

50376  
1992  
226

62817

50376  
1992  
226

N° d'ordre 987

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

U.F.R. DE PHYSIQUE FONDAMENTALE

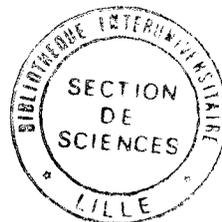
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

Spécialité : Science des matériaux

par

Fation PENI



ETUDE DU FLUAGE ET DE LA MICROSTRUCTURE DE  
COMPOSITES A BASE DE NITRURE DE SILICIUM

Soutenue le 2 Octobre 1992 devant la Commission d'Examen

Président	R. Duclos	Professeur U.S.T. Lille
Rapporteurs	F. Osterstock	Chargé de recherche C.N.R.S., Caen
	F. Thevenot	Directeur de recherche, Ecole de Mines S. Etienne
Membres	B. Cales	Directeur scientifique C.T.D., Saint Gobain
	J. Crampon	Professeur U.S.T. Lille
	G. De Portu	Directeur de recherche, NRC-IRTEC, Faenza, Italie



*Je remercie les professeurs Jean Claude Doukhan et Jean Louis Farvacque, directeurs successifs du Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide associé au CNRS ( UA 234 ), de m'avoir accueilli au sein de leur unité.*

*Je suis reconnaissant aux membres du jury : F. Thevenot, Directeur de Recherche à l'Ecole des Mines de Saint Etienne, F. Osterstock, Chargé de Recherche C.N.R.S. à Caen, B. Cales, Directeur Scientifique C.T.D. Saint Gobain, et G. de Portu, Directeur de Recherche N.R.C.-I.R.T.E.C. Faenza ( Italie ) de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.*

*Mes remerciements vont à Jacques Crampon, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour l'aide inestimable et constante qu'il m'a apporté durant toute la réalisation de cette étude, ainsi qu'au Professeur Richard Duclos, pour les discussions fructueuses qu'il m'a accordées. Qu'ils trouvent en ces mots toute ma gratitude.*

*Je tiens également à remercier toutes les personnes du laboratoire qui m'ont aidé de manière efficace à l'avancement de ce travail.*



<b>INTRODUCTION</b>	6
<b>CHAPITRE I : MECANISMES DE DEFORMATION</b>	9
I. INTRODUCTION	10
II. FLUAGE DIFFUSION	11
II-1. Modèle de Nabarro - Herring	11
II-2. Modèle de Coble	11
II-3. Glissement aux joints de grains	12
III. FLUAGE PAR DISSOLUTION - DIFFUSION - PRECIPITATION	13
IV. LA VISCOELASTICITE	16
V. FLUAGE CAVITATION	18
VI. DEFORMATION DES MATERIAUX BIPHASE	21
BIBLIOGRAPHIE	23
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	24
I. INTRODUCTION	25
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE	26
II-1. Préparation des lames minces pour observations en M.E.T.	26
II-1.1. Préamincissement mécanique	26
II-1.2. Bombardement ionique	26
II-2. Microscopie électronique en transmission ( M.E.T. )	27
II-3. Spectrométrie dispersive en énergie de rayons-X	28
II-4. Observations au microscopie électronique à balayage ( M.E.B. )	28
III. ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS-X	28
IV. MACHINES DE DEFORMATION HAUTE TEMPERATURE	29
IV-1. Choix du type d'essai : compression uniaxiale	29
IV-2. Préparation des échantillons de déformation	29
IV-3. Description de l'appareillage	30
<b>CHAPITRE III : FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU NITRURE DE SILICIUM FRITTE NATUREL</b>	
I. INTRODUCTION	37
II. FRITTAGE NATUREL DU $Si_3N_4$ EN PRESENCE DE $Y_2O_3$ et $Al_2O_3$	38
II-1. Généralités	38
II-2. Solution solide sialon- $\beta$	38
II-3. Frittage en présence de $Y_2O_3$ et $Al_2O_3$	39
II-4. Phases secondaires	40
II-5. Stabilité du nitrure de silicium	40

III. CARACTERISTIQUES DU NITRURE DE SILICIUM FRITTE NATUREL EN PRESENCE DE $Y_2O_3$ ET $Al_2O_3$	41
III-1. Composition cristalline et chimique de la poudre de $Si_3N_4$	43
III-2. Diagramme ternaire de phases $Si_3N_4$ - $SiO_2$ - $Y_2O_3$	43
III-3. Analyse des phases par diffraction de rayons-X	43
III-4. Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie de rayons-X	44
IV. ETUDE DE FLUAGE EN COMPRESSION DE LA MATRICE NSC-15/2	44
IV-1. Dépouillement des courbes $\Delta l (t)$	44
IV-2. Présentation des courbes de fluage	44
IV-3. Détermination des paramètres de fluage	47
IV-3.1. Détermination de l'exposant de contrainte	47
IV-3.2. Détermination de l'énergie d'activation	48
V. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES	50
V-1. Microscopie électronique en transmission	50
V-1.1. Microstructure des matériaux brut de frittage	
V-1.2. Microstructure des matériaux déformés	
VI. OXYDATION	52
VI-1. Identification des phases cristallines par diffraction de rayons-X	52
VI-2. Microscopie électronique à balayage et en transmission	55
VII. DISCUSSION	55
BIBLIOGRAPHIE	64

## CHAPITRE IV : FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DES COMPOSITES $Si_3N_4/TiN$ FRITTES NATUREL

I. INTRODUCTION	67
I-1. Composites électro-conducteurs à base de $Si_3N_4$	67
I-2. Usinage par décharge électrique	68
II. LE NITRURE DE TITANE	68
II-1. Caractéristiques principales du nitrure de titane	70
II-2. Résistance à l'oxydation du nitrure de titane	70
II-3. Influence de $TiN$ sur la conductivité électrique du composite $Si_3N_4/TiN$	71
II-4. Influence des particules conductrices sur les caractéristiques mécaniques du nitrure de silicium	71
III. CARACTERISTIQUES DES COMPOSITES $Si_3N_4/TiN$	73
III-1. Dénomination des composites $Si_3N_4/TiN$	74
III-2. Analyse des phases par diffraction de rayons-X	74

