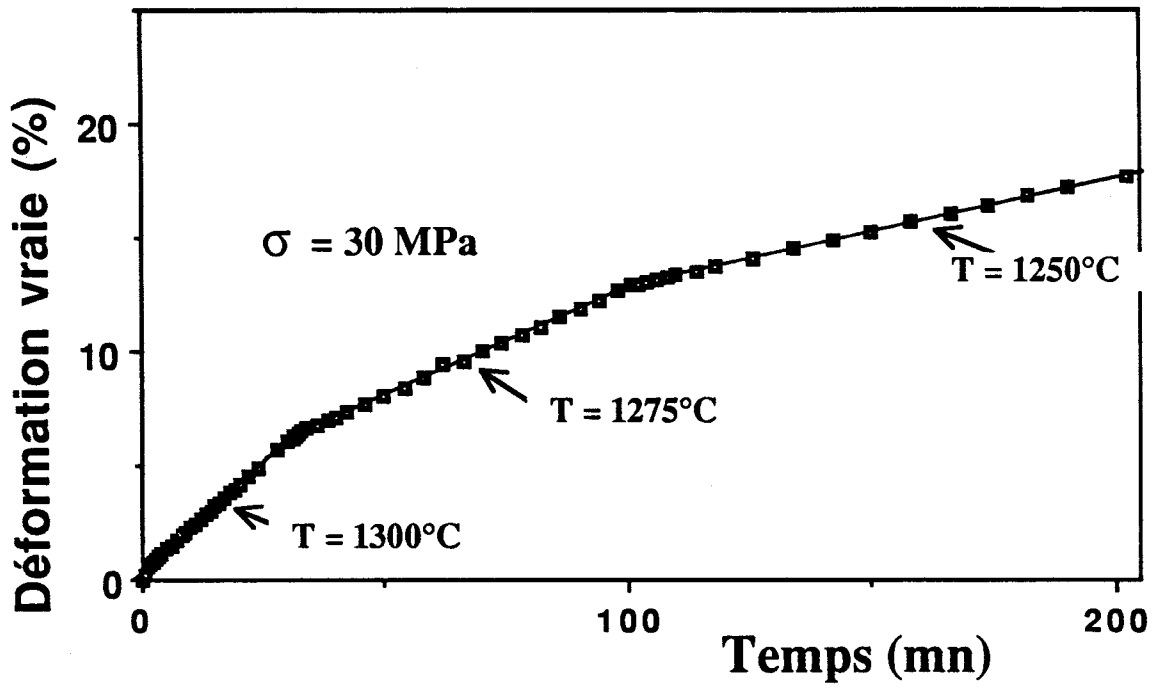


Fig. III-16 Sauts de température.

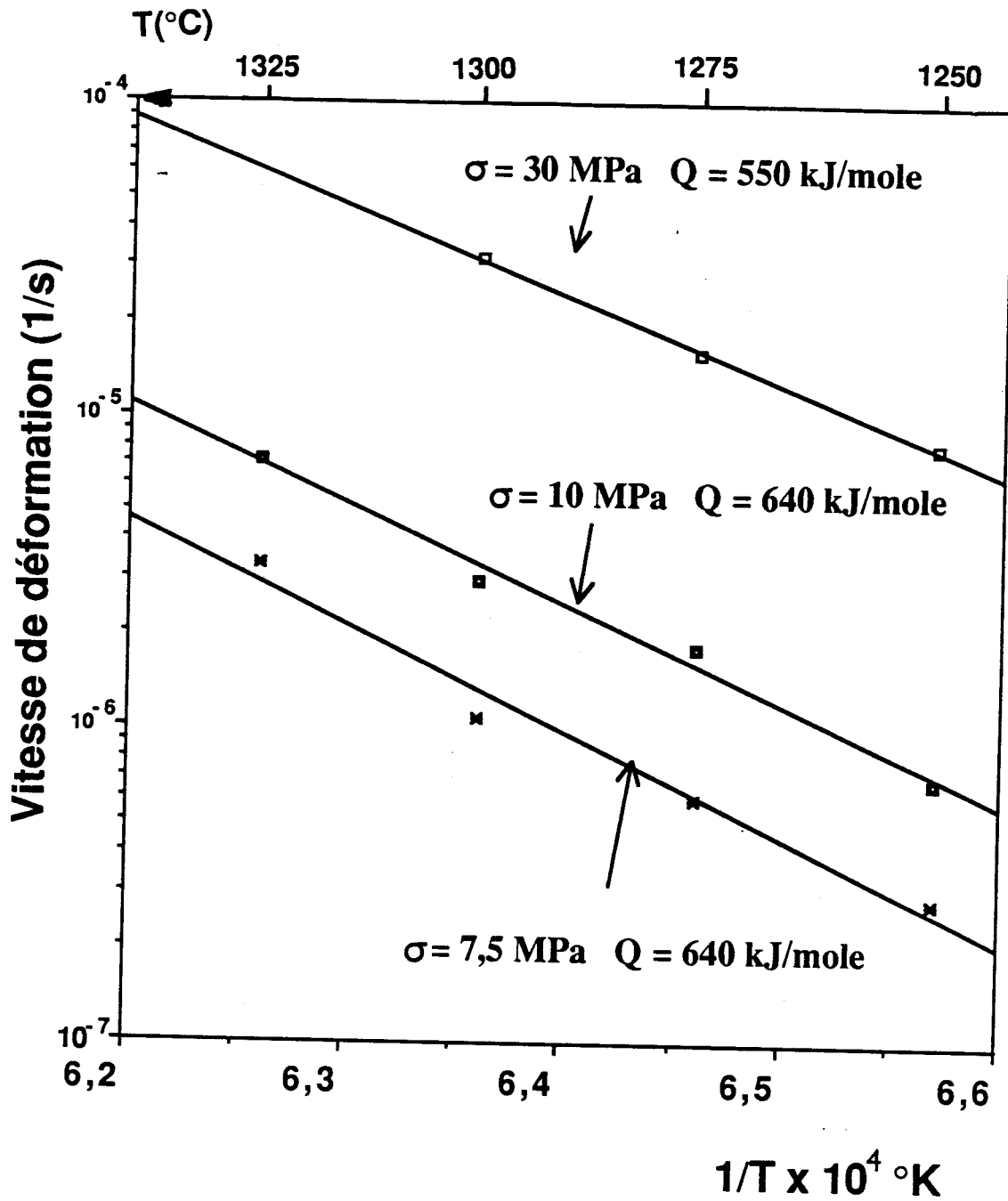


Fig. III-17 Détermination des énergies d'activation.

III-CONCLUSION.

Les courbes de déformation σ - ϵ des essais à vitesse imposée ont montré pour les deux variétés A et B de Zircon un léger durcissement apparent dû à l'augmentation de la vitesse de déformation résultant de la diminution de la hauteur de l'éprouvette.

Les analyses thermomécaniques ont quant à elles permis de déterminer dans le cadre de la déformation à vitesses imposées pour des vitesses de déformation comprises entre $1,2 \cdot 10^{-5}$ et $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, des exposants de contraintes de 1,1 et 1,6 et des énergies d'activation de 570 et 580 kJ/mole respectivement pour les variétés A et B dans une gamme de contraintes comprises entre 15 et 150 MPa et de température de 1230 - 1350°C.

Si les essais complémentaires de fluage sur la variété B ont confirmé les résultats des essais à vitesse imposée pour des contraintes voisines de celles des plateaux ($n = 1,7$ et $Q = 550 \text{ kJ/mole}$), ils ont en outre permis de mettre en évidence pour des contraintes relativement faibles (σ inférieure à 10 MPa) un domaine de déformation où l'exposant de contrainte n vaut environ 2,5 et l'énergie d'activation 640 kJ/mole, correspondant à un mécanisme gouvernant la déformation différent de celui de haute contrainte.

L'examen des courbes $\dot{\epsilon}(\sigma)$ ne révèle pas la présence d'une contrainte de seuil. La contrainte de seuil si elle existe devrait être très faible, donc difficilement mesurable dans le cadre de nos expériences.

BIBLIOGRAPHIE

1- R. DUCLOS et J. CRAMPON

Scripta Metall. **23** (1989) 1673.

2- N. NAUER et C. CARRY

Scripta Metall. Mater. **24** (1990) 1450.

CHAPITRE IV - ETUDES MICROSTRUCTURALE ET TOPOLOGIQUE.

Parallèlement à la détermination des paramètres de fluage, l'observation de la microstructure est une étape nécessaire à la compréhension des phénomènes qui gouvernent la déformation des polycristaux. En effet, les caractéristiques structurales observées après déformation permettent de préciser en partie les rôles respectifs des éléments tels que les dislocations, les joints de grains, les pores, la phase vitreuse etc. habituellement responsables de l'écoulement plastique des polycristaux. Les études topologiques sur une telle microstructure peuvent être une preuve supplémentaire servant à identifier les mécanismes intervenant au cours de la déformation.

Nous allons dans ce chapitre présenter dans un premier temps les observations microstructurales faites au M.E.T. et au M.E.B. sur nos deux variétés de zircon et ensuite les résultats des études topologiques.

I- ETUDE MICROSTRUCTURALE.

I-1. Aspect général.

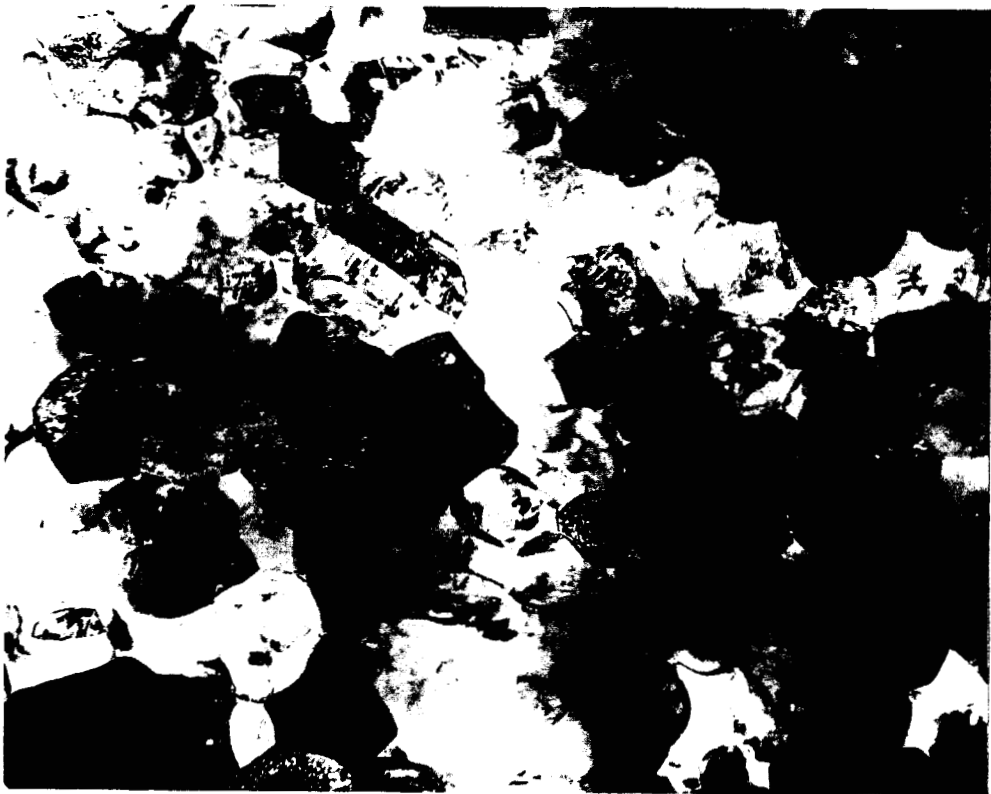
A partir des clichés pris au M.E.T., la première remarque que l'on peut faire, sur la microstructure des deux variétés de zircon A et B, concerne la forme des grains; ceux-ci sont restés équiaxes dans tous les échantillons même pour des taux de déformation proches de 100% (figure IV-1 a et b). Les mesures par interception linéaire des tailles de grains (sur 200 grains au minimum) parallèlement à l'axe de compression ($d_{//}$) et perpendiculairement à cet axe (d_{\perp}), sont rassemblées dans les tableaux IV-A a et b pour deux échantillons déformés de 80 et 100% respectivement à 1223 et 1327°C pour le lot A et, pour deux autres échantillons du lot B déformés de 89 et 95% respectivement à 1327 et 1345°C.

Selon ces tableaux l'on peut affirmer qu'il n'y a pas eu d'élongation individuelle des grains dans une direction donnée par rapport à l'axe de compression dans la mesure où $d_{//}$ et d_{\perp} moyens sont équivalents conformément aux observations faites sur d'autres polycristaux de zircon ou la forme des grains est restée équiaxe après des taux de déformation compris entre 50 et 120% en traction ou en compression (1,2,3).



axe de compression.

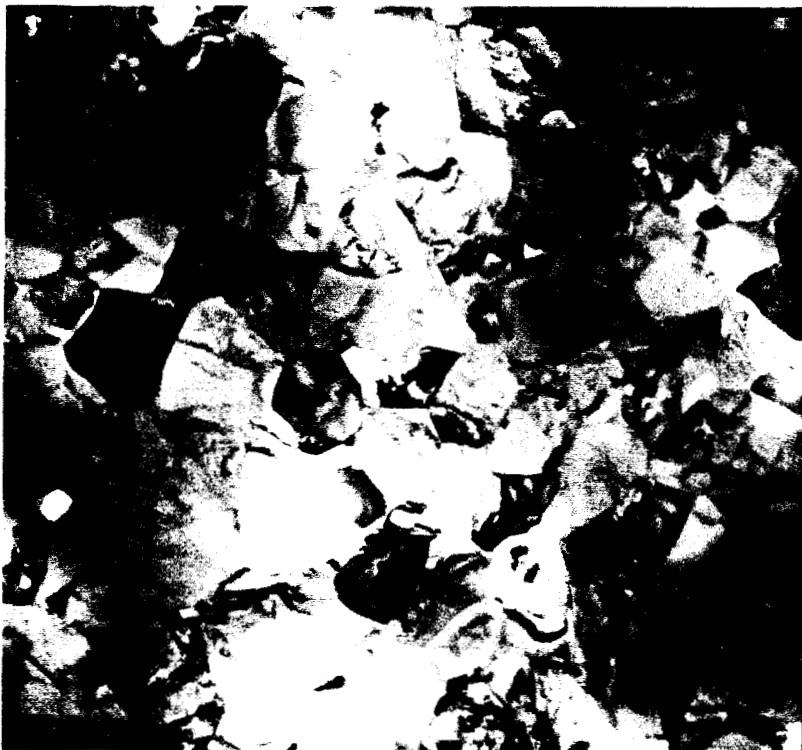
$\epsilon = 80\%$ $T = 1293^{\circ}C$ $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$



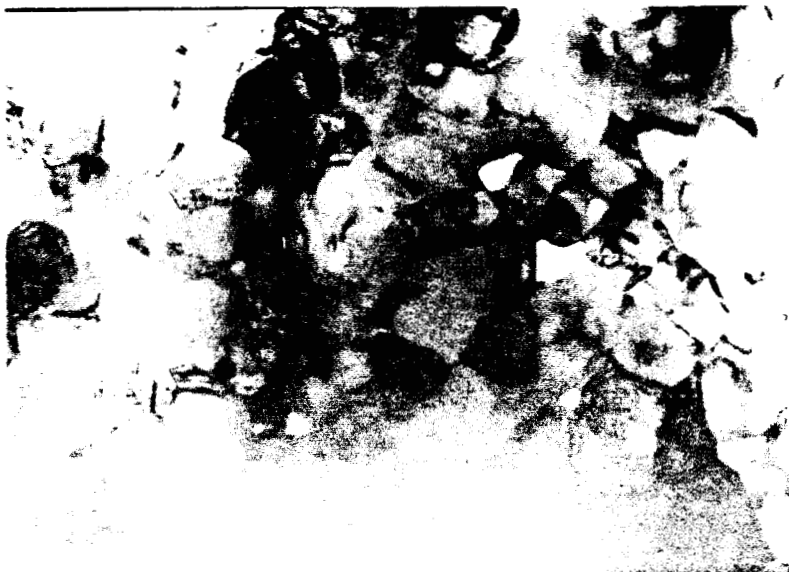
$\epsilon = 100\%$ $T = 1327^{\circ}C$ $\dot{\epsilon} = 1,2 \times 10^{-4} s^{-1}$

Fig. IV-1-a. Grains équiaxes. (Lot A)

1 μ m



$T = 1327^{\circ}\text{C}$ $\epsilon = 89\%$ $\dot{\epsilon}_0 = 4,8 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$



$T = 1345^{\circ}\text{C}$ $\epsilon = 95\%$ $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

Fig. IV-1-b. Grains équiaxes. (Lot B)

1 μm

	$d_{//}$ (μm)	d_{\perp} (μm)		$d_{//}$ (μm)	d_{\perp} (μm)
Ech. déformé de 100% à 1327°C	0,33	0,32	Ech. déformé de 89% à 1327°C	0,38	0,39
Ech. déformé de 80% à 1293°C	0,33	0,34	Ech. déformé de 95% à 1345°C	0,41	0,41

Tableaux IV-A: Diamètres moyens des grains dans les directions parallèle et perpendiculaire à l'axe de compression. (a): variété A, (b): variété B.

Les résultats des évaluations de la taille moyenne de grain sont présentées dans le tableau IV-B a et b pour des essais réalisés sous différentes conditions de température et de durée. On constate que la taille de grain est restée stable comparativement à l'échantillon brut de frittage, quelles que soient la température et la durée du recuit statique ou dynamique contrairement à ce qui a été observé dans les polycristaux d'alumine(4). Cela confirme bien que le durcissement apparent observé sur les courbes de déformation n'est pas le fait de la croissance granulaire mais de l'augmentation de $\dot{\epsilon}$ avec la déformation.

Les clichés pris à fort grossissement sur des échantillons ayant été soumis à des contraintes relativement élevées ne mettent pas en évidence la présence de dislocations (voir figure IV-2 a et b) en accord avec les observations faites sur les céramiques à grains fins (2-5).

La principale différence qui existe entre les échantillons bruts de frittage et ceux déformés concerne l'apparition de cavités aux joints de grains dans ces derniers. Nous allons dans les paragraphes qui suivent étudier plus en détail ce phénomène de cavitation.

Echantillons	Température de recuit(°C)	Durée des recuits(mn)	Déformation finale(%)	Taille de grain (μ m)
A'	brut de frittage	----	----	0,531
B'	1297	280	témoin	0,531
C'	1297	280	50	0,523
D'	1297	420	témoin	0,527
E'	1297	420	82	0,527
F'	1297	270	témoin	0,531
G'	1297	270	85	0,534
H'	1327	380	témoin	0,534
I'	1327	380	63	0,532
J'	1327	120	97	0,545

(a): variété de zircon A

Echantillons	Température de recuit(°C)	Durée des recuits(mn)	Déformation finale(%)	Taille de grain (μ m)
A"	brut de frittage	—	—	0,60
B"	1229	260	témoin	0,61
C"	1229	260	45	0,65
D"	1327	220	89	0,62
E"	1327	45	91	0,66
F"	1345	41	95	0,66
G"	1345	82	92	0,64

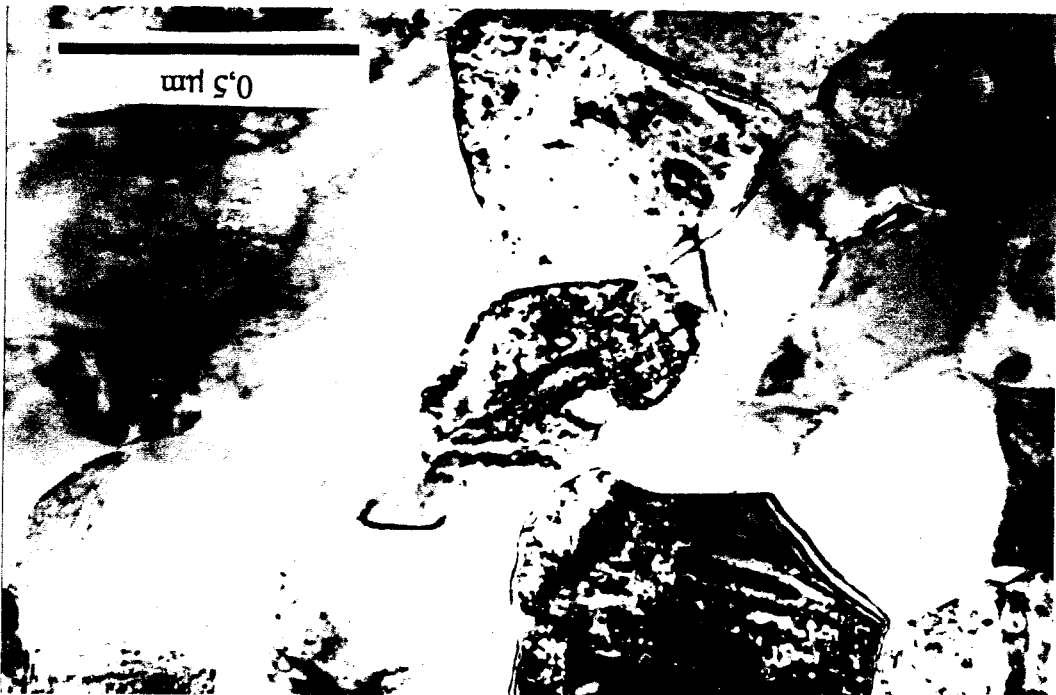
(b): variété de zircon B.