IV. ETUDE DE FLUAGE EN COMPRESSION DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$	74
IV-1. Présentation des courbes de fluage	74
IV-2. Détermination de l'exposant de contrainte	78
IV-3. Détermination de l'énergie d'activation	79
IV-4. Influence de la taille et de la fraction volumique des particules sur le comportement thermomécanique du composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$	79
V. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$	82
V-1. Microscopie électronique en transmission	82
V-2. Microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X	88
VI. OXYDATION DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$	88
VI-1. Identification des phases cristallines par diffraction de rayons-X	88
VI-2. Microscopie électronique à balayage et en transmission	88
VII. DISCUSSION	94
BIBLIOGRAPHIE	99

## CHAPITRE V : FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ PRESSE A CHAUD

I. INTRODUCTION	102
II. LE CARBURE DE TITANE	103
II-1. Caractéristiques principales du carbure de titane	103
II-2. Influence du TiC sur la conductivité électrique du composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$	103
II-3. Déformation plastique à haute température du TiC	104
III. CARACTERISTIQUES DU COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ PRESSE A CHAUD	104
III-1. Dénomination du matériau étudié	105
III-2. Analyse des phases par diffraction de rayons-X	105
IV. ETUDE DE FLUAGE EN COMPRESSION DU COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$	105
IV-1. Présentation des courbes de fluage	105
IV-2. L'exposant de contrainte	105
IV-3. L'énergie d'activation	108
V. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES	108
V-1. Microscopie électronique en transmission	108
V-2. Microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X	112
VI. OXYDATION	112
VII. DISCUSSION	116
BIBLIOGRAPHIE	120

<b>CHAPITRE VI : FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU COMPOSITE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/(TiN+TiC). COMPARAISON DES RESULTATS</b>	
I. INTRODUCTION	122
II. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES	123
II-1. Influence des particules de TiN et de TiC sur la conductivité électrique des composites Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /(TiN+TiC)	123
II-2. Dénomination des matériaux	123
III. COMPARAISON DES PROPRIETES EN FLUAGE	124
III-1. Comparaison des courbes de fluage	124
III-2. Comparaison des exposants de contrainte	124
III-3. Comparaison des énergies d'activation	124
IV. DISCUSSION	127
BIBLIOGRAPHIE	132
CONCLUSION	133
Annexe 1 : Emplacement de la matrice NSC-15/2 dans le diagramme ternaire et calcul du taux de substitution de Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> -β	136
Annexe 2 : Spectres de diffraction des rayons-X	140
Annexe 3 : Détermination de la fraction surfacique S en fonction de δ	144
Annexe 4 : Application du modèle de Chen aux composites	146

# INTRODUCTION



Les céramiques techniques, développées ces dernières années, présentent une résistance à l'oxydation et à la corrosion et des propriétés mécaniques à haute température supérieures à celles des matériaux usuels. Ces céramiques peuvent se présenter sous la forme de matériaux monophasés ou de composites renforcés par des whiskers, des plaquettes ou des particules.

Les domaines d'application privilégiés des céramiques techniques sont variés et on peut envisager leur utilisation dans les machines thermiques à haut rendement et dans les moteurs adiabatiques, et leur emploi comme outils de coupe.

L'une des céramiques les plus importantes pour des applications de structure à haute température nécessitant de bonnes propriétés thermomécaniques est le nitrure de silicium  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , qui combine à la fois une bonne résistance à l'oxydation et au choc thermique, une faible conductivité thermique et une faible masse volumique.

Cependant, la réalisation d'ensembles mécaniques en nitrure de silicium présente un problème spécifique, puisque la densification de cette céramique exige la présence d'ajouts à base d'oxydes métalliques. Par conséquent, le caractère réfractaire du nitrure de silicium se trouve modifié par les propriétés de la phase vitreuse résiduelle résultant de ces ajouts.

Par ailleurs, l'obtention de pièces de géométrie complexe et de bonne résistance mécanique est limitée par les difficultés d'un usinage qui nécessite des outils diamantés. Aujourd'hui, une autre technique attractive d'usinage de pièces compliquées par électroérosion offre une voie nouvelle pour pallier cette difficulté. Cependant, la conductivité électrique du nitrure de silicium n'est pas suffisante pour lui appliquer directement ce procédé. La réalisation de composites à base de nitrure de silicium et de particules conductrices permet d'atteindre des seuils de conductivité convenable et fait espérer la possibilité de créer des nuances dont les performances à haute température surpassent ou au minimum égalent celles du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Dans ce travail nous étudions le comportement en fluage par compression à haute température des composites à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contenant des particules conductrices de  $\text{TiN}$  et de  $\text{TiC}$ . En outre, les mécanismes microscopiques qui gouvernent la déformation sont identifiés.

Dans le premier chapitre nous rappelons les principaux modèles de fluage diffusion et surtout ceux adaptés aux microstructures à phase vitreuse résiduelle. Un modèle rhéologique qui décrit le comportement des "composites particuliers" est aussi présenté.

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

L'étude du fluage et de la microstructure du nitrure de silicium fritté naturel est présenté dans le chapitre III.

Dans le quatrième chapitre nous présentons l'étude du fluage et de la microstructure des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  frittés naturels, en portant surtout notre attention à l'influence de la taille et de la fraction volumique des particules conductrices de TiN sur le comportement en fluage du composite.

Le cinquième chapitre concerne l'étude du fluage et de la microstructure du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  pressé à chaud, et en particulier, l'évolution de la microstructure de ce composite sous l'influence des particules de TiC "chimiquement actives".