Fig. 1V-2-a. Absence de dislocations à l'intérieur des grains. Variété A.

$\epsilon = 100\%$ $\epsilon_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $T = 1327^\circ C$

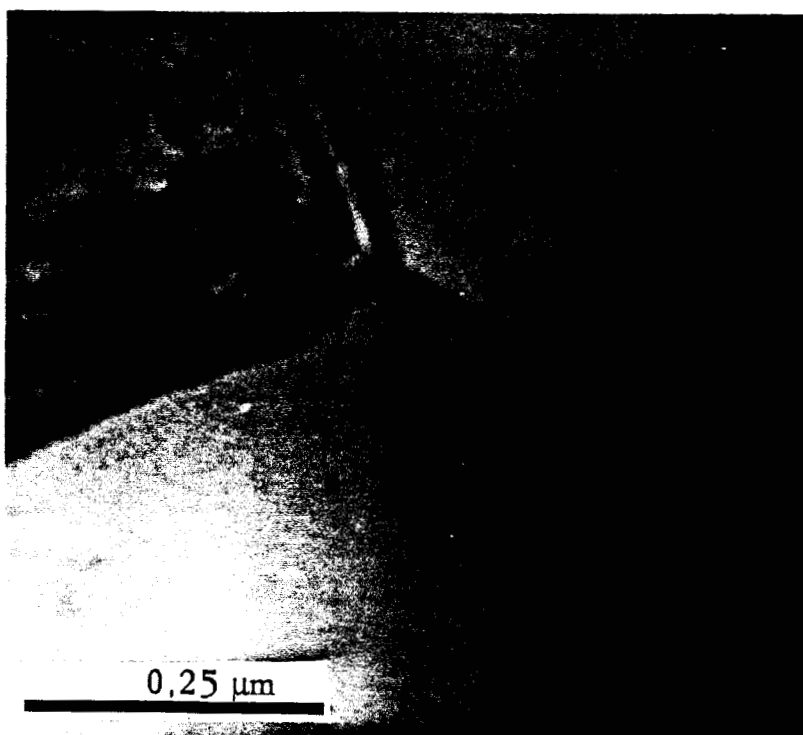


$\epsilon = 80\%$ $T = 1293^\circ C$ $\epsilon_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$





$$\varepsilon = 55\% \quad T = 1327^{\circ}C \quad \dot{\varepsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$



$$\varepsilon = 91\% \quad T = 1327^{\circ}C \quad \dot{\varepsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

Fig. IV-2-b. Absence de dislocations à l'intérieur des grains. Variété B.

I-2. Cavitation.

La cavitation n'est pas un phénomène général. On l'observe plus particulièrement dans les échantillons déformés à basse température ou à vitesse de déformation élevée. L'évolution des cavités n'étant pas la même dans les échantillons A et B, nous allons présenter d'abord les observations faites sur la variété A et ensuite celles effectuées sur la variété B.

I-2.1. Variété A.

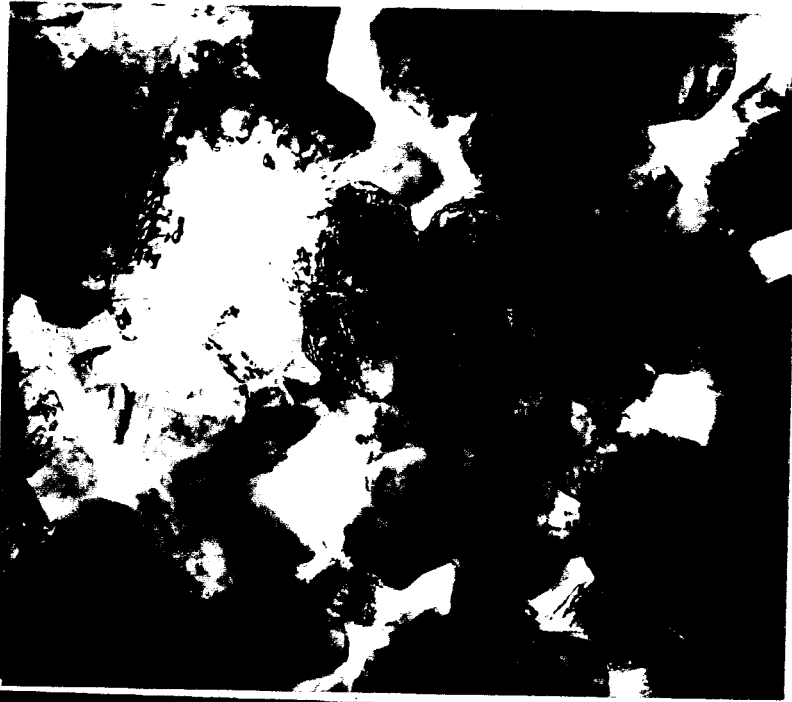
A la vitesse de déformation initiale de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, les observations au M.E.T. (figure IV-3) montrent que la cavitation diminue graduellement au fur et à mesure que la température augmente. Aux températures les plus élevées (1297 et 1327°C) on constate une faible cavitation à la vitesse de déformation expérimentale la plus élevée ($1,2 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) (voir figure IV-4).

La figure IV-5 montre un cliché pris au M.E.B. sur la surface externe d'une éprouvette déformée de 40% à 1223°C sous une vitesse de déformation de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. On y observe une cavitation extensive dans des plans orientés à 45° environ de l'axe de compression. Les micrographies en transmission sur cet échantillon (figure IV-6) nous montrent des cavités arrondies localisées aux nœuds triples, occupant parfois entièrement des joints de grains ou ayant coalescé pour former des microfissures dont les fronts ont une forme arrondie (celles-ci ne se développent pas en fissures de type Griffith). Ceci est dû aux mécanismes de diffusion qui relaxent les concentrations de contraintes au voisinage de ces fronts. Les cavités ou les microfissures occupent des joints qui n'ont pas d'orientation bien déterminée par rapport à l'axe de compression.

Sur les courbes de déformation, la cavitation peut être reliée à la décroissance de la contrainte ou à la décélération de la croissance de celle-ci.

I-2.2. Variété B.

Nous constatons comme pour le lot A, que la cavitation apparaît aux faibles températures ou aux très grandes vitesses de déformation. La figure IV-7 qui illustre ce point est un ensemble de microstructures d'échantillons déformés soit à la plus



$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$T = 1223^{\circ}C \quad \epsilon = 40\%$$

1 μm



$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$T = 1253^{\circ}C \quad \epsilon = 43\%$$

0,5 μm

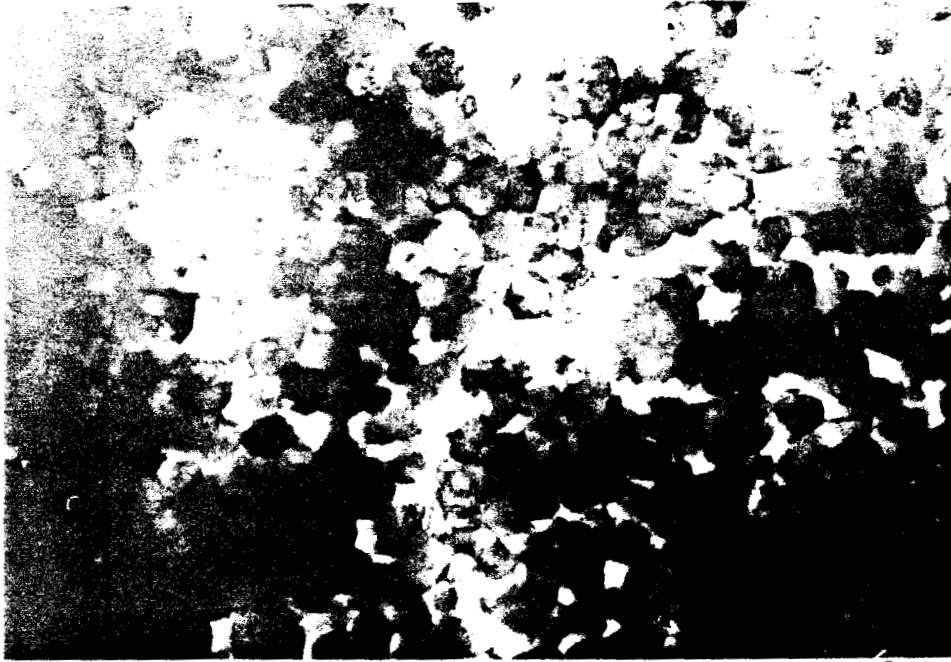


$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$

$$T = 1327^{\circ}C \quad \epsilon = 63\%$$

1 μm

Fig. IV-3. La cavitation diminue graduellement au fur et à mesure que T augmente.



$\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $T = 1327^{\circ}C$ $\epsilon = 100\%$

1 μm



$\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-4} s^{-1}$ $T = 1297^{\circ}C$ $\epsilon = 82\% \frac{1}{2}$

1 μm

Fig. IV-4- La cavitation apparaît aussi aux températures élevées pour des vitesses de déformation extrêmes.

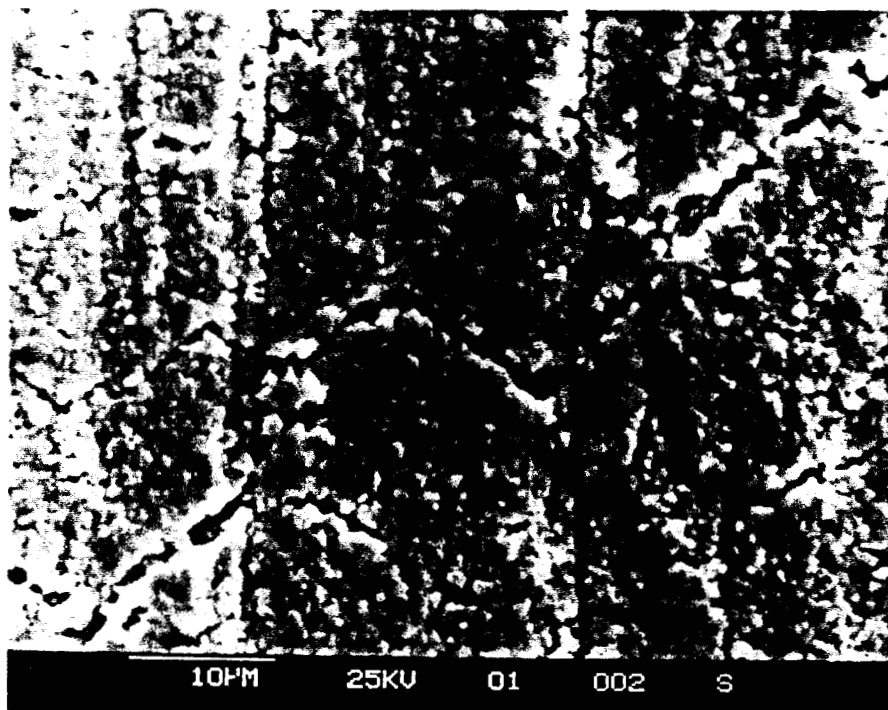
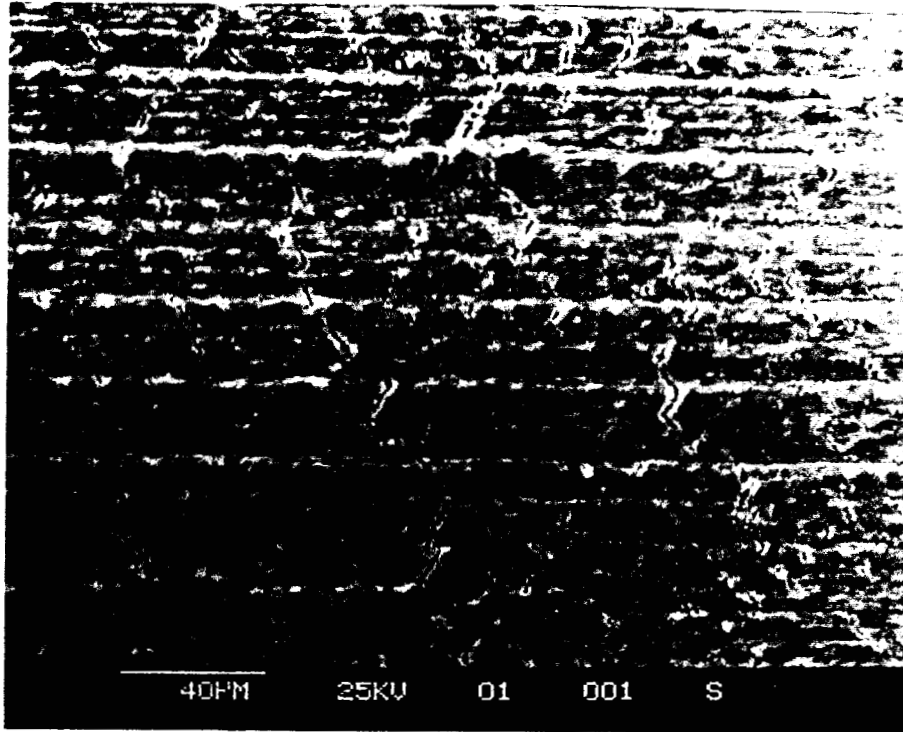


Fig. IV-5-Surface externe d'une éprouvette déformée de 40% à 1223° C sous $\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5} s^{-1}$. Variété A.

Présence de fissures orientées de 45° par rapport à l'axe de compression.

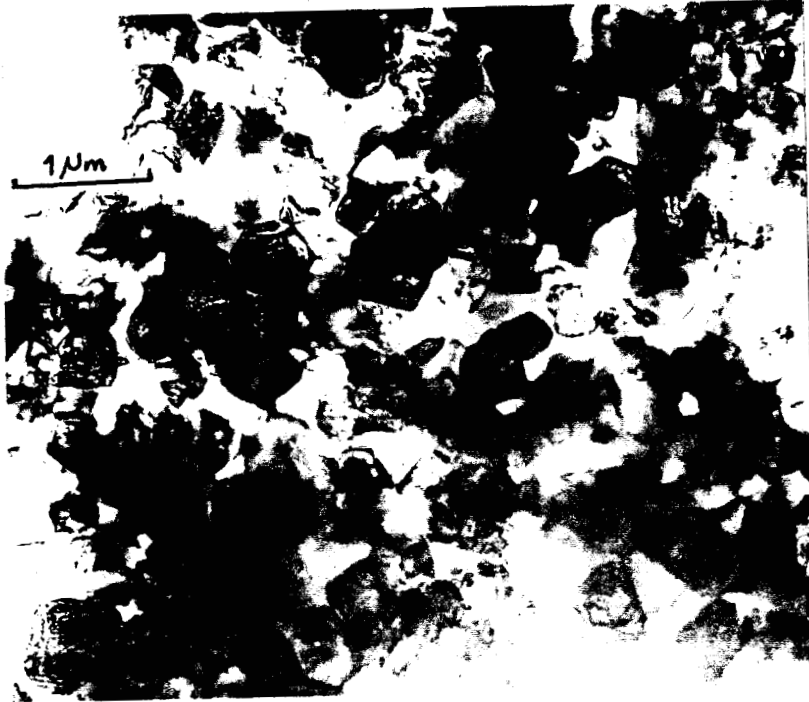


Fig. IV-6 Cavitation au sein de l'éprouvette dont les surfaces externes sont présentées sur la figure précédente . $T = 1223^{\circ}\text{C}$ $\epsilon = 40\%$ $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

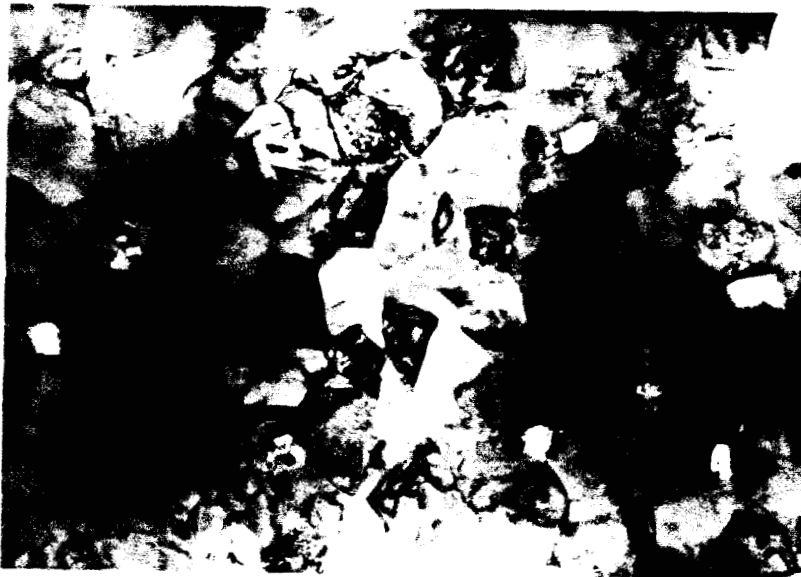
Présence de cavités aux nœuds triples et de microfissures. Variété A



$$T = 1229^{\circ}C$$

$$\epsilon = 45\%$$

$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} s^{-1}$$



$$T = 1327^{\circ}C$$

$$\epsilon = 91\%$$

$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$



$$T = 1345^{\circ}C$$

$$\epsilon = 95\%$$

$$\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-4} s^{-1}$$

Fig. IV-7 Apparition de la cavitation aux températures basses et aux vitesses de déformation élevées. Pas de coalescence de cavités.

1 μ m

basse température (1229°C) soit aux plus hautes températures (1327 et 1345°C) à vitesses imposées relativement grandes ($1,2$ et $2,4 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). Pour une même vitesse de déformation ($2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ par exemple) la cavitation diminue au fur et à mesure que la température de l'essai augmente.

Comme on peut le remarquer sur nos clichés, des pores de forme arrondie ont pris naissance aux nœuds triples et ont ensuite évolué pour occuper par endroits la totalité du joint de grain adjacent. Mais ici, et c'est la principale différence qui existe avec la variété A, les cavités ne coalescent guère pour former des microfissures. La figure IV-9 est un exemple type de la forme et de la localisation des cavités. La figure IV-8 est une photo prise au M.E.B. sur la surface externe du même échantillon que celui de la figure IV-9. On note une absence de fissures contrairement aux observations faites pour des conditions de déformation similaires sur un échantillon du lot A où l'on a constaté une fissuration orientée à 45° de l'axe de compression (figure IV-5).

Une étude quantitative du taux de cavitation a été faite par mesure des densités de nos échantillons après déformation, la cavitation se manifestant par une diminution de la densité des éprouvettes déformées.

I-3. Evaluation du taux de cavitation par la mesure de densité.

Les valeurs des mesures de densités effectuées sur les variétés A et B sont rassemblées dans les tableaux IV-C a et b pour différentes conditions de déformation.

La première remarque que l'on peut faire concerne le taux maximum de cavitation qui est relativement plus élevé dans la variété A (4% de perte de densité environ) que dans la variété B (2% environ) alors que celle-ci a subi des conditions de déformation extrêmes plus sévères (vitesse de déformation plus élevée) que pour la variété A.