Le fluage et la microstructure du composite mixte  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  font l'objet du dernier chapitre. La comparaison des propriétés en fluage de tous les matériaux étudiés nous permet de préciser l'effet des particules de TiN et de TiC sur les mécanismes de déformation.

**CHAPITRE I**  
**MECANISMES DE DEFORMATION**



## I. INTRODUCTION

Dans ce premier chapitre nous allons rappeler les principaux modèles concernant les mécanismes de déformation des céramiques polycristallines. Les études ont montré que la déformation procède essentiellement par diffusion de lacunes à travers les grains ou le long des joints de grains. Donc, nous examinerons tout d'abord les modèles de fluage - diffusion et nous discuterons le rôle du glissement au joint qui lui est couplé.

La présence d'une phase vitreuse résiduelle du frittage dans nos matériaux, nous conduit à présenter un modèle adapté à ce type de microstructure et basé sur le mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation.

Ensuite, nous aborderons deux aspects importants du comportement des céramiques à phase vitreuse intergranulaire. Il s'agit des phénomènes de viscoélasticité et de cavitation, contribuant tous les deux au fluage.

Enfin, puisque nos matériaux sont des composites à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contenant des particules de  $\text{TiN}$  et de  $\text{TiC}$ , nous présenterons un modèle rhéologique de comportement de composites "biphasés".

## II. FLUAGE DIFFUSION

### II-1 Modèle de Nabarro - Herring

Nabarro [ 1 ] a montré que la concentration à l'équilibre thermique des lacunes  $C_0$ , est modifiée au voisinage des surfaces orientées de façon différente dans le champ de contrainte appliqué. Le cas typique est celui d'un cristal cubique de taille  $d$  soumis à une contrainte de cisaillement pur : l'enthalpie de formation d'une lacune augmente de la quantité  $\sigma\Omega$  sur les faces en compression et diminue de la même quantité sur les faces en traction. Les concentrations de lacunes sur les faces en traction et en compression sont respectivement :

$$C_+ = C_0 \exp(+\sigma\Omega / kT)$$

$$C_- = C_0 \exp(-\sigma\Omega / kT)$$

Le gradient de concentration  $2\sigma\Omega/kTd$  apparu entre les faces en traction et en compression provoque un flux de lacunes des faces en traction vers les faces en compression, et donc, un flux d'atomes en sens inverse. Ce transport de matière conduit à une déformation macroscopique du cristal.

Herring [ 2 ] applique ce modèle au cas des polycristaux à grains fins, et aboutit à l'équation du fluage - diffusion en volume :

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

:  $D_v$  est le coefficient d'autodiffusion en volume,

:  $d$  est la taille moyenne des grains.

### II-2 Modèle de Coble

Le modèle de Coble [ 3 ] ne diffère de celui de Nabarro - Herring que par le fait que la diffusion se fait le long des joints de grains et non plus en volume. L'équation caractéristique de ce mécanisme s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14\pi\sigma\Omega\delta_j D_j}{kTd^3} \quad (1-2)$$

- :  $D_j$  est le coefficient de diffusion aux joints de grains,
- :  $\delta_j$  est 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. En général, le fluage de type Nabarro - Herring est observé à haute température et le fluage de type Coble pour des température plus faibles, puisque  $D_j\delta_j/D_v$  très faible à haute température, augmente lorsque T diminue.

La dépendance linéaire de la vitesse de fluage - diffusion avec la contrainte appliquée montre que pour des faibles contraintes, ce mode de fluage dominera les autres mécanismes possibles qui font intervenir les dislocations et pour lesquels la vitesse de fluage est proportionnelle à  $\sigma^n$ ,  $n > 1$ . La proportionnalité de la vitesse de déformation à  $d^{-2}$  ou  $d^{-3}$  prévoit que ce type de fluage est d'autant plus important que la structure est constituée de grains plus fins.

### II-3 Glissement aux joints de grains

Dans le cas du fluage - diffusion, la matière est transportée des faces en compression vers les faces en traction. Cependant, l'accommodation de la déformation plastique des grains se fait par glissement aux joints de grains [ 4 - 6 ]. Dans le cas contraire, la cohésion du matériau ne peut pas se maintenir et des cavités y développent. Ce processus est montré schématiquement dans la figure 1. Ce glissement aux joints de grains se produit sous l'influence des champs de contrainte dus à l'arc-boutement de deux grains adjacents, soit sur leurs noeuds triples, soit sur leurs aspérités communes.

Le problème de la compatibilité de déformation et de la relation entre le glissement aux joints et le transport de matière par diffusion a été étudié en particulier par Raj et Ashby [ 6 ]. Ils ont montré que le flux de diffusion et le glissement aux joints sont couplés. La déformation résultante peut être indifféremment décrite comme due au fluage - diffusion accommodé par glissement aux joints ou au glissement aux joints accommodé par fluage - diffusion. Ainsi donc, le glissement et la diffusion sont tous les deux nécessaires, ils contribuent tous les deux à la déformation et sont des mécanismes d'accommodation l'un pour l'autre.

Cependant, dans le cas des grandes déformations, la contribution du glissement aux joints devient essentielle. Ici, 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.

Rachinger [ 7 ] 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. Ashby et Verrall [ 8 ] ont élaboré un modèle d'intercalation de grains avec accommodation par fluage - diffusion (Fig.2 ). Ce type de glissement de réarrangement contrôlé par la diffusion de matière entre les joints peut conduire à la superplasticité structurale des céramiques [ 7, 8 ].