La figure IV-10 montre les courbes de densité en fonction de l'inverse de la température pour des échantillons des variétés A et B déformés jusqu'à des taux voisins de 46% à une vitesse initiale imposée de $2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. On constate pour les deux variétés de zircon que la cavitation est d'autant plus prononcée que la température est faible. On remarque en outre une accélération de la cavitation vers les basses températures. Celle-ci se manifeste sur les courbes de déformation à 1223°C pour

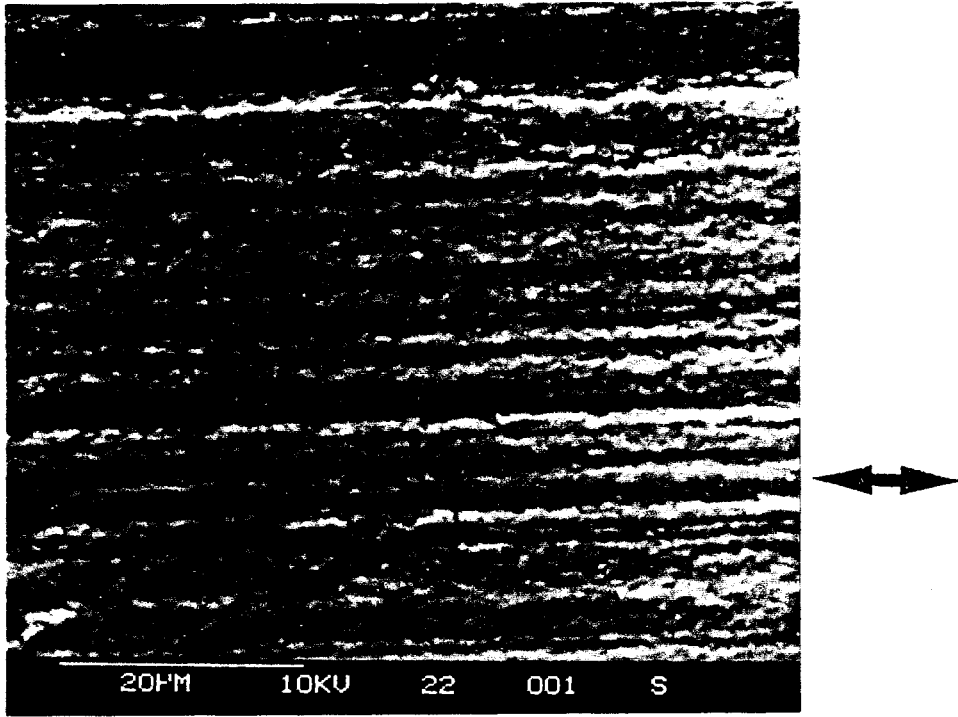


Fig. IV-8 Surface externe d'une éprouvette déformée de 45% à $T = 1229^{\circ}\text{C}$ sous $\dot{\epsilon}_0 = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Pas de cavitation extensive. Variété B

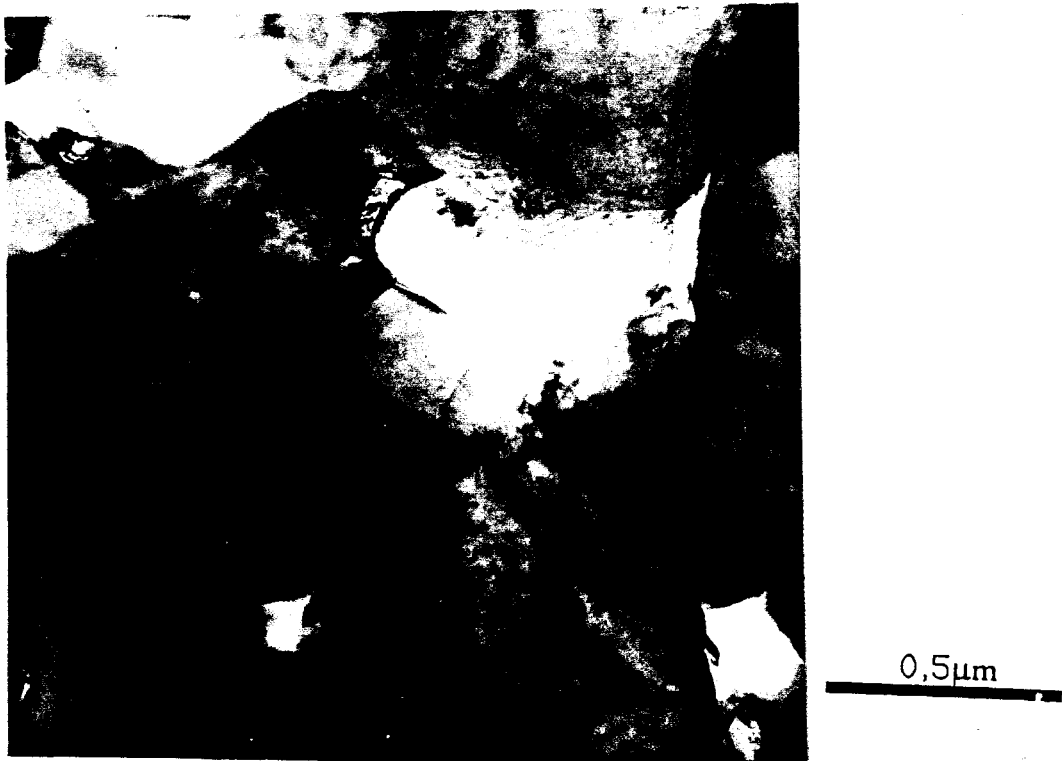


Fig. IV-9 Clichés pris au sein de l'échantillon dont la surface externe est présentée ci-dessus. Pores aux nœuds triples ou occupant la totalité du joint.

Température de l'essai(°C)	Déformation finale (%)	Vitesse de déf. init. ($\times 10^5$ s)	Densité	d/dth (%)
brut de frittage	----	-----	5,98	98,52
1223	40	2,4	5,76	94,89
1240	42	2,4	5,92	97,53
1275	45	2,4	5,98	98,52
1297	45	2,4	6,00	98,85
1297	80	2,4	5,98	98,52
1297	85	4,8	5,94	97,86
1297	82	12	5,83	96,05
1327	63	2,4	5,97	98,35
1327	86	4,8	5,98	98,52
1327	99	12	5,9	97,20

Tableau IV-C-a. Mesures de densités Variété A.

Température des essais(°C)	Déformation finale (%)	Vitesse de déf. init. ($\times 10^5$ s)	Densité	d/dth (%)
brut de frittage	-----	-----	6,05	99,67
1229	45	2,4	5,99	98,68
1244	41	2,4	6,02	99,18
1286	49	2,4	6,03	99,34
1306	86	4,8	6,03	99,34
1306	94	12	5,95	98,68
1327	46	2,4	6,04	99,51
1327	60	2,4	6,03	99,34
1327	89	4,8	6,02	99,18
1327	86	12	6,00	98,85
1327	91	24	5,93	97,69
1345	61	2,4	6,03	99,34
1345	92	12	6,00	98,85
1345	95	24	5,97	98,35

Tableau IV-C-b. Mesures de densités Variété B

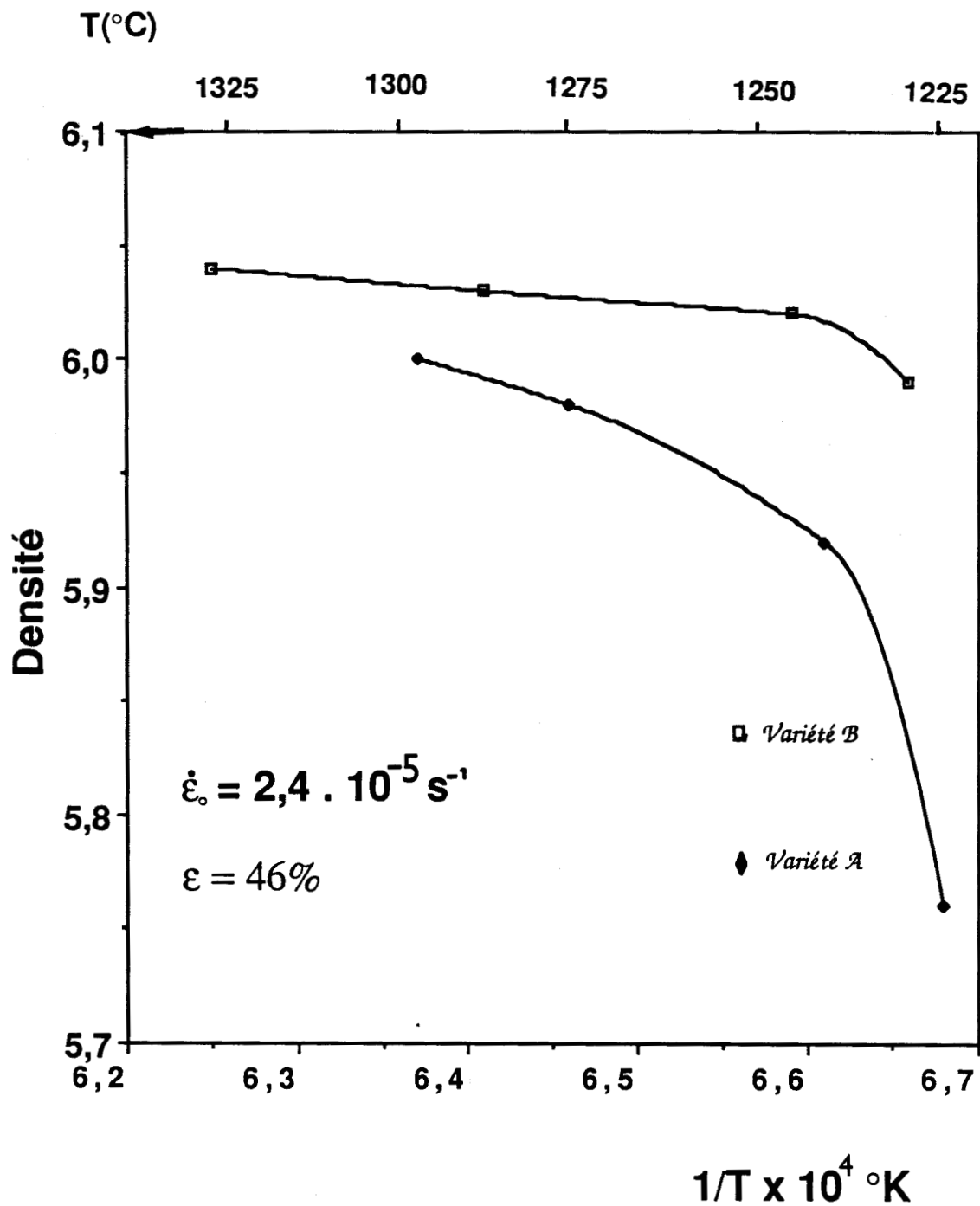


Fig. IV-10. Evolution de la densité en fonction de la température.

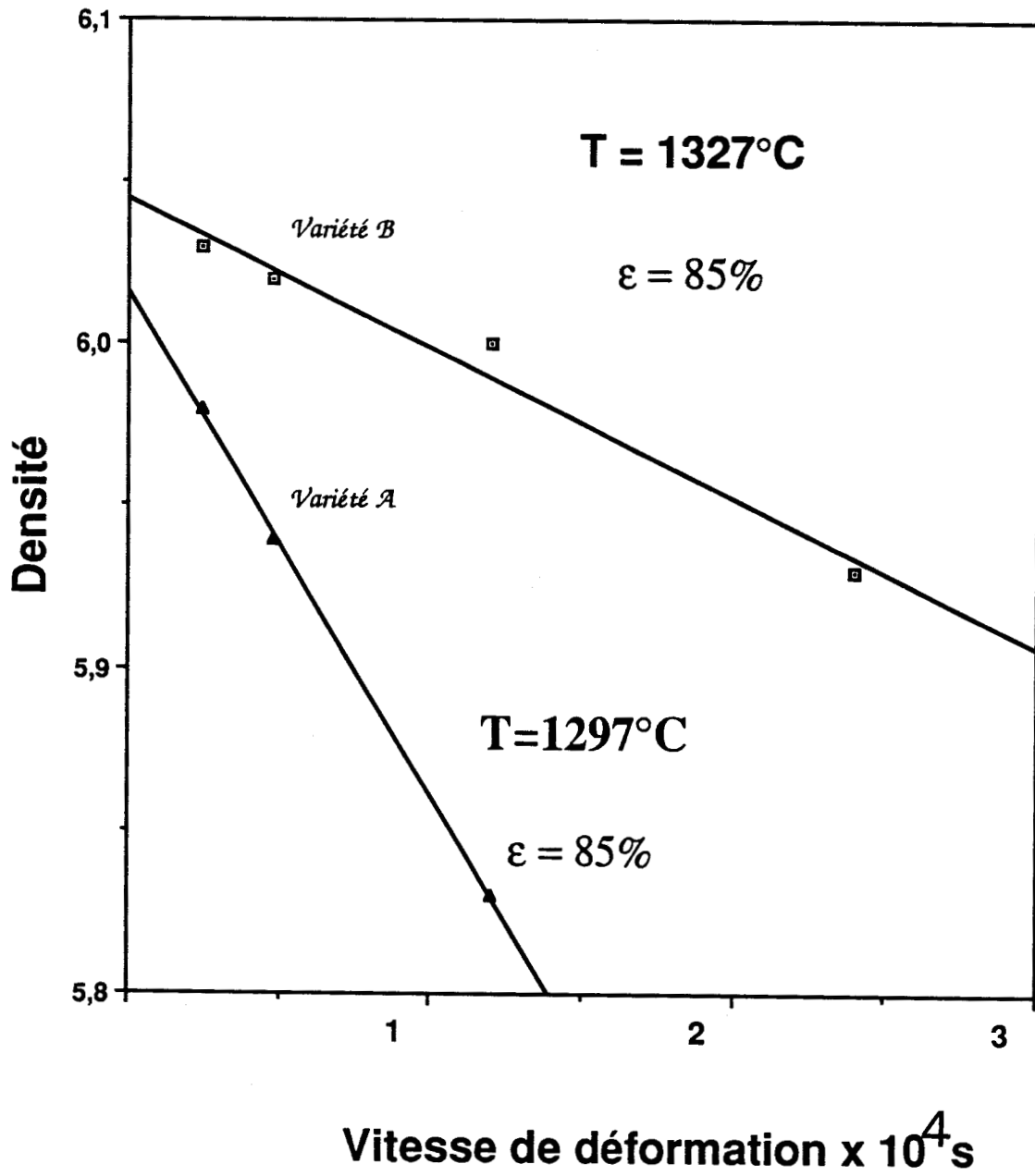


Fig. IV-11. Evolution de la densité en fonction de la vitesse de déformation.

la variété A et 1229°C pour la variété B par une décroissance permanente de la contrainte en fonction de la déformation. On constate également que la variété A s'endommage beaucoup plus que la B pour des températures identiques.

Sur la figure IV-11, nous observons une décroissance quasi-linéaire de la densité avec la vitesse de déformation initiale imposée pour les deux variétés de matériau. La perte de densité du matériau A apparaît être plus rapide que celle de la variété B ainsi que l'atteste la pente plus forte de la droite A par rapport à la droite B pour deux températures assez voisines. Ces résultats qui montrent l'accroissement du phénomène de cavitation aux faibles températures et aux vitesses de déformation élevées confirment les difficultés qu'il y a à accommoder les glissements aux joints de grains par la diffusion aux basses températures (où les contraintes imposées sont plus élevées) et aux fortes vitesses de déformation. Nous pouvons malgré tout conclure que le taux de cavitation n'est pas excessif dans la mesure où il n'excède pas 4% dans la variété la plus endommagée.

II- ETUDE TOPOLOGIQUE.

La microstructure après déformation ne présentant pas d'évolution notable en ce qui concerne la forme et la taille de grain, une étude topologique a été développée dans le but d'obtenir des informations supplémentaires nous permettant d'évaluer les changements structuraux au sein des échantillons en relation avec le réarrangement des grains qui intervient lors des grandes déformations.

Pour cela, nous avons établi à partir des clichés de M.E.T., pris dans des sections planes parallèles à l'axe de compression de nos éprouvettes, les fonctions de distribution f_n du nombre de coordination n des grains puis calculé la concentration de défauts $c = \sum_{n \geq 3} |n-6| f_n$ et la variance $\mu = \sum_{n \geq 3} (n-6)^2 f_n$.

Les figures IV-12 (a, b, c et d) montrent les courbes de distribution f_n des échantillons C', G', H', I' de la variété A et les figures IV-13 (a, b, c et d) celles des échantillons D'', E'', F'', G'', de la variété B. Les différences entre ces courbes sont assez faibles. Les grains les plus nombreux sont ceux à 5 ou 6 côtés dont les pourcentages sont compris entre 26 et 30% dans les échantillons déformés. Les figures IV-14 a et b montrent les courbes $f_n(n)$ pour un échantillon brut de frittage, un échantillon déformé et son témoin pour les deux variétés. L'on constate que dans les

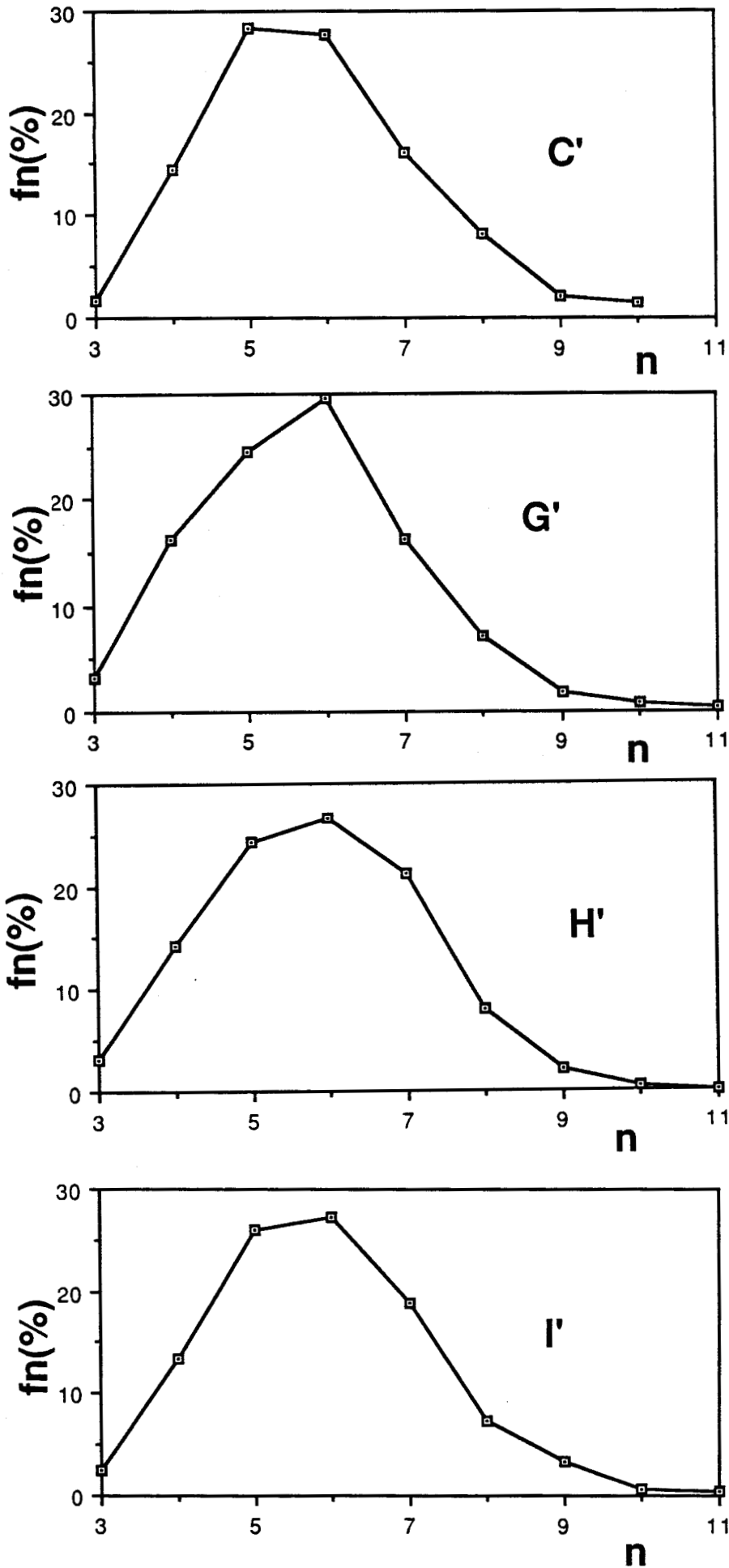


Fig. IV-12. $fn(n)$, variété A.