### III. FLUAGE PAR DISSOLUTION - DIFFUSION - PRECIPITATION

Dans les céramiques polycristallines contenant une phase vitreuse résiduelle, les champs de contrainte qui se développent à partir du glissement des grains entravé par les aspérités de leur joint commun, peuvent être la source des gradients de potentiel chimique requis pour induire un mécanisme de dissolution - reprécipitation conduisant à un fluage diffusion. Raj et Chyung [ 9 ] ont développé un modèle de fluage par dissolution - diffusion - précipitation dans lequel la vitesse de déformation est analysée en termes de transport de matière à travers la phase vitreuse. Le modèle utilisé consiste en une structure de joints de grains en îlots séparés par des canaux de phase vitreuse ( Fig.3 ).

Pour Raj et Chyung [ 9 ], le processus atomique permettant le transport des atomes d'une interface AA' vers une autre BB' ( Fig.4 ), s'effectue en deux étapes séquentielles :

- le transfert des atomes à travers l'interface cristal/verre,
- la diffusion de matière au sein de la phase vitreuse.

Dans le cas où les deux processus correspondant à des vitesses de fluage respectives  $\dot{\epsilon}_1$  et  $\dot{\epsilon}_2$  interviennent, la vitesse de fluage totale  $\dot{\epsilon}$  s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_1 \dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2} \quad (1 - 3)$$

Si la diffusion à travers la phase vitreuse est la plus rapide, le fluage est contrôlé par les réactions d'interface. L'équation phénoménologique que proposent alors Raj et Chyung est celle qui correspond à la vitesse normale de l'interface en traction due au dépôt des atomes. Elle s'écrit donc :

$$\dot{\epsilon}_1 = \frac{\sigma \Omega k_1}{2kT(1-x)d} \quad (1 - 4)$$

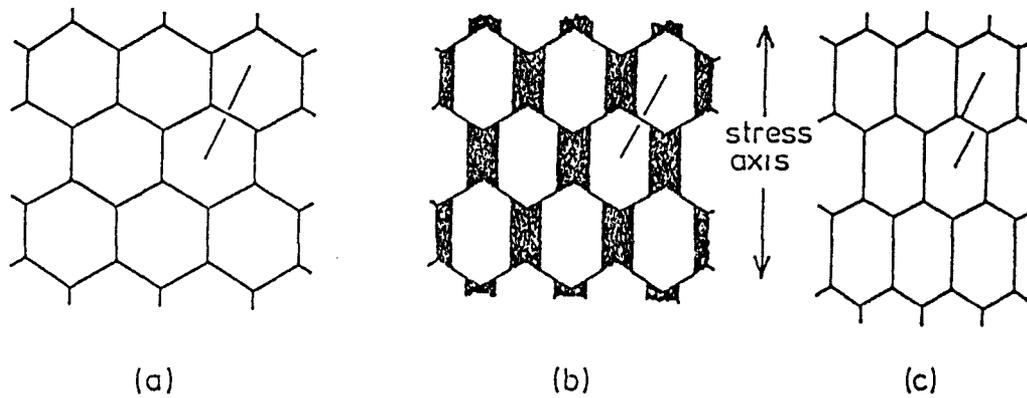


Figure 1 Présentation schématique d'un repère divisé en deux segments décalés au niveau de joint par le glissement au joint pendant le fluage-diffusion.  
 b) Au contraire, s'il n'y a pas de glissement, des cavités y développent [ 6 ]

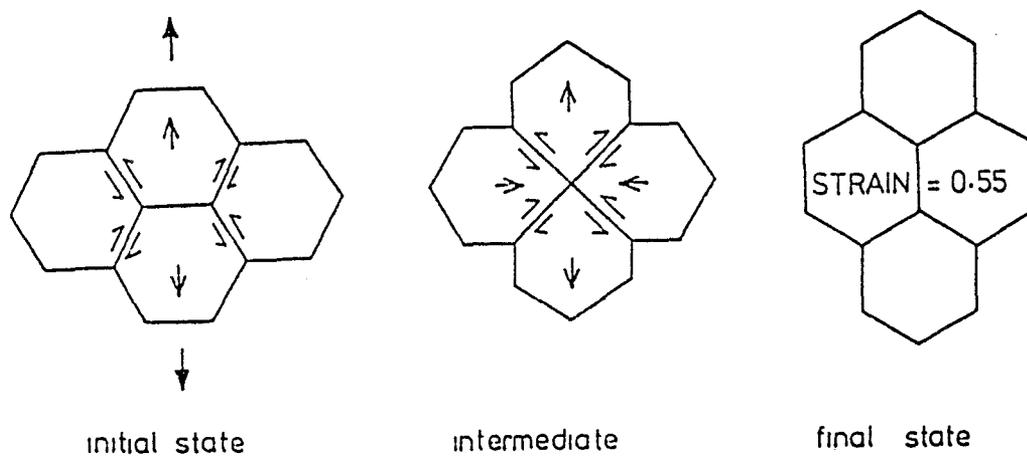


Figure 2 Evénement unité de déformation par intercalation de grains. La déformation finale d'un groupe de 4 grain est  $\epsilon = 55\%$ , mais la forme des grains reste inchangée [ 8 ]

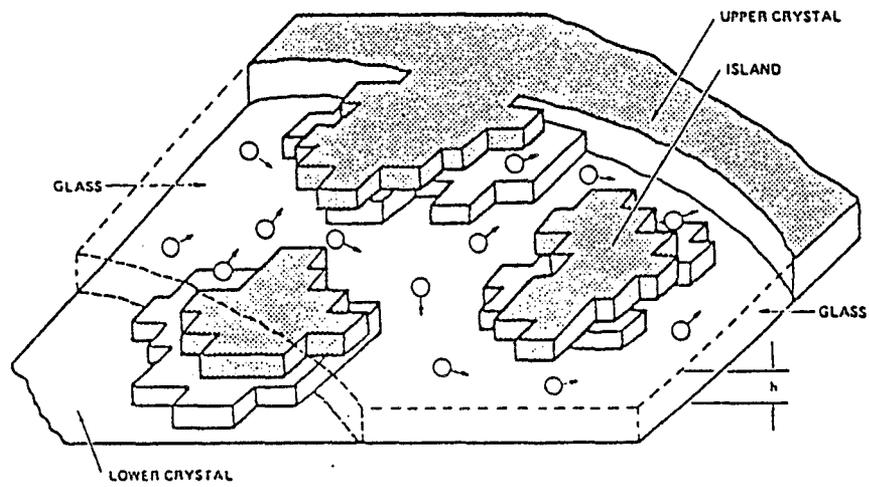


Figure 3 Schéma de structure en îlots du joint. La couche vitreuse d'une épaisseur  $h$  occupe la fraction de surface  $x$  dans le joint [ 9 ]