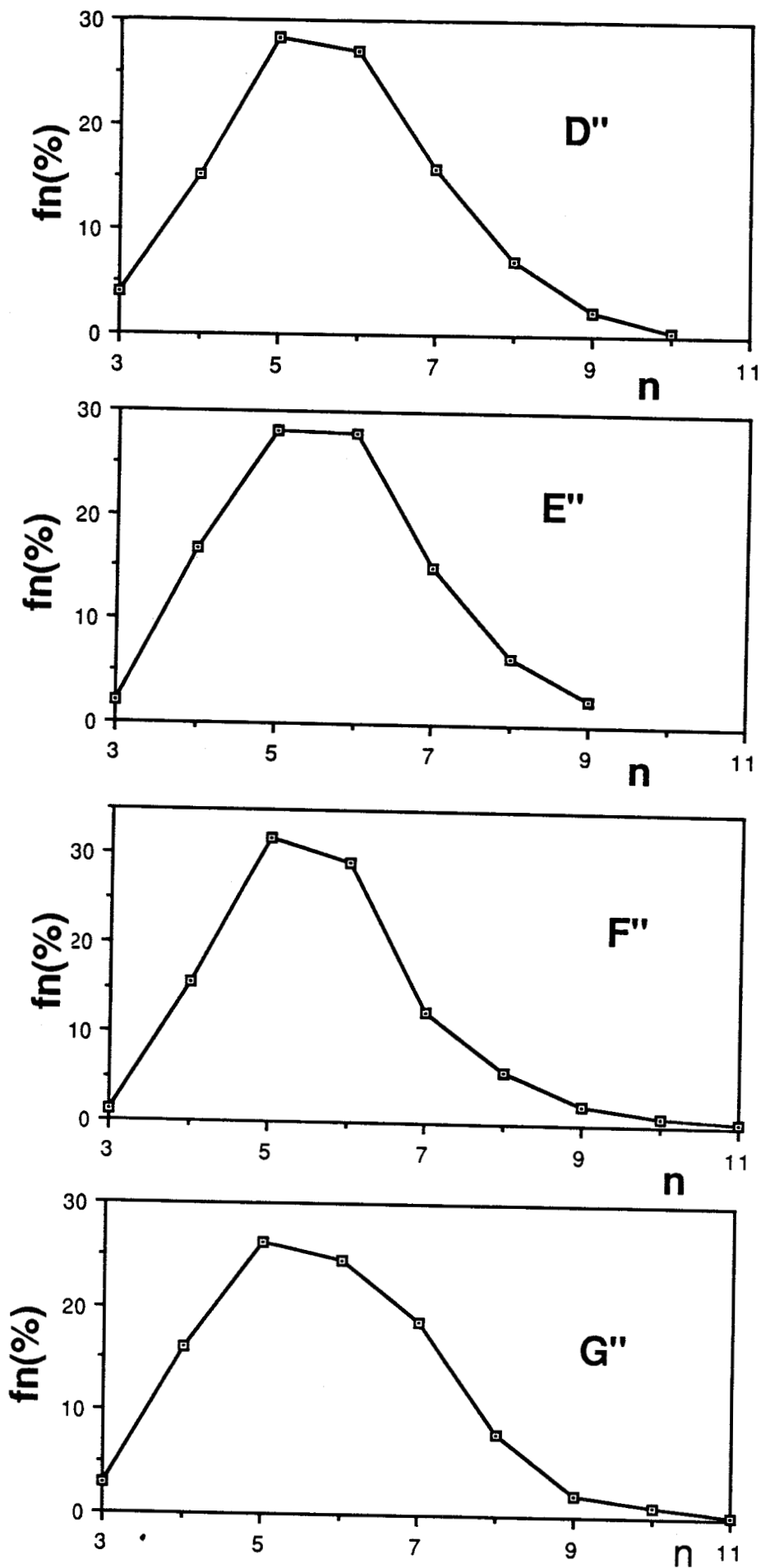


Fig. IV-13. $fn(n)$, variété B.

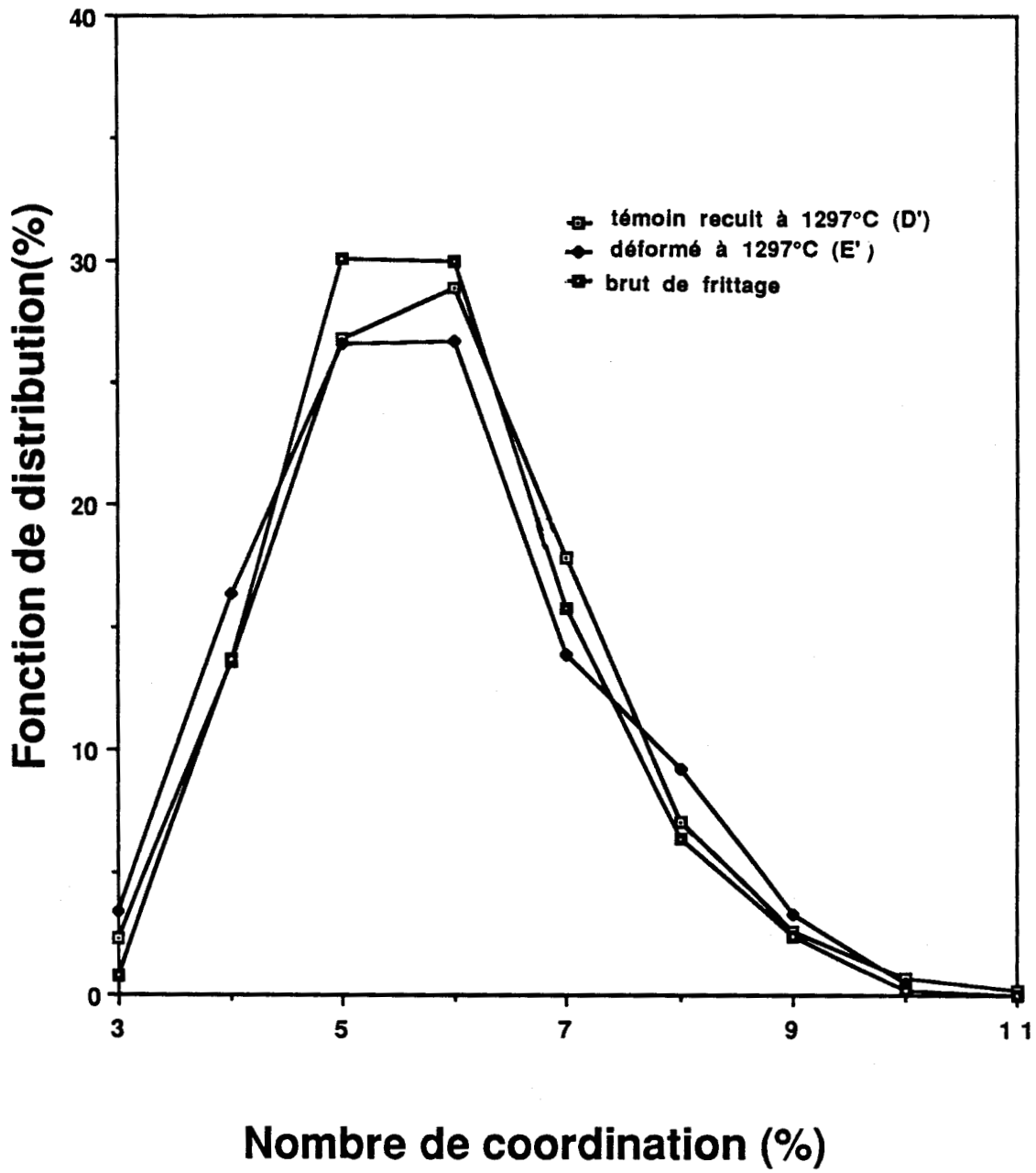


Fig. IV-14-a. Fonction de distribution pour échantillons déformé, simplement recuit et brut de frittage. Variété A.

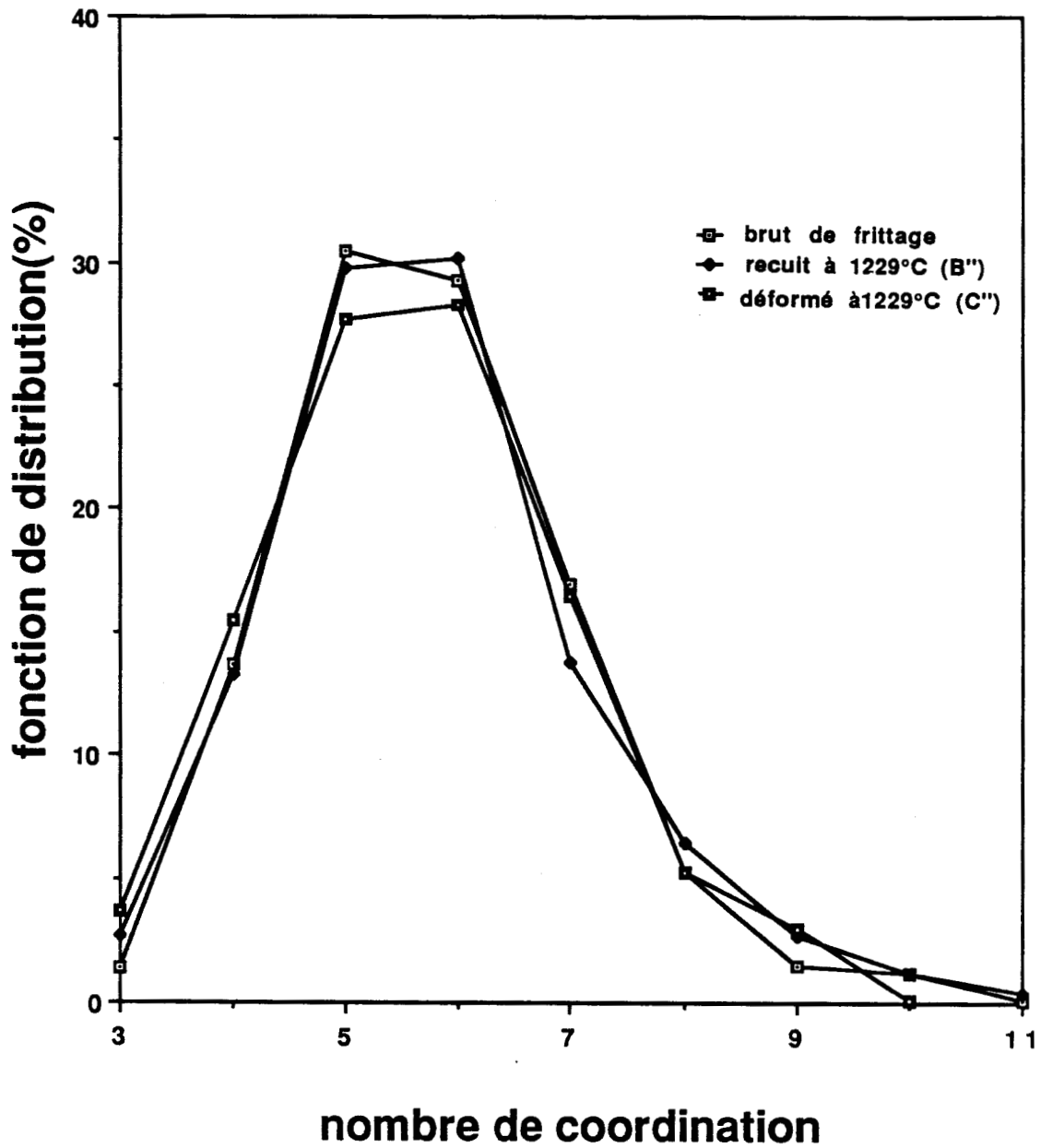


Fig. IV-14-b. Fonction de distribution pour échantillons déformé, simplement recuit et brut de frittage. Variété B.

échantillons non déformés les pourcentages de grains à 5 ou 6 côtés sont plus élevés que dans ceux déformés. Le nombre de grains à 3 côtés est par contre plus élevé dans les échantillons déformés que dans ceux simplement recuits qui à leur tour possèdent plus de grains à 3 côtés que celui brut de frittage.

Les tableaux IV-D a et b contiennent les valeurs des concentrations de défauts topologiques et des variances déterminées sur des échantillons déformés, simplement recuits ou bruts de frittage. A partir de ces valeurs, nous avons construit les graphes des figures IV-15 a et b représentant μ en fonction de C. Sur ces figures la courbe en continu est celle obtenue théoriquement par CARNAL et MOCELLIN (6). Nos valeurs expérimentales s'alignent bien sur cette courbe en accord avec les résultats obtenus par CARRY et MOCELLIN sur une série d'échantillons d'alumine dopés au Mg et au Cr flués sous 20 MPa à 1450°C (7). Au cours de leur étude CARRY et MOCELLIN ont observé des changements structuraux plus importants (croissance de grain) allant vers de plus grands désordres topologiques. Le bon accord entre nos résultats et ceux théoriques suggère que nos structures sont restées quasi-stables au cours des recuits statiques et dynamiques.

En analysant les valeurs des tableaux IV-D et les courbes de la figure IV-15 correspondantes, nous pouvons tirer des renseignements concernant nos deux variétés d'échantillons. En effet, nous constatons que la variance et la concentration de défauts augmentent

1) avec la durée des essais (échantillon E' par rapport à G' pour la variété A; échantillon D" par rapport à E" et G" par rapport à F" pour le lot B),

2) avec le taux de déformation (E' par rapport à D', G' par rapport à C' et I' par rapport à H' pour le lot A; C" par rapport à B" pour le lot B) et

3) avec la température (H' par rapport à D' pour A ; G" par rapport à D" et F" par rapport à E" pour B).

D'une manière générale, les variations de c et μ comparativement au matériau brut de frittage (qui a les paramètres les plus petits) sont assez faibles en accord avec une faible évolution topologique des deux variétés de zircone.

Echantill.	Déform. totale	Vitesse init.(x10 ⁵ s)	durée des essais(mn)	T (°C)	Variance	c
A'	----	----	----	brut de fr	1,59	0,485
C'	50	2,4	280	1297	1,92	0,535
D'	témoin	----	420	1297	1,87	0,52
E'	82	12	420	1297	2,11	0,57
G'	85	4,8	270	1297	2,04	0,54
H'	témoin	----	380	1327	1,89	0,535
I'	63	2,4	380	1327	2,02	0,545

(a)

Echantill.	Déform. totale	Vitesse init.(x10 ⁵ s)	durée des essais(mn)	T (°C)	Variance	c
A''	----	----	----	brut de fr.	1,77	0,5
B''	témoin	----	260	1229	1,89	0,52
C''	45	2,4	260	1229	1,90	0,53
D''	89	4,8	220	1327	1,99	0,545
E''	91	24	45	1327	1,8	0,524
F''	95	24	41	1345	1,87	0,52
G''	61	12	82	1345	2,08	0,57

(b)

Tableaux IV-D; (a): variété A, (b): variété B.
Valeurs de μ et c pour différentes conditions de déformation.

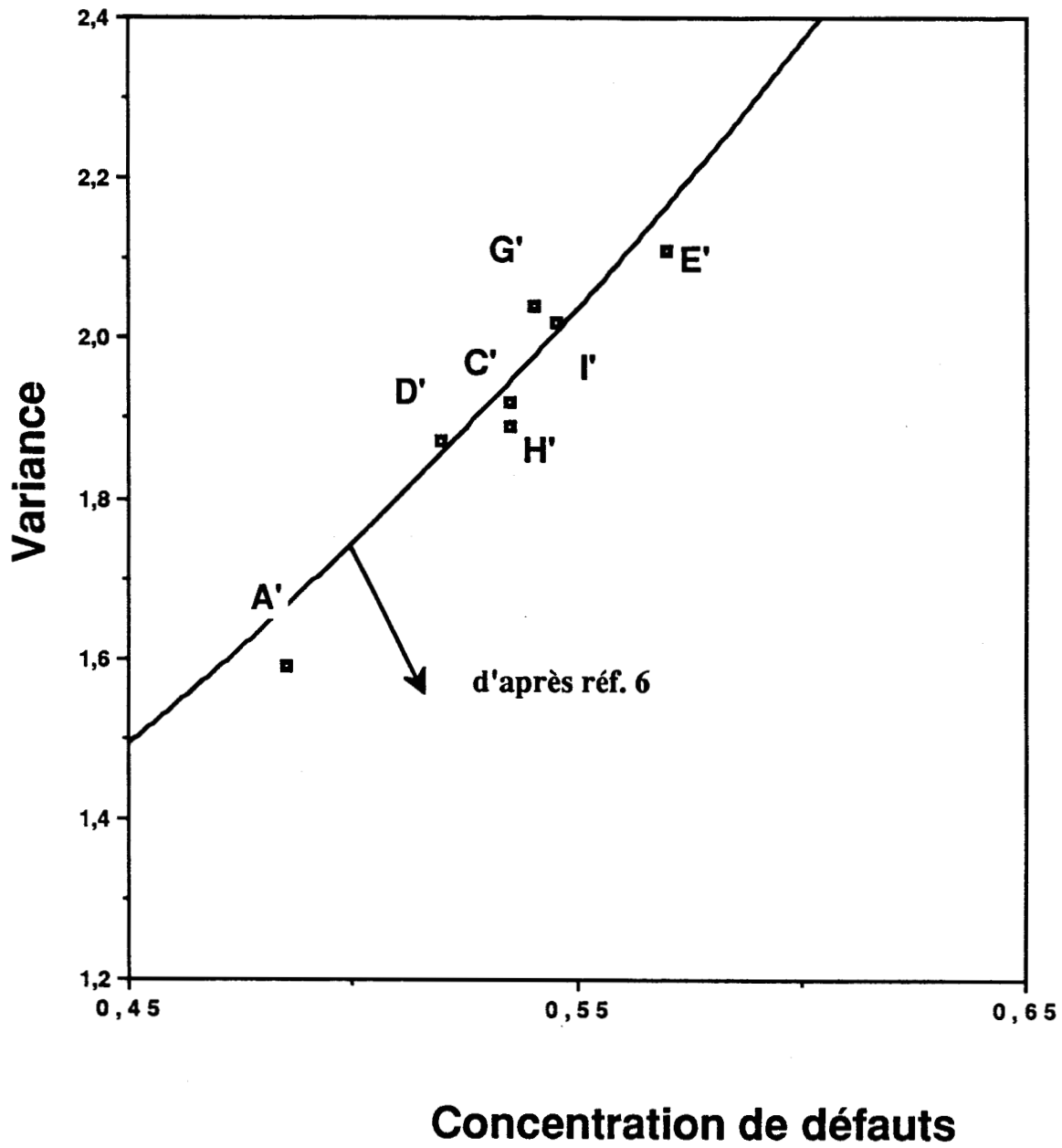


Fig. IV-15-a. $\mu(c)$; variété A. La courbe en continue est celle obtenue théoriquement par Carnal et Mocellin (6).

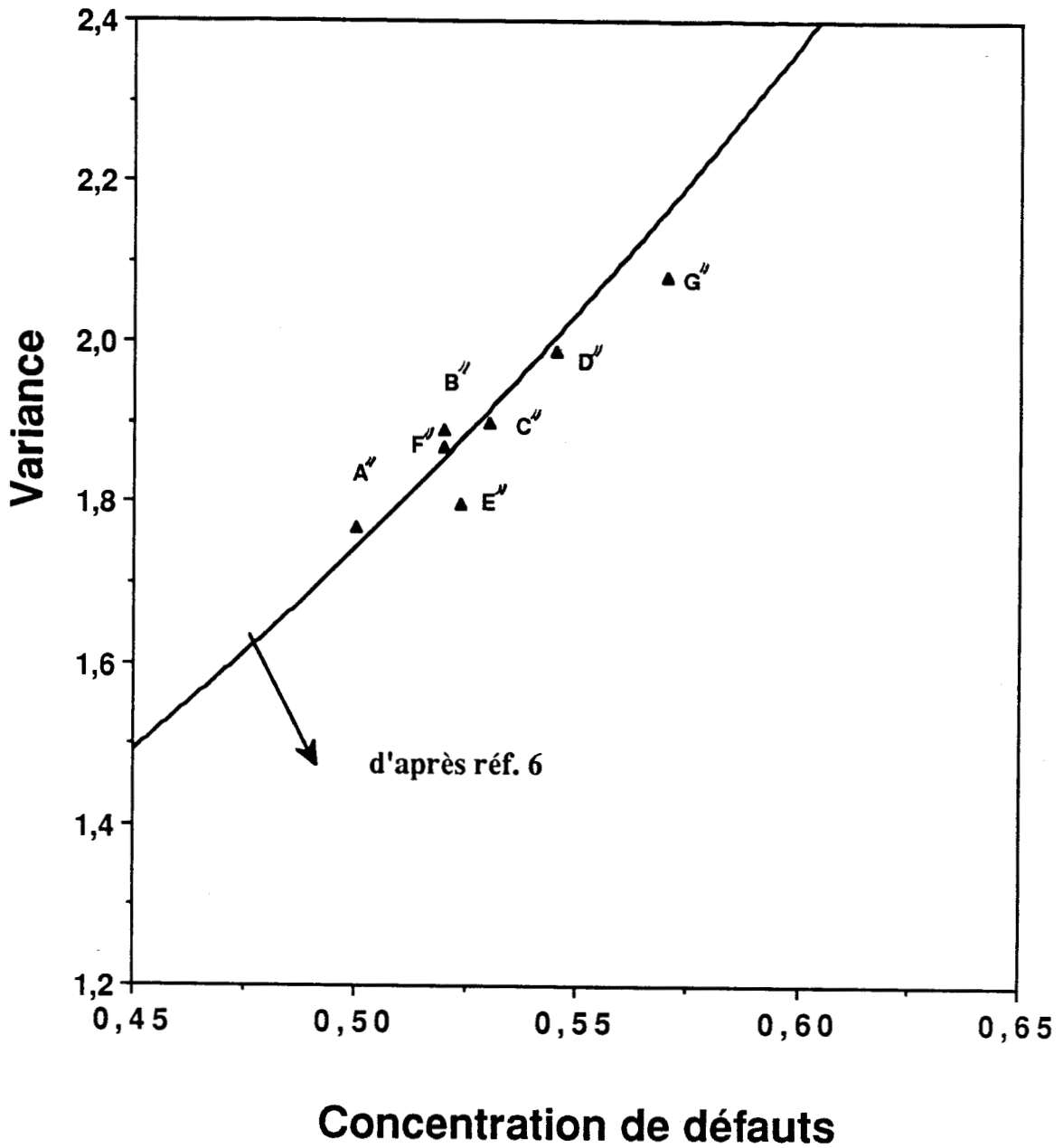


Fig. IV-15-6. $\mu(c)$; variété B. La courbe en continue est celle obtenue théoriquement par Carnal et Nocellin (6).