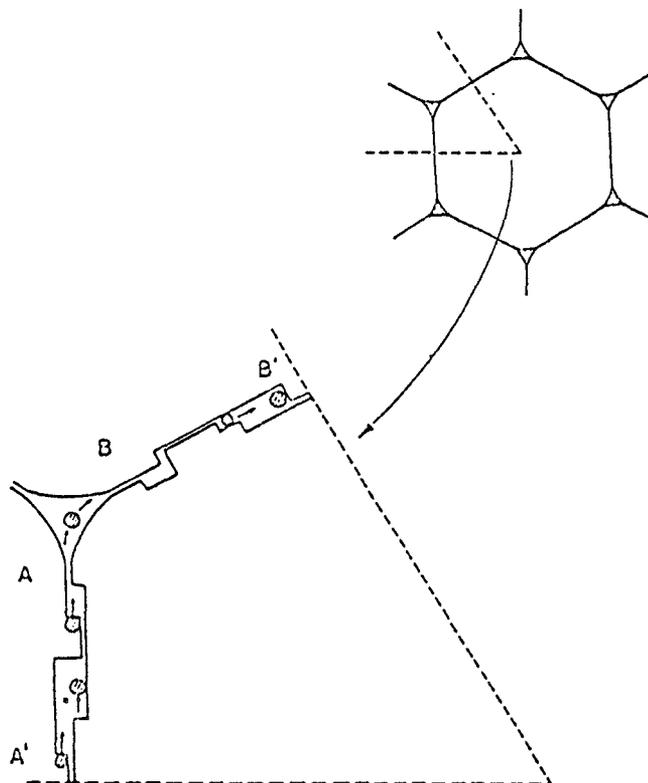


Figure 4 Illustration du processus atomique par lequel les atomes sont transportés d'une facette  $AA'$  de grain vers une autre  $BB'$  [ 9 ]

- :  $(1 - x)$  est la fraction surfacique du joint supportant la contrainte normale,
- :  $k_1 = \Omega N_0 \vartheta_t$  est la vitesse de réaction, proportionnelle à la concentration surfacique de sites disponibles  $N_0$  pour le transfert d'atomes thermiquement activé et de fréquence :
- $\vartheta_t = \vartheta_0 \exp(-\Delta H/kT)$ ,
- :  $\Omega$  est le volume molaire,
- :  $d$  est la taille de grain.

Si, à l'inverse, la vitesse de fluage est contrôlée par la diffusion à travers la phase vitreuse, elle se déduit simplement de l'équation de Coble :

$$\dot{\epsilon}_2 = 14\pi \frac{\sigma \Omega \bar{c} x h_0 D}{(1-x) k T d^3} \quad (1-5)$$

:  $\bar{c} x h_0 D$  qui se substitue à la diffusivité au joint  $\delta_j D_j$  de l'équation de Coble, est proportionnel à l'épaisseur effective du film vitreux  $x h_0$  et à la diffusivité du milieu de viscosité  $\eta = \frac{kT}{6\pi\Omega^{1/3}D}$

#### IV. LA VISCOELASTICITE

Lors de l'étude du fluage par compression du nitrure de silicium fritté sous charge Lange et al. [ 10 ] ont constaté un recouvrement partiel de la déformation lors de la décharge des échantillons.

Ce comportement, communément observé dans les verres et les vitrocéramiques [11] est d'origine viscoélastique. Dans le cas du nitrure de silicium il provient d'une part de la réponse propre de la phase vitreuse intergranulaire et, d'autre part, de la relaxation des déformations élastiques accumulées par l'arc-boutement des grains sur les aspérités des joints, au cours du glissement aux joints de grains. Ces aspérités sont, soit des marches de hauteur réticulaire qui s'emboitent le long des joints de grains, de la façon présentée sur la figure 5, soit des microprécipités intergranulaires.

Pour rendre compte de cet effet, Lange et al. [ 10 ] ont élaboré un modèle simplifié qui exprime la déformation viscoélastique en fonction du temps. La vitesse de glissement relative des grains est gouvernée par la viscosité dynamique  $\eta$  et l'épaisseur  $h_0$  du fluide qui les sépare, ainsi que par le module élastique  $E$  des grains. Cette situation s'inspire du modèle du solide de Kelvin ( Fig.6 ) qui consiste en un ressort de Hooke représentant l'aspérité élastique sur le joint, en parallèle avec un frotteur rendant compte de la viscosité de la phase intergranulaire.