III-CONCLUSION.

L'étude microstructurale nous a montré une faible évolution de la structure de nos échantillons en accord avec la stabilité de la taille et de la forme de grain. L'absence de dislocations avant et après déformation est également un élément important dans l'explication des mécanismes de déformation. Le seul changement notable concerne l'apparition de cavités aux nœuds triples aux plus basses températures ou aux plus grandes vitesses de déformation. Les cavités s'initient dans la phase vitreuse aux joints dans le matériau A, évoluent et coalescent pour former des microfissures tandis que dans le matériau B, elles occupent tout au plus la totalité du joint.

L'étude topologique a montré des comportements identiques sur le plan topologique pour les deux variétés d'échantillons montrant une faible évolution de la structure vers un plus grand désordre topologique avec la durée du recuit, la déformation et la température.

BIBLIOGRAPHIE.

1- F. WAKAI, S. SAKAGUCHI et Y. MATSUNO

Adv. Ceram. Mater. 1 (1986) 259.

2- D. DIMOS et D.L. KOHLSTEDT

J. Amer. Ceram. Soc. 70 (1987) 531.

3- C. CARRY et A. MOCELLIN

Ceram. International 13 (1987) 89.

4- J.D. FRIDEZ, C. CARRY et A. MOCELLIN

Adv. Ceram. vol. 10, edited by Amer. Ceram. Soc. (1985) p. 720.

5- J. CRAMPON

Thèse d'Etat, Univ. de Lille (France), (1983).

6- E. CARNAL et A. MOCELLIN

Acta Metall. 29 (1981) 135.

7- C. CARRY et A. MOCELLIN

High Ductilities in Fine-grained Ceramics,

Conférence Internationale sur la Superplasticité, Grenoble-France,

16-19 sept. 1985, edited by B. Baudalet and M. Suery, C.N.R.S. Paris,

(1985) p. 161.

CHAPITRE V- DISCUSSION ET INTERPRETATION DES RESULTATS.

Nous avons entrepris dans ce travail des études mécanique, structurale et topologique sur deux variétés de zircone quadratique à grains fins contenant des taux d'impuretés différents.

Nous allons tenter d'expliquer à partir de nos résultats et de ceux publiés dans la littérature, les différents mécanismes qui gouvernent la déformation de nos matériaux. Nous discuterons également de leur propriétés mécaniques respectives afin de mieux cerner leurs conditions d'utilisation.

I-FLUAGE-DIFFUSION - MECANISMES DE DEFORMATION.

Nos essais ont montré que des taux de déformation voisins de 100% pouvaient être atteints facilement en compression sur nos deux variétés de zircone à grains fins dans un domaine de température s'étendant de 1230 à 1350°C. L'évolution structurale très faible associée aux grandes déformations est une preuve du comportement superplastique de nos matériaux bien que les exposants de contrainte diffèrent de la valeur de 2 généralement admise pour une telle propriété.

L'absence quasi-générale de dislocations dans nos matériaux ne plaide pas en faveur de mécanismes de plasticité, type glissement contrôlé par la montée, en accord sur ce point avec des études menées sur des polycristaux céramiques à grains fins (1-4). Ces remarques ainsi que les observations microstructurales (conservation de la structure et de la taille de grain, formation et évolution des cavités aux joints de grains) sont autant d'arguments qui permettent d'affirmer que la déformation s'est faite par glissement aux joints de grains accommodé par la seule diffusion de matière entre les joints.

En raison de la présence d'une phase vitreuse dans nos matériaux, mise en évidence aux nœuds triples de joints de grains dans la variété A et occupant probablement les joints pour les deux variétés comme le pensent et le mentionnent de nombreux auteurs (5,6), le glissement aux joints peut être accommodé de plusieurs façons:

- transport de matière en volume d'un joint à l'autre
- transport de matière dans les joints de grains

- transport de matière par l'intermédiaire de la phase vitreuse.

Tous ces mécanismes peuvent intervenir simultanément de manière indépendante, c'est-à-dire qu'ils agissent en parallèle, et la vitesse résultante s'écrit dans ce cas:

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_{vol} + \dot{\epsilon}_{jg} + \dot{\epsilon}_{\phi vit}$$

où $\dot{\epsilon}_{vol}$, $\dot{\epsilon}_{jg}$ et $\dot{\epsilon}_{\phi vit}$ sont les vitesses de déformation correspondant respectivement au trois modes d'accommodation envisagés ci-dessus.

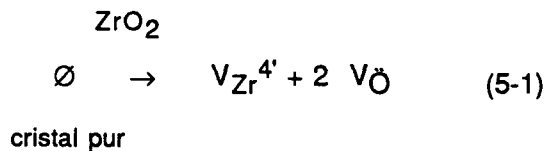
C'est donc le mécanisme le plus rapide qui impose sa cinétique.

Avant de discuter de la part respective de chacune de ces contributions à la vitesse de déformation, il est bon, dans la mesure où ce sont les espèces atomiques qui diffusent, de rappeler quelques éléments de diffusion dans la zircone.

I-1. Diffusion dans la Zircone.

Les processus de diffusion nécessitent la connaissance des principaux défauts qui en sont responsables. Après présentation de ceux-ci, les résultats des principales expériences de diffusion dans des zircons seront rappelés.

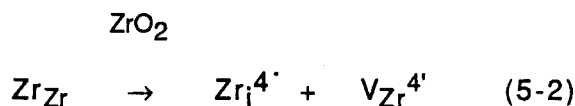
Dans ZrO_2 pure les fractions atomiques de lacunes cationiques $[V_{Zr}^{4'}]$ et de lacunes anioniques $[V_O]$ peuvent être déterminées à partir de la loi d'action de masse:



$$d'où K_S = \exp(-E_S/kT) = [V_{Zr}^{4'}] [V_O]^2$$

où K_S est la constante de Schottky et E_S l'énergie de formation du défaut de Schottky.

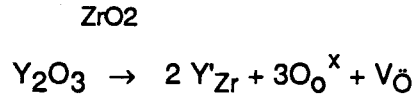
La fraction atomique d'interstitiel $[Zr_i^{4'}]$ peut être tirée de l'équation de formation d'un défaut de Frenkel:



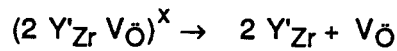
$$K_{CF} = \exp(-E_{CF}/kT) = [Zr_i^{4'}] [V_{Zr}^{4'}]$$

où K_{cF} est la constante de Frenkel.

Dans notre cas le cristal contient une fraction d'impuretés aliovalentes, ce qui a pour conséquence de modifier les concentrations de lacunes cationiques et anioniques. La dissolution de Y_2O_3 dans la zircone introduit des lacunes d'oxygène compensatrices de charge. Ceci peut s'écrire:



La séparation thermique des défauts de type $(2 Y'_{Zr} V_{\ddot{O}})$ se fait selon :



et conduit à la formation de défauts libres $V_{\ddot{O}}$ et $2 Y'_{Zr}$ dont les concentrations sont liées par

$$\frac{[Y'_{Zr}]^2 [V_{\ddot{O}}]}{[(2Y'_{Zr} V_{\ddot{O}})^x]} = K_B = \exp\left(-\frac{E_B}{kT}\right) \quad (5-3)$$

où $[(2Y'_{Zr} V_{\ddot{O}})] = c$ est la concentration de Y_2O_3 dissout et E_B l'énergie de dissociation du défaut $(2Y'_{Zr} V_{\ddot{O}})$. La condition de neutralité impose que

$$[Y'_{Zr}] = 2[V_{\ddot{O}}] \quad (5-4)$$

(concentrations extrinsèques) et ainsi la concentration de lacunes d'oxygène vaut

$$[V_{\ddot{O}}] = (K_B c / 4)^{1/3}$$

En combinant (5-1), (5-2), (5-3) et (5-4) on obtient

$$\begin{aligned} [V_{Zr}^{4\cdot}] &= K_S (4/K_B)^{2/3} c^{-2/3} \\ [Zr_i^{4\cdot}] &= K_{cF} / K_S (K_B/4)^{2/3} c^{2/3} \end{aligned}$$

La connaissance des différentes constantes (c'est-à-dire des énergies des

différentes réactions) permet de calculer pour une température donnée les concentrations des différents types de défauts en fonction du taux d'impuretés dissoutes dans le matériau.

Mackrodt et al.(7) ont calculé en utilisant pour décrire le cristal des potentiels d'interaction à deux corps, les énergies de formation des principaux défauts dans la zircone cubique. Les effets de polarisation sont traités par un modèle de coquille, paramétré sur la base des constantes diélectriques du matériau. Celle-ci a été prise $\approx 12,5$ (celle de la phase monoclinique) et des calculs limités ont été faits en prenant $\epsilon_0 \approx 37$. Ces valeurs sont résumées dans le tableau suivant.

Défauts	Energies des défauts (kJ/mole); $\epsilon_0 = 12,5$	Energies des défauts (kJ/mole); $\epsilon_0 = 37$
défaut de Schottky	1128	845
défauts cationique de Frenkel	2360	1887
défaut anionique de Frenkel	883	730
interstitiel	2999	-----

Tableau V-A. Valeurs des énergies de formation des différents défauts dans la zircone. (D'après Mackrodt et Woodrow (7)).

Ces énergies calculées sont très élevées si bien que même à haute température les concentrations de défauts intrinsèques seraient infinitésimales. L'énergie d'association du complexe ($Y'_{Zr} V_{\dot{O}}$) estimée par ces auteurs à 39kJ/mole est par contre comparable à celle mesurée par Bauerle et Hrizo (8) (47 kJ/mole). Tels quels ces résultats montreraient que les lacunes extrinsèques de concentrations élevées

jouent un rôle prédominant dans la diffusion des différentes espèces ioniques dans la zirconite.

Toutefois, bien que les mesures des coefficients de diffusion du zirconium et de l'oxygène dans la zirconite quadratique soient quasi-inexistantes, les quelques valeurs concernant la zirconite cubique, souvent stabilisée avec CaO, rarement avec Y_2O_3 (9-15), ne montrent pas de valeurs d'énergie d'activation si élevées.

Les rares coefficients connus sont rassemblés dans les tableaux V-B et C. Au vu de ces tableaux on constate que l'énergie d'autodiffusion en volume du zirconium est indépendante de l'ion dopant. Elle est inférieure à l'énergie de migration de la lacune libre cationique (826kJ/mole) calculée par Mackrodt et Woodrow (7).

Par contre il existe des différences dans les énergies de diffusion aux joints du zirconium selon l'ion dopant. Oishi et al. (13) émettent l'hypothèse que ce pourrait être une conséquence de la non reproductibilité de la microstructure des joints dans chaque échantillon. Les valeurs de l'énergie d'autodiffusion mesurées par Ando et al. (12) sur une zirconite cubique contenant 12% molaire de MgO, ou calculées par Mackrodt et al. (7) ou Bauerle et Hrizo (8) sont respectivement de 62,8, 63, et 66 kJ/mole. Ces valeurs sont inférieures à celles mesurées par Kingéry et al. (9) ou par Simpson et al. entre 800 et 1100°C (10) (qui sont respectivement de 127 et 131kJ/mole). Ando et al. montrent que dans ce domaine de température de mesure, les transformations partielles de phases et les changements de compositions subis par le matériau affectent les énergies mesurées qui ne peuvent alors être rattachées à la seule énergie de migration de l'oxygène dans la zirconite cubique. L'énergie de migration obtenue par Baudry et al.(15) sur une zirconite de structure cubique stabilisée avec 9% de Y_2O_3 vaut quant à elle 79kJ/mole.

D'une manière générale, en comparant les coefficients de diffusion, on remarque que l'oxygène est l'espèce qui diffuse le plus facilement et l'on peut ainsi conclure que l'ion Zr^{4+} contrôle la diffusion dans la zirconite ainsi que nous allons le voir.

Nous allons traiter le transport de matière dans la zirconite à partir de la diffusion des ions qui la constituent. Les diffusivités des deux espèces étant différentes, les conditions locales de composition et d'électroneutralité imposent l'existence d'un couplage entre les flux. Le champ électrique local de Nernst est une des causes de

Matériaux	Espèces diffusantes	D°v (cm²/s) ou δD^0 (cm³/s)	Température (°C)	Q (kJ/mole)	Méthode	Auteurs
Ca-ZrO2 cubique	Zirconium 95	$3,5 \times 10^{-2}$	1750-2150	386	Au traceur de zirconium 95 diffusion en vol.	Rhodes et Carter (11)
Mg-ZrO2 cubique fluorite	diffusion en volume de Zr	0,033	1500-2100	381	mesure au traceur de Hf.	Oishi et al. (13)
Ca-ZrO2 cubique fluorite	diffusion en volume de Zr	0,023	1500-2100	377	mesure au traceur de Hf.	Oishi et al. (13)
Ca-ZrO2 cubique fluorite	diffusion aux joints de Zr.	$9,8 \times 10^{-8}$	1500-2100	255		
Y-ZrO2 cubique fluorite	diffusion en volume de Zr	0,031	1500-2100	391	mesure au traceur de Hf.	Oishi et al. (13)
Y-ZrO2 cubique fluorite	diffusion aux joints de Zr.	$1,5 \times 10^{-6}$	1500-2100	309		

Tableau 9.3 Quelques résultats sur la diffusion de l'ion zirconium dans la zircon.

Coefficients d'interdiffusion

Matériaux	Espèces diffusantes	D^0 (cm ² /s) ou $\delta_0 D^0$ (km ³ /s)	Température (°C)	Q (kJ/mole)	Méthode	Auteurs
Y-ZrO ₂ cubique fluorite	Interdiffusion de Zr et Y	en vol.: 2,7 x 10 ⁻⁶ aux joints: 1,2 x 10 ⁻¹	1500-2100 "	423 393	Diffusion du traceur de Hf.	Oishi et al. (13)
Ca-ZrO ₂ cubique fluorite	Interdiffusion de Zr et Ca	en vol.: 1,98 aux joints: 2,9 x 10 ⁻¹	" "	423 414	" "	" "
Mg-ZrO ₂ cubique fluorite	Interdiffusion de Zr et Mg	en vol.: 5,9 x 10 ⁻⁴ aux joints: 1,0 x 10 ⁻⁴	" "	293 297	" "	" "

Tableau V/B (suite) Interdiffusion de ZrO₂ et de la molécule stabilisante.

Matériaux	Espèces diffusantes	D°v (cm ² /s)	Température (°C)	Q (kJ/mole)	Méthode	Auteurs
CaO-ZrO ₂	Oxygène 18 en volume	6x10 ⁻³		127	A partir de la conductivité électrique	Kingéry et al. (9)
CaO-ZrO ₂ mono et polycrist.	Oxygène 18 en volume	0,018	800-1097	130	Echange gaz-solide	Simpson et al. (10)
12%mol Y-ZrO ₂	Oxygène	2,7 x 10 ⁻⁵ à 1500°K	27-1027	24	A partir des données de diffusion quasi-élastique de la lumière	Perry et al. (14)
9%mol Y-ZrO ₂ cubique	Oxygène	-----	350-1150	79	Analyse de la relaxation quadrupolaire de Ta dans l'électrolyte solide de Y-ZrO ₂ .	Baudry et al. (15)
12,5%mol Ca-ZrO ₂ cubique	Oxygène	-----	350-1150	92	Analyse de la relaxation quadrupolaire de Ta dans l'électrolyte solide de T-ZrO ₂ .	Baudry et al. (15)
12% Mg-ZrO ₂ cubique	Oxygène 18	1,02x 10 ⁻⁴	1470-1800	62,8	Echange gaz-solide	Ando et al. (12)
monocristal de Y ₂ O ₃	Oxygène 18	7,3 x 10 ⁻⁶	1100-1500	191	Echange gaz-solide	Ando et al. (17)

Tableau V-C Diffusion de l'oxygène dans la zircone.

ce couplage.

Les flux des différentes espèces sont donnés selon Howard et Lidiard (16) par:

$$J_i = - L_i \text{ grad } \mu_i + q_i L_i E \quad (5-5)$$

où J_i est le flux de l'espèce i , L_i le coefficient d'Onsager ($L_i = n_i B_i$ avec n_i le nombre d'atomes par unité de volume de l'espèce i , $B_i = D_i/kT$ sa mobilité), μ_i le potentiel chimique, q_i la charge et E le champ local de Nernst.

Pour un composé $M_\alpha O_\beta$, la condition de transport de matière électriquement neutre impose que

$$J_M/J_O = \alpha/\beta$$

D'autre part le flux moléculaire est donné par

$$J_{\text{mol}} = J_O/\beta = J_M/\alpha$$

En tenant compte de l'expression des J_i on obtient:

$$J_{\text{mol}} = - \frac{L_M L_O (\alpha \text{ grad } \mu_M + \beta \text{ grad } \mu_O)}{\alpha^2 L_O + \beta^2 L_M} \quad (5-6)$$

soit

$$J_{\text{mol}} = \frac{-(1/\beta) n_O B_O B_M (\alpha \text{ grad } \mu_M + \beta \text{ grad } \mu_O)}{\alpha B_O + \beta B_M}$$

en remplaçant L_i par $n_i B_i$ et en tenant compte que $n_O/\beta = n_M/\alpha$.

Le flux moléculaire peut encore s'écrire

$$J_{\text{mol}} = -(B_{\text{mol}}/\Omega_{\text{mol}}) \times \text{grad } \mu_{\text{mol}}$$

$$\text{avec } (1/\beta) n_O = 1/\Omega_{\text{mol}}$$

et

$$B_{\text{mol}} = B_O B_M / (\alpha B_O + \beta B_M)$$

La diffusivité moléculaire est donc

$$D_{\text{mol}} = D_{\text{O}} D_{\text{M}} / (\alpha D_{\text{O}} + \beta D_{\text{M}}). \quad (5-7)$$

Dans le cas de la zircon $\alpha = 1$, $\beta = 2$ soit

$$D_{\text{mol}} = D_{\text{Zr}} D_{\text{O}} / (D_{\text{O}} + 2D_{\text{Zr}}) \quad (5-8) \quad \text{avec}$$

$$D_{\text{Zr}} = D_{\text{Zr}_v}^{\text{Zr}} + (\pi\delta/d_g) D_{\text{Zr}_b}^{\text{Zr}}$$

$$D_{\text{O}} = D_{\text{O}_v}^{\text{O}} + (\pi\delta/d_g) D_{\text{O}_b}^{\text{O}}$$

Si l'on prend en compte les diffusions en volume et aux joints de grains. L'analyse de la relation précédente montre que la vitesse de fluage (proportionnelle au flux de diffusion) sera contrôlée dans le cas d'un cristal pur par l'espèce diffusante la plus lente sur son chemin le plus rapide.

I-2. Mécanismes de déformation.

Le mécanisme de déformation à l'échelle atomique est habituellement déterminé à partir des valeurs des exposants de taille de grain et de contrainte, de l'énergie d'activation et de l'évolution de la microstructure.

Dans ce travail il ne nous a pas été possible de déterminer l'influence de la taille de grain sur la vitesse de déformation et la discussion des mécanismes de déformation s'avère donc plus délicate. Pour nous aider, nous allons utiliser pour une certaine part les résultats d'autres auteurs que nous avons pour plus de clarté rassemblés dans le tableau V-D avec les interprétations qu'ils proposent. Ce tableau rassemble les matériaux de tailles de grains comparables aux nôtres mais également des matériaux à gros grains ($d_g > 10 \mu\text{m}$).

La plupart des expériences menées sur des polycristaux stabilisés à l'oxyde d'yttrium donnent des valeurs d'exposant de contrainte n comprise entre 1 et 3. La valeur $n = 3$ obtenue lors d'essais effectués à des températures supérieures à 1400°C

Principaux résultats des travaux sur la Zircone

Auteurs	Matériaux	Caractéristiques et conditions de déformation	n et/ou p	Q(kJ/mole)	Mécanisme de déformation suggéré.
Wakai et al. (22)	3% mol Y-ZrO ₂ 90% quadratique 10% monocliniq. d _g ≤ 0,3 μm	-fluage sous air -tension à vitesse imposée. 1000-1500°C	n=1,5 à 1150°C n=1,9 à 1250°C n=1,9 à 1350°C	586±40	$Q = H_m^{Zr} + H_m^O$ Diffusion intragranulaire
Wakai et al. (1)	3% mol Y-ZrO ₂ d _g = 0,3-0,4 μm	-fluage -tension et compr. à vitesse imposée 1100-1500°C	tension: n=1,7 compress. n=2,1 p=1,8	550-660	Glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion intragranulaire
Wakai et al. (45)	2% mol Y-ZrO ₂ d _g =0,55 μm	tension à vitesse et à contrainte imposées.	n=2 pour d _g = 0,55 μm; n = 1,6 pour d _g = 0,93 μm; n = 1,5 pour d _g = 1,4 μm.	533	Mécanisme de déformation contrôlé par la réaction d'interface. Diffusion en volume.
Nieh et al. (18)	Y-ZrO ₂ quadratique d _g = 0,33 μm	tension uniaxiale dans le vide 1450-1550°C	n = 3	—	n élevé dépendrait de combinaison de mécanismes comme par exemple le fluage diffusion et le glissement aux joints avec existence possible d'une contrainte de seuil.

Tableau V-D Quelques résultats des études mécaniques effectuées sur la zircone.

Auteurs	Matériaux	Caractéristiques et conditions de déformation	n et/ou p	Q(kJ/mole)	Mécanisme de déformation suggéré.
Hermansson et al. (2)	3% mol. ZrO ₂ 90% quadratique 10% cubique d _g = 0,3 μm	Tension -flexion 4pts 1180-1400°C	n = 1,9-2,3 pour tens. et flex.	580	Glissement aux joints de grains prépondérant.
Nauer et Carry (6)	2 lots de 3% mol. Y-ZrO ₂ . lot 1 plus pur que lot2. d _g initiale: 0,4 μm	tension et traction	n = 3,3 pour lot2 n = 2 pour lot1 p=2 pour les deux lots.	580	Grains allongés et absence de cavités dans certains échant. supporte un mécanisme de déf. transgranulaire en paral. avec le glissement aux joints.
Nauer et Carry (24)	2% Y-ZrO ₂ (TS2): 0,4-0,78 μm 3% Y-ZrO ₂ (TS3/2) 0,4-0,76 μm 4% Y-ZrO ₂ (TS4) 0,36-0,85 μm	1350-1400°C	pour ≤ 15 MPa et pour d _g ≈ 0,8 μm: TS2: n=2,3 TS3/2: n=2,6 TS4: n=2,4 p = 1 pour ≥ 15 MPa et pour d _g ≈ 0,8 μm: TS2: n=1,4 TS3/2: n=1,8 TS4: n=2 pour d _g = 0,4 μm: TS2 : ≤ 50MPa: n=2,4 ≥ 50MPa: n=1,4 p=3	590 aux faibles contraintes. 500 aux contraintes élevées.	-mécanisme de déformation contrôlé par la réaction d'interface aux faibles contraintes où Q et n sont plus élevés et p = 1. - diffusion aux joints de grains où Q et n sont plus faibles et p=3.

Tableau V-D (suite)

Auteurs	Matériaux	Caractéristiques et conditions de déformation	n et/ou p	Q(kJ/mole)	Mécanismes de déformation suggérés
Saint-Jacques et al. (4)	18% Ca-ZrO ₂ cubique dg=7-29 μm	fluage 1200-1400°C	n=1 aux faibles contraintes. tendance vers des n plus grands aux hautes contraintes. p = 1	393±27	Difficile de dire si la diffusion qui accomode le glissement aux joints de grains est inter ou intragranulaire parce que les énergies de migration en volume ou aux joints peuvent être les mêmes dans les céramiques.
P. E. Evans (44)	6% Y-ZrO ₂ dg =17 μm	fluage 1317-1535°C	n=1 entre 1200 et 6000 Psi; n=6 entre 6000 et 10300Psi.	359±125	Q comparable à l'énergie de migration mesurée par Rhodes et Carter. n=1 est associé aux microstr. où il y a formation de pores aux joints de grains. Ces pores évoluent pour former des microfissures parfois longues comparativement à la taille de grain. A ce fait est associé n=6.
Fehrenbacher et al. (34)	10,4% pond.Y-ZrO ₂ cubique dg=15-20 μm	fluage 1400-1535°C	n= 1,28-1,65	460	Q comparable à l'énergie de diffusion du cation. diffusion au joints contrôlée par les ions Zr ⁴⁺ et Y ³⁺ .

Tableau V-D (suite)

Auteurs	Matériaux	Caractéristiques et Conditions de déf.	n et/ou p	Q (kJ/mole)	Mécanismes de déformation suggérés
Dimos et al. (2)	25% Y-ZrO ₂ dg= 2,5-14,5 μm	fluage sous argon et sous plusieurs pressions partielles d'oxygène. 1400-1600°C	n=1,2±0,2 p=2,2±0,2	550 kJ/mole	Fluage diffusion de type Nabarro-Herring.
Seltzer et al. (23)	C: 10,2%pond. Y-ZrO ₂ Z: 14,5%pond. Y-ZrO ₂ dg C=12,5 μm dg Z=28,5 μm	fluage sous air, vide et argon. 1400-2000°C	Z: n=1,5 aux faibles contraintes; n=2,8 aux hautes contraintes. C: n=1,5	535±42	$Q = H_m + H_m$. Pas d'évidence de glissement aux joints à T > 1550°C. Existence d'une contrainte de seuil pour les échant. à dg < 40 μm. Les vitesses de déformation croissent avec PO ₂ : le processus qui contrôle la diffusion nécessite la migration des lacunes neutres.
Wakai et al. (20)	3%Y-ZrO ₂		n=2,1 p=1,8	380	Glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion intra- granulaire.

Tableau V-D (suite)

(6,18) interprétée comme provenant d'un mécanisme autre que la diffusion aux joints proviendrait du fait que lors de ces essais les auteurs n'ont pas tenu compte de la croissance granulaire(19).

En ce qui concerne l'énergie d'activation, si l'on excepte un zircone yttrée dont la valeur de l'énergie d'activation est de 380 kJ/mole (20), valeur réajustée depuis d'ailleurs à 490kJ/mole (21), toutes les autres valeurs sont comprises entre 500 et 600 kJ/mole. Ces valeurs sont très supérieures à toutes

celles des énergies d'autodiffusion mesurées dans la zircone et compliquent encore plus la discussion.

Ainsi que nous l'avons vu dans le paragraphe I-1, la diffusion des molécules de ZrO_2 nécessitent que les deux types d'ions diffusent simultanément et de ce fait c'est l'ion le plus lent dans son chemin le plus rapide qui va gouverner la diffusion de l'ensemble. L'énergie d'activation n'est en aucun cas la somme des énergies de diffusion et un tel accord ne peut être que fortuit (22,23).

Il semble donc très difficile d'expliquer ces hautes valeurs d'énergie d'activation. Peu d'auteurs d'ailleurs s'y sont risqués à l'exception récemment de Nauer et Carry (24).

Nauer et Carry ont en effet observé pour des matériaux dénommés TS2, TS3/2 et TS4 contenant respectivement 2, 3 et 4% molaire d'oxyde d'yttrium et de tailles de grains compris entre 0,4 et 0,8 μm , donc comparables aux nôtres, deux domaines de contrainte correspondant à des valeurs différentes de l'énergie d'activation Q et des exposants de la taille de grain p et de contrainte n . Sur la figure V-1 nous avons représenté en échelles logarithmiques $\dot{\epsilon}$ en fonction de σ pour la courbe de la variété TS2, dont le taux de d'impureté SiO_2 est voisin de celui de notre zircone B, ainsi que les résultats de quelques travaux effectués sur des polycristaux de zircone. Sur cette variété TS2 Nauer et Carry obtiennent respectivement $Q = 580$ kJ/mole, $p = 1$, $n = 2,3$ et $Q = 510$ kJ/mole, $p = 3$, $n = 1,4$ selon que la contrainte est inférieure ou supérieure à 15 MPa. Ils expliquent le domaine de haute contrainte par un fluage de type Coble et celui de basse contrainte est attribué à l'instar de Cannon et al. (25) à la diffusion aux joints de grains contrôlée par la réaction d'interface (26,27).

Pour ces auteurs (26,27) la vitesse de création ou d'annihilation des défauts est réduite par le fait que la multiplication des dislocations de joints, sources ou puits pour ces défauts, est rendue difficile; ils obtiennent alors une vitesse de déformation proportionnelle à σ^2/d .

Les résultats obtenus par Nauer et Carry sont intéressants parce que pour la première fois ils montrent un changement de mécanisme de déformation avec la

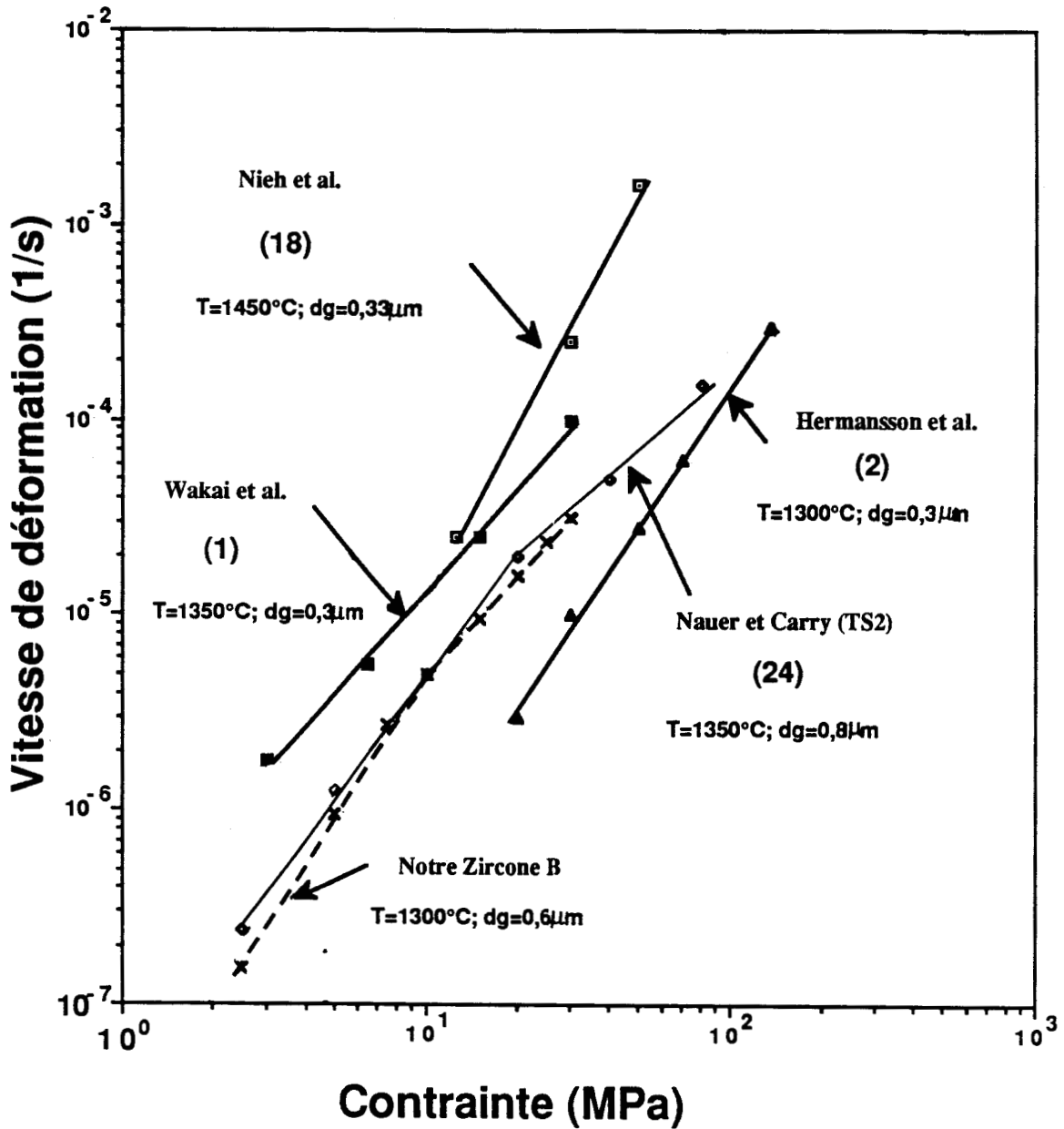


Fig. V-1 Comparaison de nos résultats à ceux d'autres auteurs.

contrainte qui permet de mieux comprendre la plasticité de ces matériaux. Toutefois à notre avis, leur interprétation peut être améliorée. En effet les modèles de diffusion contrôlée par la réaction d'interface, en particulier celui de Burton (26), ne prévoient pas explicitement une énergie d'activation différente de celle de la diffusion aux joints ou en volume. Il nous semble donc incorrect de se restreindre à la seule diffusion des espèces aux joints de grains ou à leur volume. Nous pensons pour notre part que le transport des espèces doit se faire en majeure partie par la phase vitreuse intergranulaire. Nos résultats vont dans ce sens ainsi que nous allons le démontrer dans la suite.

Tout d'abord notre Zircone B présente un comportement mécanique analogue au matériau TS2 de Nauer et Carry, énergie d'activation et exposant de contrainte augmentant aux faibles valeurs de la contrainte ($\sigma \leq 10$ à 15 MPa). Par ailleurs dans le domaine de forte contrainte, les énergies de nos matériaux A et B sont similaires. Or la valeur de l'exposant de contrainte de la variété A ($n \sim 1,1$) est la plus faible valeur jusque là publiée. Si l'on remarque maintenant que parmi toutes les variétés de zircone yttrée étudiées, c'est celle qui contient une plus grande quantité apparente de phase vitreuse aux nœuds triples, on peut comprendre que la phase vitreuse intergranulaire doit jouer un rôle essentiel dans la déformation de ce matériau et que c'est la diffusion dans cette phase qui gouverne le mécanisme de déformation. Ce modèle entraîne une vitesse de déformation en σ/d^3 (28). On peut arguer que l'exposant de taille de grain n'a pas été mesuré; nous ferons l'hypothèse que ceux mesurés par Nauer et Carry s'adaptent à nos deux variétés de matériaux c'est-à-dire 3 pour le matériau A et le domaine haute contrainte du matériau B, et 1 pour le domaine faible contrainte de ce dernier.

Dans ce cas pour le matériau A l'énergie d'activation de la déformation va être égale à la somme de l'énergie de dissolution du cristal dans le verre H_S définissant la concentration de cristal dans le verre $c = c_0 \exp(-H_S/kT)$ et de l'énergie de migration dans le verre H_G (29) soit

$$Q_A = H_S + H_G$$

En ce qui concerne le matériau B, le domaine de haute contrainte peut être expliquée pareillement et l'on retrouve effectivement $Q_B \sim Q_A$. Pour ce matériau la

quantité de phase SiO_2 semble être suffisante pour permettre une diffusion en son sein. En effet si l'on reprend le calcul fait au paragraphe I-3, cela correspond à une épaisseur de joint de 4 Å qui répartie sur 50% de ceux-ci en considérant une structure en îlots (28) porte à 8 Å l'épaisseur de la phase SiO_2 . C'est l'ordre de grandeur habituelle de l'épaisseur d'un joint à l'intérieur de laquelle se produit la diffusion. Cette épaisseur peut donc justifier d'un mécanisme de diffusion dans la phase SiO_2 . Le domaine basse contrainte peut être gouverné quant à lui par la réaction d'interface, celle-ci limitant la vitesse de transport des molécules des faces en compression vers les faces en tension.

Ceci correspond à une énergie d'activation égale à la somme de l'énergie de dissolution du cristal H_s et de la barrière d'énergie H_i à franchir de part et d'autre de l'interface (29) soit:

$$Q'_B = H_s + H_i$$

Ce modèle explique bien la variation d'énergie d'activation entre les deux domaines de contraintes. Cependant selon Raj et Chyung (28) la dépendance en contrainte de la vitesse de déformation devrait être linéaire, ce qui semble contraire aux observations de Nauer et Carry et à nos propres observations. Dans leur modèle Raj et Chyung ne considèrent pas que les sites de dissolution ou de précipitation de molécules peuvent eux-mêmes limiter la vitesse de réaction. Par contre si dans le cas où les singularités de surfaces que sont les dislocations de joints limitent ces deux mécanismes on retrouve une loi en σ^2/d .

Le modèle de Burton (26) est un modèle géométrique de multiplication de dislocations qui ne fait intervenir la diffusion que dans le calcul de la vitesse de la montée de ces dislocations. Si l'on admet qu'il est plus rapide de diffuser par l'intermédiaire de la phase vitreuse plutôt que par le volume des grains ou les joints, ces mécanismes se faisant en parallèle, alors l'énergie d'activation de la montée est H_i et la vitesse de déformation qui résulte de ce mécanisme est proportionnelle à σ^2/d donc en accord avec les résultats.

Il reste à expliquer pourquoi dans le cas du matériau B on n'observe pas un exposant de contrainte proche de l'unité à forte contrainte. Ce domaine peut correspondre tout simplement à une transition entre un domaine de très forte contrainte en σ/d^3 et le domaine contrôlé par la réaction d'interface en σ^2/d . On

devrait trouver dans ce cas une énergie comprise entre celle du matériau A et celle du matériau B à faible contrainte. D'une part les incertitudes sur la détermination des énergies d'activation sont suffisamment importantes pour que ce fait soit compatible avec les domaines d'erreur, d'autre part la composition des phases vitreuses n'est pas rigoureusement identique d'un matériau à l'autre, ce qui a alors pour effet de modifier l'énergie de dissolution H_s et donc la valeur de l'énergie d'activation à forte contrainte $H_s + H_g$.

On voit donc que nos résultats peuvent être interprétés de manière cohérente en faisant intervenir la phase vitreuse de ces matériaux. Sur la figure V-2 on a présenté les domaines théoriques d'observation des deux régimes de déformation en fonction de la contrainte et de la température pour notre taille de grain de $0,6 \mu\text{m}$.

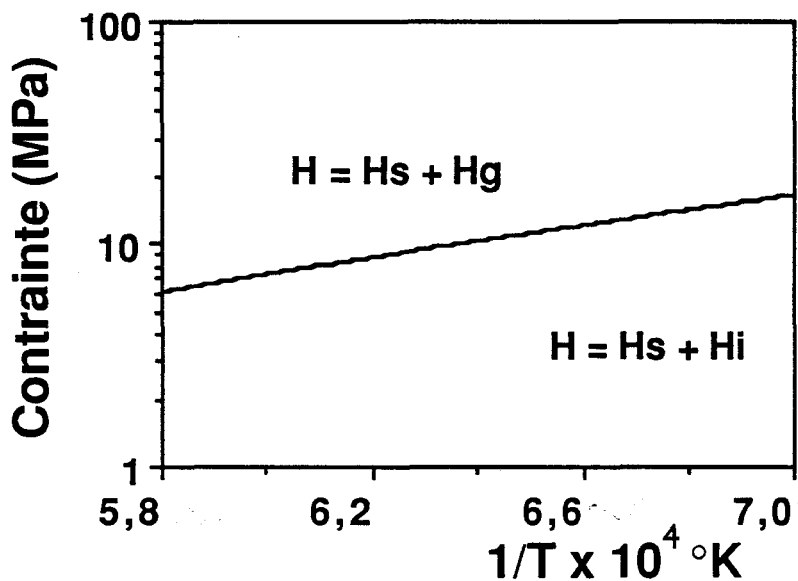


Fig. V-2 Domaines théoriques des deux régimes de déformation.

II- GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS.

Le glissement aux joints de grains des polycristaux est un mécanisme important et nécessaire faisant partie intégrante de la déformation de ceux-ci.

Ce glissement va influencer sur la cavitation (germination et croissance des cavités étant liées au fait que l'accommodation par la diffusion se fait plus ou moins bien) mais également sur les processus de réarrangement des grains, c'est-à-dire sur la topologie

du matériau ou: comment un grain voit-il son environnement évoluer? Ces deux aspects seront développés à la suite de ce paragraphe.

Bien que les évidences de glissement aux joints de grains dans les polycristaux non métalliques à grains fins soient assez fréquentes (4,18,30,31), les évaluations quantitatives des contributions relatives de ce glissement et de la déformation individuelle des grains sont assez rares. Celles publiées concernant la zircone (1,2) ou l'alumine-zircone (32,33) montrent que dans ces travaux la déformation individuelle ne représente qu'environ un quart de la déformation totale. Ces mesures sont déduites du changement de forme de grains après déformation. Bien sûr ces résultats ne peuvent être considérés comme universels, et l'on trouve de nombreuses observations expérimentales (1,3,22,34,35) où les grains sont demeurés équiaxés au cours de la déformation. La déformation intragranulaire va dépendre de la taille de grains initiale et, du domaine expérimental de température, la croissance granulaire pouvant être un frein au glissement, et du matériau lui-même.

En ce qui concerne le présent travail l'observation de grains équiaxés, les diamètres moyens selon les directions parallèles ou perpendiculaires à l'axe de compression étant quasiment identiques, et la stabilité de la taille de grain exclut toute contribution individuelle des grains à la déformation totale et confirme le rôle majeur du glissement aux joints dans la déformation de nos deux variétés de zircone.