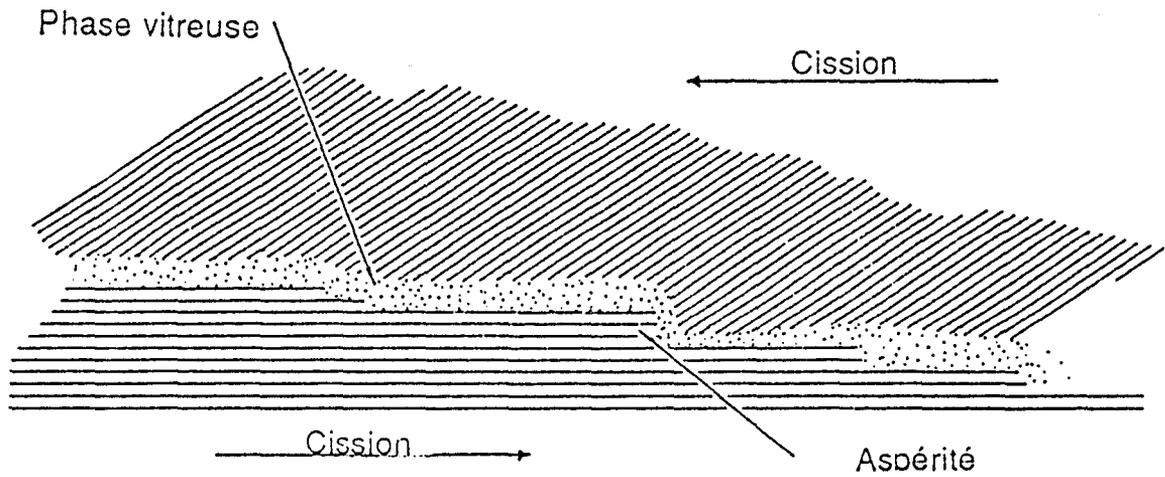


Figure 5 Modèle physique du comportement viscoélastique aux joints de grains du nitrure de silicium [ 10 ]

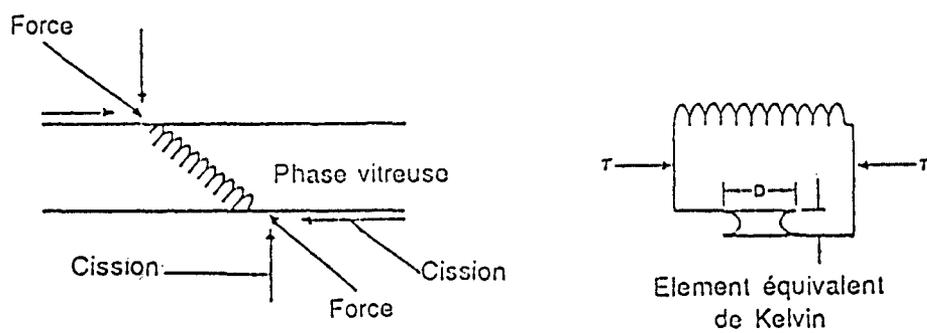


Figure 6 Modèle rhéologique du Kelvin [ 10 ]

Dans ce schéma, la cisssion locale  $\tau$  appliquée sur le joint de grain est égale à la somme des contraintes dues au ressort et au frotteur. On a :

$$\tau = ER_1\varepsilon_v + \eta R_2\dot{\varepsilon}_v \quad (1 - 6)$$

:  $R_1 = A/D^2$  représente le rapport de l'aire des aspérités (A) à celle des joints ( $D^2$ ),

:  $R_2 = D/h_0$

L'intégration de l'équation différentielle précédente permet d'exprimer la composante viscoélastique de la déformation :

$$\varepsilon_v = \frac{\tau}{ER_1} [1 - \exp(-\frac{t}{\theta})] \quad (1 - 7)$$

:  $\theta = \frac{\eta R_2}{ER_1}$  exprime le temps de relaxation caractéristique d'un événement viscoélastique élémentaire.

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

## V. FLUAGE - CAVITATION

La formation de cavités dans les matériaux céramiques contribue généralement à leur déformation globale. Une phase vitreuse intergranulaire, même en faible quantité, peut avoir une incidence prépondérante sur le mécanisme de croissance des cavités dans ces matériaux.

D'une manière générale, la cavitation suit un processus de nucléation - croissance - coalescence, dont Tsai et Raj [ 12 ] ont parfaitement décrit les différentes séquences. Selon ces auteurs, les cavités prennent naissance aux noeuds triples. En effet, le film vitreux intergranulaire favorise le glissement aux joints de grains, produisant ainsi une contrainte de traction hydrostatique ( Fig.7a ), sous l'effet de laquelle les poches vitreuses peuvent finir par caviter ( Fig.7b ). Le mécanisme de croissance - coalescence des cavités, suggéré par ces mêmes auteurs, est présenté dans la figure 7c.

Lorsqu'une contrainte de traction est appliquée sur l'interface joint de grain/film vitreux, les grains peuvent se séparer et il se produit alors une croissance des cavités au sein du film visqueux. Les deux dernières étapes du processus, essentiellement contrôlées par l'épaisseur de la phase vitreuse intergranulaire, peuvent conduire à une importante microfissuration au sein du matériau.

Evans et Rana [ 13 ] ont établi, à partir d'un modèle statistique de distribution des microfissures formées par croissance visqueuse ou diffusive de cavités, l'expression de la vitesse de fluage associée à la cavitation et correspondant à différents types de microstructure.

Le premier type de microstructure est formé d'un matériau polycristallin sans aucune seconde phase vitreuse ( Fig.8a ). Dans ce cas, les cavités prennent naissance à proximité des noeuds triples en raison des concentrations locales de contraintes de traction dues au glissement aux joints de grains. Ces cavités se propagent ensuite principalement par migration d'atomes le long des joints de grains et des surfaces des cavités.

Dans le deuxième type de microstructure, la phase amorphe est confinée aux noeuds multiples des joints de grains ( Fig.8b ). Dans ce cas, la phase amorphe participe à l'extension de la cavité en fournissant un chemin de diffusion rapide aux atomes et en modifiant les conditions d'équilibre des cavités. Néanmoins, les cavités croissent et coalescent par migration diffusive des atomes le long des joints. Pour ce type de microstructure, la vitesse de déformation par fluage a pour expression :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \sigma^{3n+1} \exp\left(-\frac{nQ}{kT}\right) \quad (1 - 8)$$

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

Notons que sous cette forme, la vitesse de déformation semble dépendre fortement de la contrainte.