La stabilité de la taille de grain est une observation intéressante également. Sans doute due au fait que les essais ont été effectués à des températures très inférieures à la température de frittage, elle montre que la croissance granulaire n'est pas une condition nécessaire à l'observation d'un comportement superplastique et vice-versa que celui-ci n'accélère pas la croissance granulaire dans le cas présent.

En effet dans ces matériaux à grains fins, déformation et croissance granulaire procèdent par des mécanismes similaires, c'est-à-dire des mouvements atomiques liés à la diffusion, et il n'est donc pas surprenant de s'attendre à ce que la déformation favorise la croissance (36). La zircone semble être un cas particulier au moins dans le domaine de température qui a été utilisé dans ce travail. La croissance granulaire ne pourra être efficace qu'à des températures plus élevées que celles de nos essais.

La stabilité de cette faible taille de grains est alors favorable à une contribution importante du glissement aux joints dans la mesure où la contribution intragranulaire augmenterait la surface du joint et donc l'énergie de joints dans une proportion plus importante que pour de gros grains. D'autre part selon Raj et Lange (37), la migration

diffusionnelle des joints qui aide au maintien des grains équiaxés est d'autant plus rapide par rapport à la vitesse de déformation que la taille de grain est petite. Ce qui est notre cas.

III- CAVITATION.

En raison de la faible taille de grains de nos matériaux, la cavitation n'a pas été un phénomène systématique. Elle a été surtout observée dans les conditions extrêmes de déformation: basse température ou grande vitesse de déformation, c'est-à-dire dans les cas où la diffusion n'est pas assez rapide pour accommoder le glissement aux joints. La cavitation apparaît alors aux nœuds triples en accord avec les prévisions théoriques (38), ceux-ci étant les endroits où les concentrations de contraintes sont maximum et où de ce fait la germination est la plus facile.

Des résultats expérimentaux il ressort que vis à vis de la cavitation les deux types de zircone étudiés ont des points communs mais également des différences que nous allons expliquer.

III-1. Transition ductile-fragile.

Les deux variétés A et B présentent chacune un domaine ductile et un domaine de comportement mécanique semi-fragile ainsi que l'attestent les courbes de déformation, les microstructures et la courbe de la figure IV-10 sur laquelle la densité est portée en fonction de la température. Sur ce dessin on constate que la densité décroît de manière à peu près linéaire jusqu'à une température de 1240°C puis chute fortement en dessous de cette température. La présence de la phase vitreuse est peut-être à l'origine de cette observation.

Si comme on le pense l'accommodation du glissement se fait par diffusion dans la phase vitreuse, la viscosité de celle-ci ne suit une loi d'Arrhénius que sur de petits intervalles de température, l'énergie d'activation augmentant au fur et à mesure que l'on se rapproche de la température de transition vitreuse T_g (39). Dans ces conditions la non accommodation du glissement aux joints, conséquence de ce que la diffusion n'est pas assez rapide pour relâcher les concentrations de contraintes, doit être plus rapide et plus brutale que dans le cas d'une loi d'Arrhénius classique. Un schéma purement qualitatif est proposé sur la figure V-3. Pour une vitesse de déformation ϵ donnée

imposée, la contrainte σ croît plus rapidement que la fonction exponentielle puisque Q varie en sens inverse de la température alors que les coefficients de diffusion diminuent plus rapidement. Ceci peut expliquer la transition relativement brutale entre les deux domaines.

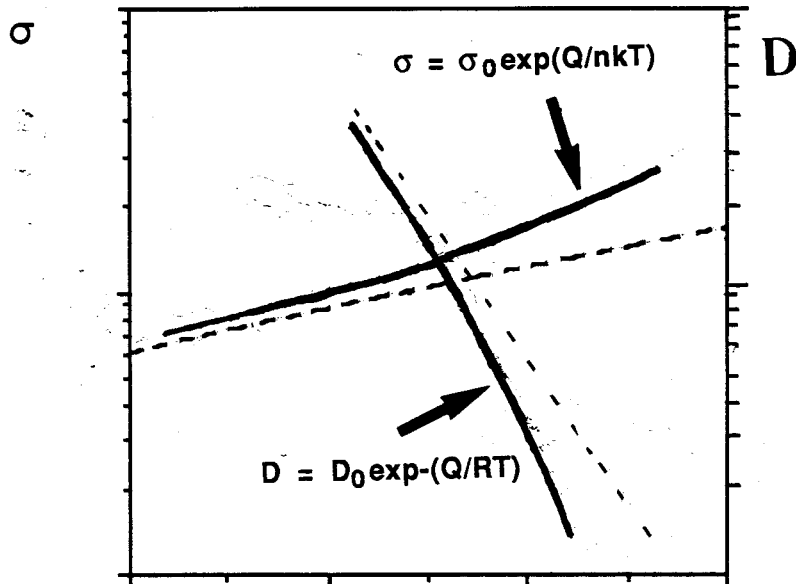


Fig. IV-3 Evolution de σ et D avec la température.

III-2. Germination et croissance.

Les principales différences résident dans les pertes de densité directement liées à la cavitation, pour des conditions de déformation analogues: température, vitesse de déformation, taux de déformation; la perte de densité du matériau A est beaucoup plus importante que celle du matériau B. La cavitation observée en fin d'essai est le résultats de deux mécanismes en série

- i) la germination des cavités,
- ii) leur croissance.

Examinons successivement ces deux étapes:

III-2.1. Germination des cavités.

Quel que soit le matériau auquel on s'intéresse les cavités ont pris naissance aux nœuds triples. C'est très visible sur toutes les micrographies où aucune cavité n'a jamais été observée en plein milieu d'un joint. Compte tenu de la densité importante des cavités qui sont présentes après déformation, il est exclu qu'elle ait pu naître à partir des rares pores pré-existants. La seule possibilité réside dans une origine mécanique liée à des concentrations locales de contraintes aux nœuds triples.

Dans le cas du matériau A, l'application d'une force sur l'échantillon produit un glissement visqueux le long des joints. La phase vitreuse aux nœuds triples est alors soumise à un champ de contrainte dont la composante hydrostatique peut correspondre selon l'orientation des joints par rapport à de la contrainte, à la traction (38). La formation de cavités dans ces minuscules poches vitreuses est alors facilitée par une faible énergie de surface et une valeur résultante de la contrainte critique de germination relativement petite, 440 MPa (cf. paragraphe IV-2) en parfait accord avec la gamme de contraintes appliquées. Chaque nœud triple contenant une poche vitreuse devient alors un site privilégié pour la naissance d'une cavité et ceci est en assez bon accord avec ce que l'on observe. Rappelons que le film vitreux n'est pas continu mais constitué d'une structure en îlots selon le modèle de Raj et Chyung (28).

Pour le matériau B, les mêmes causes produisent les mêmes effets, à la différence près cependant que les nœuds triples sont dénués de poches vitreuses visibles en microscopie électronique conventionnelle. Ce qui laisse supposer que la taille critique de germination $2 \gamma_s / \sigma_n \sim 150 \text{ \AA}$ est beaucoup plus difficile voire impossible à atteindre. La cavitation prend alors naissance dans le cristal d'énergie surfacique plus importante que celle du verre, la contrainte critique passant alors à 2500 MPa. Il en résulte une densité de cavités beaucoup plus faible que celle existant dans le matériau A.

Les étapes de germination sont donc très dissemblables d'un matériau à l'autre et c'est à notre avis la différence majeure dans la résistance à la cavitation de ces deux variétés de zircon.

III-2.2. Croissance.

La croissance des cavités est la seconde étape qui mène à leur forme finale et à la perte de densité macroscopique. Nous pensons que cette étape ne diffère pas beaucoup d'un matériau à l'autre parce que ce processus va essentiellement se faire par transfert de matière cristalline, dans un cas comme dans l'autre, probablement par les mêmes chemins que ceux d'accommodation de la déformation ou des chemins plus complexes incluant la migration dans la phase amorphe et le long des joints de grains. Nous n'avons en effet jamais observé dans la matériau A de cavités qui restaient confinées dans la phase vitreuse et la situation rejoint donc de ce point de vue le cas du matériau B.

Même si après déformation dans des conditions identiques, l'évolution globale d'un échantillon A semble très différente de celle d'un échantillon B, la croissance des cavités se fait de manière équiaxe et donne rarement naissance à des fissures. La différence tient au fait que des sites de germination sont plus nombreux dans la variété A et qu'il devient alors plus probable de trouver dans ce matériau deux cavités proches l'une de l'autre telles que leur croissance conduise à leur coalescence et à la formation d'une large microfissure. La formation de telles microfissures est également observée dans la matériau B, moins fréquemment il est vrai, si deux cavités sont suffisamment proches l'une de l'autre ainsi que l'atteste la figure V-4.

Si l'on compare les courbes de la figure IV-11 l'évolution de la cavitation avec la vitesse de déformation est identique, la pente plus forte des droites représentatives de la zircone A pouvant être reliée à une densité initiale de cavités plus importante que dans la zircone B et non à une croissance plus rapide, les conditions de croissance d'une cavité étant au regard de l'équation (1-16) sensiblement identiques d'une variété à l'autre et dépendant en grande partie de la contrainte. Pour terminer notons enfin que le phénomène de cavitation plus important dans le matériau A que dans le B n'a pas conduit d'une part à la rupture de celui-ci et d'autre part à des exposants de contraintes plus élevés. Ceci signifie que les exposants proches de 2 obtenus dans la variété B ne peuvent être reliés à un quelconque mécanisme de déformation où la cavitation serait le mécanisme prépondérant.



Fig. V-4 Pores aux joints. La flèche montre l'une des rares coalescences de deux cavités adjacentes dans le matériau de type B.

IV-ETUDE TOPOLOGIQUE.

A notre connaissance, rares sont les études (36) qui jusqu'à présent se sont intéressées à décrire les structures par des considérations topologiques qui permettent pourtant d'en quantifier l'évolution.

Cette méthode d'investigation a permis présentement de confirmer de manière approximative les conclusions de l'étude de microscopie électronique classique, à savoir la quasi-stabilité structurale de nos deux variétés de zircon. Elle a en outre permis d'observer une évolution du matériau, faible il est vrai, vers un plus grand désordre tologique et s'est donc révélée en cela une méthode d'étude plus sensible que la seule analyse en taille et forme de grains.

La stabilité structurale qui fait qu'un échantillon déformé de 100% ressemble à s'y méprendre à un échantillon brut de frittage, ne signifie pourtant pas que les échantillons n'ont subi aucun changement pendant la déformation. Au contraire, ceci implique, qu'engendrées par le glissement aux joints, des transformations élémentaires comme le changement de voisins ou la rotation des grains (40,41,42) se sont produites durant les essais mécaniques.

Si l'on considère dans les figures IV-15 a et b les points expérimentaux de nos deux variétés de zircon, on constate qu'ils se placent approximativement sur la courbe en trait plein obtenue de manière théorique, par Carnal et Mocellin (43), en considérant l'évolution de la structure dans des sections planes et en faisant l'hypothèse que la déformation ne faisait qu'intervenir que deux types d'événements

- i) l'apparition ou la disparition de grains à 3 côtés à un nœud triple et
- ii) l'échange de voisins.

Un autre prérequis étant que la fonction de distribution f_n soit celle d'un état permanent.

L'accord entre les mesures expérimentales et la courbe théorique semble indiquer que les conditions requises ci-dessus sont satisfaites. Si l'on peut aisément admettre que les seuls événements topologiques qui interviennent sont ceux rappelés ci-dessus, par contre il apparaît que la fonction de distribution n'est pas constante tout au long de l'essai, les grandeurs μ et c évoluant avec la durée de l'essai. Ceci signifie que le temps est un paramètre important de l'évolution structurale. Nous allons donc essayer d'analyser l'influence respective de chacune des variables physiques dont l'effet sur le désordre a pu être identifié, c'est-à-dire le temps t , la température T et

la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$, le taux de déformation ϵ n'étant pas une variable indépendante des précédentes d'une part et n'étant pas d'autre part une grandeur directement imposable à l'échantillon.

Si l'on se place à température constante les résultats expérimentaux indiquent:

1) qu'à taux de déformation équivalents, la durée des essais augmente le désordre topologique ce qui peut se traduire par:

si $t_1 > t_2$ alors $c_1 > c_2$ mais également

si $\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon}_2$ alors $c_1 > c_2$

2) à même temps d'essai le taux de déformation augmente le désordre c'est-à-dire

si $\epsilon_1 > \epsilon_2$ alors $c_1 > c_2$ ou de manière équivalente

si $\dot{\epsilon}_1 > \dot{\epsilon}_2$ alors $c_1 > c_2$.

A priori les conclusions ci-dessus semblent contradictoires. En fait le point n°1 est relatif à un effet couplé des paramètres t et $\dot{\epsilon}$ et si l'on replace la seconde conclusion dans la première proposition soit:

si $\dot{\epsilon}_1 < \dot{\epsilon}_2$ alors $c_1 < c_2$

cela signifie que si l'on observe $c_2 > c_1$ c'est que l'effet du temps est prépondérant sur celui de la vitesse de déformation.

Si l'effet de la température semble établi il est plus délicat à analyser d'après nos résultats et d'en saisir l'importance relative par rapport aux deux autres.

L'effet du temps peut être expliqué par la croissance granulaire. Même si celle-ci ne se fait pas sentir de manière visible sur la taille de grains, elle doit conduire par endroits à l'absorption de petits grains par les gros grains, ce qui se traduit par l'apparition de grains à grand nombre de coordination et de grains de 3 ou 4 côtés qui contribue à élargir la fonction de distribution f_n et en conséquence la densité de défauts topologiques. L'effet de la température sur la croissance granulaire est analogue à celui du temps et devrait donc conduire à une conclusion similaire. La difficulté vient de ce que les variations de μ et c sont relativement faibles.

Dans le cas de polycristaux d'alumine par exemple (36) il apparaît que la croissance granulaire contribue à augmenter de manière importante la densité de défauts topologiques. Elle pourrait donc représenter la principale cause de désordre en accord avec les observations où une taille de grain stable est corrélée avec une faible évolution structurale.

Le dernier point concerne l'influence des impuretés sur l'évolution topologique. Il n'apparaît pas que celle-ci soit dépendante dans nos expériences de la plus ou moins grande quantité de phase aux joints. On peut trouver deux raisons à cela. La première est que les mécanismes de déformation semblent identiques d'un matériau à l'autre et donc que les problèmes purement topologiques liés à la déformation doivent être semblables et inversement, le parallélisme dans les évolutions topologiques pourraient être un atout qui conforte le parallélisme dans les mécanismes de déformation. La seconde découle de ce qui a été avancé précédemment c'est-à-dire que la croissance granulaire semble être la principale cause de désordre. Aucune croissance n'a été observée pour nos deux matériaux et par conséquent, leur évolution structurale doit rester faible.

V- APPLICATION A QUELQUES EXPERIENCES DE FORMAGE.

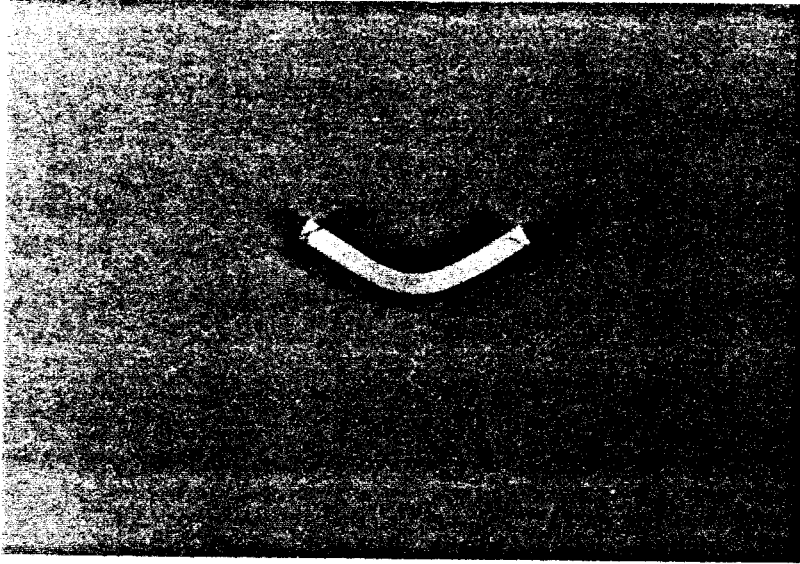
Si la présence d'une plus grande quantité de phase vitreuse aux joints peut être un avantage pour atteindre de très grandes déformations, par le fait que les contraintes nécessaires pour des conditions identiques de vitesses de déformation et de température sont plus faibles, elle réduit les propriétés mécaniques ultérieures après déformation par la cavitation importante qui y est introduite.

L'étude de la possibilité de mise en forme par déformation superplastique a donc été limitée à la variété B de zircone. Quelques éprouvettes ont donc été déformées en flexion 3 points de manière à induire dans certaines parties de celles-ci des contraintes de traction et ainsi de pouvoir avoir une idée de l'endommagement relatif à ce type d'effort.

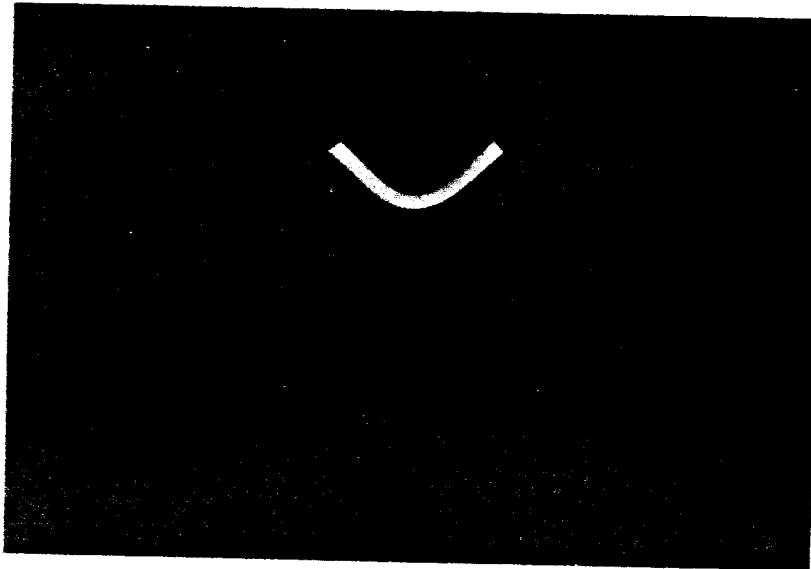
La figure V-5 montre deux éprouvettes déformées à 1340 et 1330°C respectivement, la seconde ayant été pliée jusqu'à un angle proche de 90° correspondant à une déformation de traction égale à 20% sur la fibre extérieure en son centre. Le temps nécessaire à l'enfoncement a été de 80 mn correspondant à une vitesse d'enfoncement du piston supérieur de 60 $\mu\text{m}/\text{mn}$. Les éprouvettes ont simplement subi un léger polissage de la surface en tension avant déformation.

Les surfaces en tension ont été examinées au M.E.B. Des fissures intergranulaires peu profondes, perpendiculaires à la grande dimension des barreaux, ont pu être mises en évidence dans la zone de déformation maximum (figureV-6). Dans le volume analysé sur lame mince au M.E.T., une très faible densité de cavités équiaxes (photo de la figure

V-7) a été observée à certains nœuds triples. Ceci confirme bien que l'endommagement est restreint à une zone de très faible épaisseur en surface (quelques dizaines de microns) et on peut espérer alors pouvoir atteindre des déformations plus importantes sans perte trop considérable de propriétés mécaniques.