Le troisième type de microstructure est caractérisé par des grains entièrement enrobés par un film continu de phase amorphe ( Fig.8c ). La nucléation des cavités est encore considérée comme localisée au voisinage des noeuds triples. Leur croissance s'effectue le long des joint et est fortement influencé par la présence de la phase visqueuse; elle se produit par déformation visqueuse. L'expression de la vitesse de déformation pour ce cas est :

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^{n+1} \exp\left(-\frac{nQ_{\eta}}{kT}\right) \quad (1 - 9)$$

:  $Q_{\eta}$  est l'énergie d'activation de l'écoulement, dont la viscosité vaut  $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{Q_{\eta}}{kT}\right)$

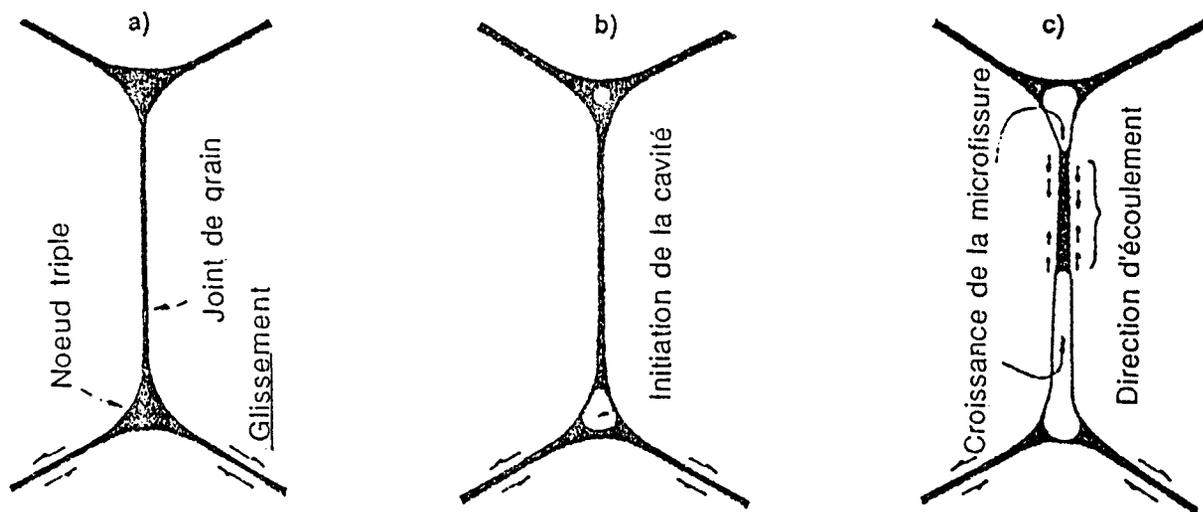


Figure 7 Description schématique de la création des microfissures [ 12 ]

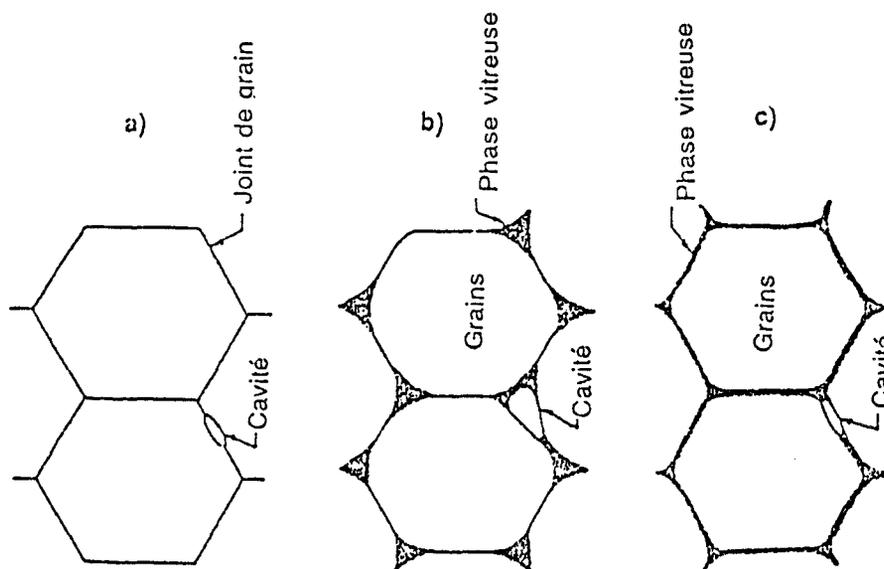


Figure 8 Schéma d'une cavité dans une microstructure a) sans phase vitreuse, b) à phase vitreuse isolée, c) à phase vitreuse continue [ 13 ]

Ce dernier modèle a été appliqué aux résultats de Lange [ 14 ] sur le HPSN fritté avec MgO et dans ce cas  $n = 1$ , donc :

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^2 \exp\left(-\frac{Q_n}{kT}\right) \quad (1 - 10)$$

Il faut remarquer que la prise en compte d'une microstructure en îlots, associée au mécanisme de dissolution - précipitation, peut conduire à un mode de cavitation plus complexe.

## VI. DEFORMATION DES MATERIAUX BIPHASES

Modèle rhéologique de Chen [ 15 ]

La déformation plastique d'un composite "biphasé" dépend des fractions volumiques de deux phases, de leur distribution et de leurs résistances respectives à la déformation. Lorsqu'une phase est dispersée par hasard et est entourée par l'autre, un modèle rhéologique d'écoulement incompressible ( $\nu=0,5$ ) d'un fluide contenant des particules en suspension est bien adapté à la déformation plastique de ce composite [ 15]. Le comportement d'un fluide Newtonien avec une suspension diluée de particules dures et sphériques, est bien connu [ 16 ].