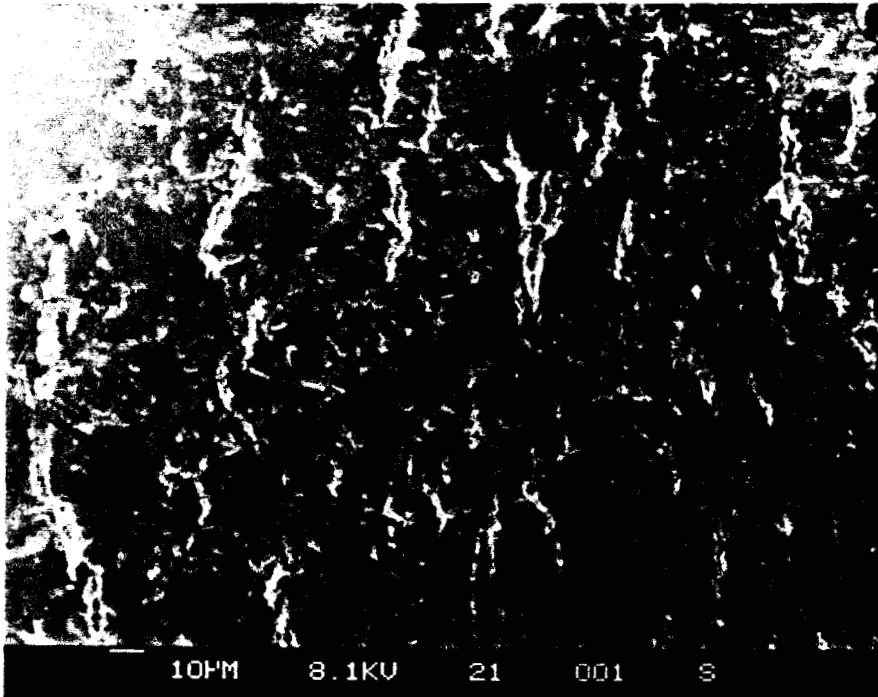


$T=1340^{\circ}C$ $\epsilon_{tract}=16\%$



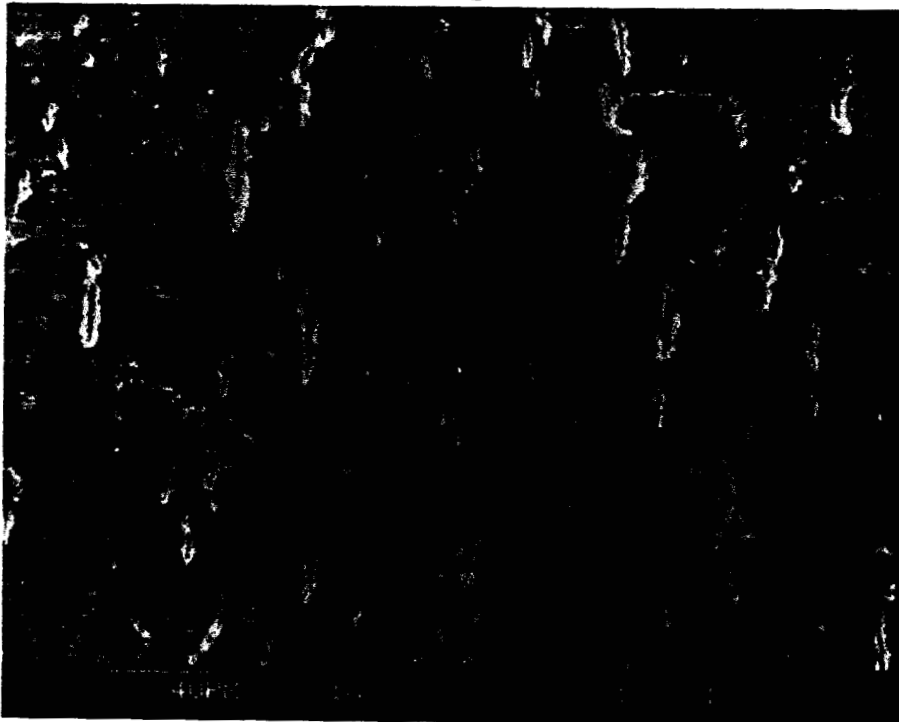
$T=1330^{\circ}C$ $\epsilon_{tract}=20\%$

Fig. V-5 Photos de 2 éprouvettes déformées en flexion 3 points.




axe de traction.

$\epsilon = 16\%$ $T = 1340^{\circ}C$



$\epsilon = 20\%$ $T = 1330^{\circ}C$

Fig. V.6 Surfaces centrales des fibres externes en traction des éprouvettes déformées en flexion . Présence de fissures perpendiculaires à l'axe de traction.

Variété B

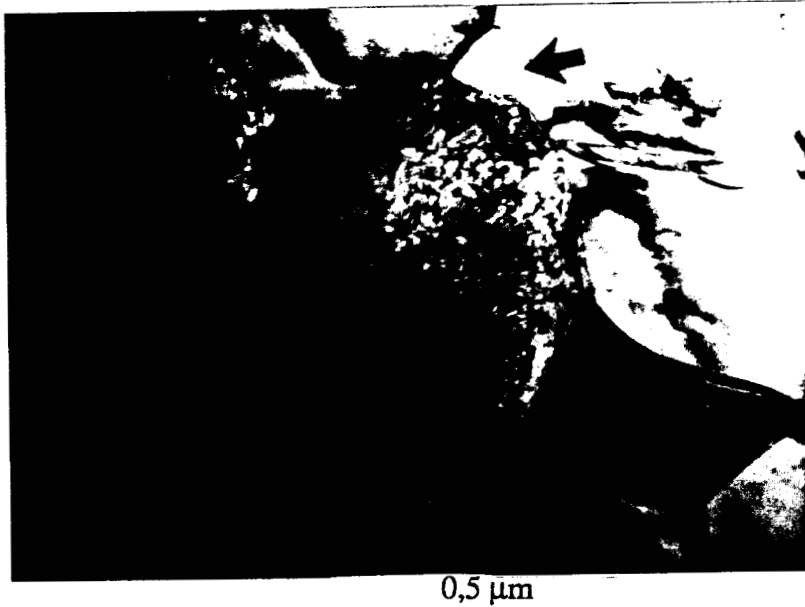


Fig. V-7 Microstructure dans l'éprouvette déformée en flexion à 1340°C montrant l'une des rares pores aux nœuds triples.

$\epsilon = 16\%$ $T = 1340^\circ C$

BIBLIOGRAPHIE

- 1-F. WAKAI, N. MURAYAMA, S. SAKAGUCHI, H. KATO et K. KURODA
Adv. Ceram., vol. 3, Science and Technology of Zirconia III,(1988),
The Amer. Ceram. Soc., p. 583.
- 2-T. HERMANSSON, K.P.D. LAGERLÖF et G.L. DUNLOP
Superplastic Deformation of Y-TZP Zirconia
Proc. Int. Conf. on Superplasticity and Superplastic Forming,
1-4 Août 1988, Blaine (U.S.A.).
- 2-D. DIMOS et K.L. KOHLSTEDT
J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987) 531
- 4-R. SAINT JACQUES et R. ANGERS
J. Amer. Ceram. Soc. **55** (1972) 571
- 5-M.L. MECARTNEY
J. Amer. Ceram. Soc. **70** (1987) 54
- 6-N. NAUER et C. CARRY
Euro-Ceram. vol. 3,
edited by G. de With, R.A. Terpstra et R. Matselaar,
Elsevier Appl. Sci., London (G.B.), (1989) p. 3.323.
- 7-W.C. MACKRODT et P.M. WOODROW
J. Amer. Ceram. Soc. **69** (1986) 277.
- 8-J.E. BAUERLE et J. HRIZO
J. Phys. Chem. Solids **30** (1969) 565.
- 9-W.D. KINGERY, J. PAPPIS, M.E. DOTY et D.C. HILL
J. Amer. Ceram. Soc. **42** (1959) 393.
- 10-L.A. SIMPSON et R.E. CARTER
J. Amer. Ceram. Soc. **49** (1966) 139.
- 11-W.H. RHODES et R.E. CARTER
J. Amer. Ceram. Soc. **49** (1966) 244.
- 12-K. ANDO, Y. OISHI, H. KOIZUMI et Y. SAKKA
J. Mater. Sci. Lett. **4** (1985) 176
- 13-Y. OISHI, K. ANDO et Y. SAKKA
Adv. Ceram. vol. 7, edited by M.F. Yann and A.H. Heuer,
(Amer. Ceram. Soc., Columbus OH. 1983). p. 208.

- 14-C.H. PERRY et A. FEINBERG
Proc. of the VIIth Int. Conf. on Raman Spectr., Ottawa (Canada),
(Amsterdam Nederlands Holland 1980) p.488.
- 15-A. BAUDRY, P. BOYER et A.L. de OLIVEIRA
Hyperf. Inter. **10** (1981) 1003.
- 16-R.E. HOWARD et A.B. LIDIARD
Rep. Progr. Phys. **27** (1964) 161.
- 17-K. ANDO Y. OISHI, H. HASE et K. KITAZAWA
J. Amer. Ceram. Soc. **65** (1983) C-222.
- 18-T.G. NIEH, C.M. McNALLY et J. WADSWORTH
Scripta Metall. **22** (1988) 1297.
- 19-T.G. NIEH, D.L. YANEH et J. WADSWORTH
Scripta Metall. **23** (1989) 2007.
- 20-F. WAKAI, S. SAKAGUCHI et H. KATO
Yogyo-Kyokai-Shi **94** (1986) 721.
- 21-F. WAKAI
Communication personnelle.
- 22-F. WAKAI, S. SAKAGUCHI et Y. MATSUNO
Adv. Ceram. Mater. **1** (1986) 259.
- 23-M.S. SELTZER et P.K. TALTY
J. Amer. Ceram. Soc. **58** (1975) 124.
- 24-N. NAUER et C. CARRY
Scripta Metall. Mater. **24** (1990) 1459.
- 25-R.M. CANNON, W.H. RHODES et A.H. HEUER
J. Amer. Ceram. **63** (1980) 46
- 26-B. BURTON
Mater. Sci. Engineering **10** (1972) 9.
- 27-E. ARZT, M.F. ASHBY et R.A. VERRALL
Acta Metall. **31** (1983) 1977.
- 28-R. RAJ et C.K. CHYUNG
Acta Metall. **29** (1980) 159.
- 29-R. RAJ et P.E.D. MORGAN
J. Amer. Ceram. **64** (1981) C-143.

30-J. CRAMPON

Thèse d'Etat, Univ. Lille (France), (1983).

31-A.H. HEUER, R.M. CANNON et J. TIGHE

Proc. of 15th Sagamore Conf., Syracuse Univ. Press (U.S.A.), (1970) p. 339.

32-F. WAKAI, H. KATO, S. SAKAGUCHI et N. MURAYAMA

Yogyo-Kyokai-Shi **94** (1986) 1017.

33-R. MARTINEZ, R. DUCLOS et J. CRAMPON

Scripta Metall. Mater. **24** (1990) 1979.

34-L.L. FEHRENBACHER F.P. BAILEY et N.A. Mc KINNON

Sampe Q. **2** (1971) 48.

35-C. CARRY et A. MOCELLIN

Ceram. International **13** (1987) 48.

36-C. CARRY et A. MOCELLIN

High ductilities in Fine Grained Ceramics,

Conf. Inter., Grenoble (France),

edited by B. Baudalet and M. Suery, C.N.R.S. Paris, (1985) p 16.1.

37-R. RAJ et F.F. LANGE

Acta Metall. **33** (1985) 699.

38-A.G. EVANS, J.R. RICE et J.P. HIRTH

J. Amer. Ceram. Soc. **63** (1980) 368.

39-J. ZARZYCKI

Les verres et l'état vitreux

Masson éditeur, Paris (1982) pp 219.

40-M.F. ASHBY et R.A. VERRALL

Acta Metall. **21** (1973) 149.

41-J.R. SPINGARN et W.D. NIX

Acta Metall. **26** (1978) 1389.

42-R.C. GIFKINS

J. Mater. Sci. **13** (1978) 1926.

43-E. CARNAL et A. MOCELLIN

Acta Metall. **29** (1981) 135.

44-P.E. EVANS

J. Amer. Ceram. Soc. **53** (1970) 365.

45-F. WAKAI et T. NAGONO

J. Mater. Sci. 7 (1988) 607.

CONCLUSION GENERALE.

Au cours de ce travail, nous avons mené des études mécanique, structurale et topologique sur deux variétés de zircone à grains fins partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium. Ces deux variétés différaient essentiellement par la teneur en impuretés silicium qui rendait visible, pour la variété A, la présence de poches vitreuses aux nœuds triples en microscopie électronique conventionnelle. La présence supposée d'une phase vitreuse intergranulaire n'a pu cependant être mise directement en évidence.

Nous avons d'abord effectué des expériences de compression à vitesse imposée constante complétées sur la variété B par des essais de fluage à contrainte relativement basse. L'évolution microstructurale a été suivie principalement en microscopie électronique en transmission dont les clichés nous ont permis de faire l'étude topologique.

Les essais de déformation ont montré que des taux de déformation importants (proches de l'unité) peuvent être atteints facilement en compression sur les deux variétés de zircone. Dans le but de connaître les mécanismes qui gouvernent la déformation de nos échantillons, les paramètres de l'équation rhéologique de fluage ont été déterminés à partir des courbes de déformation. Les résultats obtenus ont mis en évidence:

a) dans le matériau A

-la vitesse de déformation croît de façon quasi-linéaire avec la contrainte

($n=1,1$),

-l'énergie d'activation vaut 570 kJ/mole;

b) dans le matériau B

-pour des contraintes $\sigma \geq 10$ MPa, l'exposant de contrainte n vaut 1,6 environ et l'énergie d'activation Q 580 kJ/mole environ;

-pour des contraintes $\sigma \leq 10$ MPa, les valeurs de n et Q sont plus élevées et valent respectivement 2,5 et 640 kJ/mole.

Aux résultats ci-dessus s'ajoutent ceux déduits des observations microstructurales:

-les grains ont gardé dans leur ensemble leur forme équiaxée après de grandes déformations,

-il n'y a presque pas de dislocations à l'intérieur des grains,

-les pores s'initient de préférence aux nœuds triples dans les conditions de basse

température et de grandes vitesses de déformation, coalescent par endroits dans la variété A pour former des microfissures tandis que dans la variété B ils occupent tout au plus la totalité du joint;

-la cavitation se répercute sur les échantillons déformés par une perte macroscopique de leur densité d'autant plus importante que la vitesse de déformation est grande ou la température d'essai est basse.

L'étude topologique effectuée a permis d'une part d'établir la fonction de distribution du nombre de coordination f_n et d'autre part de constater une légère croissance de μ et c en fonction de la durée des essais, de la température, et du taux de déformation.

L'ensemble de ces résultats ainsi que ceux publiés dans la littérature nous ont permis de proposer un mécanisme de déformation pour nos matériaux.

La forme équiaxée des grains, la stabilité de la taille de grain ainsi que l'absence de dislocations à l'intérieur de ceux-ci, ont confirmé le rôle prépondérant du glissement aux joints de grains dans la déformation totale de ces céramiques à grains fins et l'absence de mécanisme intragranulaire.

Les valeurs de n et Q obtenues, ainsi que les mesures des exposants de taille de grain effectuées par Nauer et Carry nous ont conduit à proposer les mécanismes de déformation suivants:

Dans la variété A, le transport des atomes se fait en majorité par la phase vitreuse intergranulaire par un mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation contrôlé par la diffusion à travers la phase vitreuse.

Dans la variété B, le mécanisme gouvernant la déformation dans le domaine de haute contrainte est probablement le même que celui de la variété A (Q presque identique, n un peu plus élevé). Par contre dans le domaine de basse contrainte il semblerait que ce soit la réaction d'interface qui contrôle la vitesse de transport des molécules à travers la phase vitreuse des faces en compression vers les faces en tension, celles-ci étant émises à partir de dislocations spirales de type Burton.

La stabilité de la taille de grain dans le domaine de température étudié a montré que la croissance granulaire n'est pas un mécanisme indispensable pour observer un comportement superplastique.

L'apparition des cavités aux nœuds triples est bien en accord avec les prévisions théoriques dans la mesure où les zones de concentrations maximum de contrainte sont situées au voisinage de ces nœuds triples.

La phase vitreuse résiduelle aux nœuds triples de la variété A a pour conséquence que ceux-ci constituent des sites favorables pour la nucléation de cavités dont la coalescence conduit à la formation des fissures. Dans la variété B l'absence de ces poches vitreuses réduit la cavitation dans la mesure où il faut une contrainte plus élevée pour nucléer une cavité dans un tel matériau.

En dépit de la faible évolution structurale due à la déformation, l'étude topologique a néanmoins permis de montrer que des changements importants, tels l'apparition ou la disparition de grains à 3 côtés et l'échange de voisins entre grains avaient eu lieu durant les essais. Au cours de cette étude il est apparu en particulier que la durée de l'essai, donc le paramètre temps avait une importance prépondérante sur l'évolution topologique. La croissance granulaire même si elle n'est pas ressentie sur la taille moyenne des grains, va se caractériser par l'apparition de gros et petits grains qui va résulter en une perturbation de la fonction de distribution de la coordination des grains. L'étude topologique a montré que l'évolution avait été très faible et donc la microstructure stable. Il serait intéressant pour mieux évaluer les importances relatives de temps, de température et de la vitesse de déformation sur l'évolution structurale d'étudier des matériaux pour lesquels cette évolution est plus manifeste que dans notre cas.

Les essais de flexion 3 points effectués sur la variété B ont montré la bonne aptitude au formage de ce matériau.

La discussion des énergies d'activation et des exposants de contrainte, c'est-à-dire des mécanismes qui gouvernent la déformation, peut prêter le flanc à la critique dans la mesure où nous nous sommes basés en partie des résultats obtenus par d'autres auteurs, Nauer et Carry en particulier, pour étayer notre théorie. Il serait intéressant que des études fines des joints de grains soient faites afin de confirmer la présence de la phase vitreuse.

Ce travail trouve actuellement un prolongement dans l'étude de matériaux composites alumine/zircone. L'évolution structurale en fonction de la déformation de ces matériaux biphasés est aisée à mettre en évidence mais se prête encore mal à une quantification parce que le matériau est biphasé. Les probables processus d'interdiffusion qui modifieraient la composition chimique des grains dans le voisinage des interfaces et par conséquence les mécanismes de diffusion pourront éventuellement confirmer les mécanismes de déformation de la zircone. Ce point demande à être approfondi.

ANNEXE

Les fonctions $F(\alpha)$ relatives au volume de la cavité, à la surface de cette cavité et à celle du joint occupée par celle-ci pour les jonctions double, triple et quadruple de la figure I-7 sont les suivantes (1).

-Cavité localisée au sein d'un joint.

$$F_V(\alpha) = 2\pi/3(2-3\cos\alpha + \cos^3\alpha)$$

$$F_S(\alpha) = 4\pi(1-\cos\alpha)$$

$$F_B(\alpha) = \pi\sin^2\alpha$$

-Cavité localisée à un nœud triple.

$$F_V(\alpha) = 2 [\pi - 2\arcsin(1/2\csc\alpha) + 1/3\cos^2\alpha(4\sin^2\alpha - 1)^{1/2}\arccos(\cot\alpha/\sqrt{3})\cos\alpha(3-\cos^2\alpha)]$$

$$F_S(\alpha) - 2\cos\alpha F_B(\alpha) = 3F_V(\alpha)$$

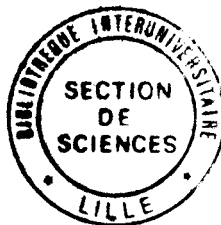
-Cavité localisée à un nœud quadruple.

$$F_V(\alpha) = 8\{\pi/3 - \arccos\{[\sqrt{2 - \cos\alpha(3 - A^2)}]^{1/2}/A\sin\alpha}\} + A\cos\alpha\{(4\sin^2\alpha - A^2)^{1/2} - A^2/\sqrt{2}\} - 4\cos\alpha(3 - \cos^2\alpha)\arcsin(A/2\sin\alpha)$$

avec $A = 2/3[\sqrt{2(4\sin^2\alpha - 1)}^{1/2} - \cos\alpha]$
et $F_S(\alpha)$ et $F_B(\alpha)$ liées de la même façon que précédemment à $F_V(\alpha)$.

1-P. J. CLEMN

Acta Metall. 3 (1950) 70.



RESUME

Au cours de ce travail, nous avons mené des études mécanique, structurale et topologique sur deux variétés de zirconne à grains fins partiellement stabilisée à l'oxyde d'yttrium qui différaient essentiellement par la teneur en impuretés silicium qui rendait visible, pour l'une d'entre elles la présence de poches vitreuses aux nœuds triples en microscopie électronique conventionnelle.

La stabilité de la forme et de la taille des grains ainsi que l'absence de dislocations à l'intérieur de ceux-ci après déformation superplastique, ont confirmé le rôle prépondérant du glissement aux joints de grains dans la déformation de ces céramiques. Les paramètres de l'équation rhéologique de déformation en température et en contrainte nous ont conduit à proposer un mécanisme selon lequel le transport des atomes se ferait en majorité par la phase vitreuse intergranulaire par un processus de dissolution-diffusion-précipitation contrôlé par la diffusion à travers cette phase. En plus pour la variété contenant le moins d'impuretés silicium un changement s'opère à faible contrainte, la réaction d'interface contrôlant alors la vitesse de transport des molécules dans la phase vitreuse.

L'étude microstructurale a montré que si une plus grande quantité de phase vitreuse aux nœuds triples est un avantage pour atteindre de très grandes déformations, les contraintes nécessaires pour des conditions identiques de vitesse et de température étant plus faibles, elle est à l'origine d'une nucléation plus facile des cavités qui coalescent parfois pour former des microfissures réduisant ainsi les propriétés mécaniques de cette variété. L'étude topologique a montré quant à elle une faible évolution de la microstructure. Il est apparu que la durée de l'essai avait une importance prépondérante sur l'évolution topologique des deux variétés de zirconne.

MOTS-CLEFS:

Zirconne; Superplasticité; Diffusion; Joint de grains; Phase vitreuse; Topologie; Cavité.