Chong et Chen [ 17 ] ont appliqué ce modèle dans le cas d'un composite zircone/mullite, où la zircone ( $ZrO_2$ ) est traitée comme un "continuum" homogène contenant des inclusions "dures et inertes" de mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ). Donc, les deux phases ont des résistances très différentes à la déformation.

La déformation de la matrice suit la loi de Norton :

$$\dot{\epsilon}_0 = \alpha \cdot (\sigma/\sigma_0)^n \quad (1 - 11)$$

où  $\alpha$  est une vitesse de référence;  $\sigma_0$  - une contrainte de référence ;  $n \geq 1$ .

Le comportement du composite est décrit par une loi semblable :

$$\dot{\epsilon} = A \cdot \alpha \cdot (\sigma/\sigma_0)^n \quad (1 - 12)$$

:  $A < 1$  est une constante sans dimension. Le but, ici, est de trouver la constante  $A$  comme une fonction de la fraction volumique des inclusions  $\rho$ , c.a.d.  $A = f(\rho)$ .

Dans le cas d'un matériau linéaire (  $n = 1$  ), la théorie prédit  $A = (1 - \rho)^q$ , où  $q = 2,5$  pour des particules sphériques dures [ 18 ], ce qui est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Dans les deux cas ( particules "dures" ou "molles" ), le comportement du composite obéit à la relation  $(1 - \rho)^q$ , où  $q$  est positif ou négatif selon que la phase secondaire est "dure" ou "molle".

A la suite de ces considérations, nous pouvons prédire que le comportement rhéologique d'un composite "biphasé", dont les phases ont des résistances différentes à la déformation, suit la même loi que celle de la matrice, mais avec un facteur numérique proportionnel à  $(1 - \rho)^q$ . Cependant, avant d'appliquer cette théorie, il faut s'assurer au moins que, l'addition de particules ne change pas l'exposant de contrainte.

## BIBLIOGRAPHIE

1. F.R.Nabarro, Report of a conference on Strength of Solids, Bristol, 7 - 9 July, 1947,
2. C.Herring, J.Appl.Phys., **21**, 1950, 437
3. R.L.Coble, J.Appl.Phys., **34**, 1963, 1679
4. I.M.Lifshitz, Soviet.Phys., **17**, 1963, 909
5. R.C.Gifkin and T.G.Langdon, Scripta Metall., **4**, 1970, 563
6. R.Raj and M.F.Ashby, Metall.Trans., **2**, 1971, 1113
7. W.A.Rashinger, J.Inst.Metall., **81**, 1953, 33
8. M.F.Ashby and R.A.Verrall, Acta Metall., **21**, 1973, 149
9. R.Raj and C.K.Chyung, Acta Metall., **29**, 1981, 159 - 66
10. F.F.Lange, D.R.Clarke, B.I.Davis, J.Mat.Sci., **15**, 1980, 611 - 15
11. R.Morrell and K.H.G.Ashbee, J.Mat.Sci., **8**, 1973, 1271
12. R.L.Tsai and R.Raj, Acta Metall., **28**, 1982, 1043 - 58
13. A.G.Evans and A.Rana, Acta Metall., **28**, 1980, 129 - 140
14. F.F.Lange, B.I.Davis, D.R.Clarke, J.Mat.Sci., **15**, 1980, 601 - 610
15. I - Wei Chen, Superplastic flow of two - phase alloys, Inter.Conf. on superplasticity, Grenoble Sept. 16 - 19, 1985, Ed. du C.N.R.S., Paris, pp. 5.1 - 5.20
16. A.Einstein, Ann.Phys., **19**, 1906, 289
17. Chong K.Yoon and I-Wei Chen, J.Am.Ceram.Soc., **73 (6)**, 1990, 1555 - 65
18. M.P.Cleary, I - Wei Chen and S - M.Lee, J.Eng.Mech., ASCE **106**, 1980, 861

**CHAPITRE II**  
**TECHNIQUES EXPERIMENTALES**



## I. INTRODUCTION

L'obtention d'informations précises à partir des essais de fluage nécessite une attention particulière dans la caractérisation microstructurale et analytique du matériau, avant et après la déformation. Nous allons donc décrire les méthodes de préparation des échantillons destinés aux diverses observations, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées.

Les dispositifs de fluage à haute température sous air mis en oeuvre au cours de cette étude sont présentés en fin de chapitre.

## II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Les observations et la caractérisation de la microstructure sont effectuées essentiellement en microscopie électronique en transmission ( M.E.T. ), en microscopie électronique à balayage ( M.E.B. ) et au moyen de la diffraction des rayons-X.

### II-1 Préparation des lames minces pour observations en M.E.T.

La préparation des lames minces se divise en deux étapes : préamincissement mécanique et amincissement final par bombardement ionique.

#### II-1.1 Prémincissement mécanique

On découpe dans les échantillons, déformés ou non, des lames à faces parallèles d'environ  $300\mu\text{m}$  d'épaisseur. Cette opération se fait à l'aide d'une scie diamantée. Le préamincissement par polissage mécanique se fait à l'aide d'une poudre abrasive à grains très fins de carbure de silicium ( la taille moyenne des grains est de  $3\mu\text{m}$  ) humidifiée à l'eau, reposant sur une plaque de verre. La bonne planéité et le contrôle de l'épaisseur de ces lames sont obtenus en les collant au fond d'une petite cuvette de profondeur connue réalisée dans des plaquettes de verre. L'utilisation du baume de Canada pour le collage des lames au fond de la cuvette permet de réaliser des films très minces et résistants, qui se décollent aisément par un simple chauffage ( $115-120^\circ\text{C}$ ).

Les cuvettes sont obtenues par une attaque chimique à l'acide fluorhydrique concentré, le reste de la surface du verre étant protégé par une laque spéciale. La figure 1 représente cette première étape de l'amincissement des lames.

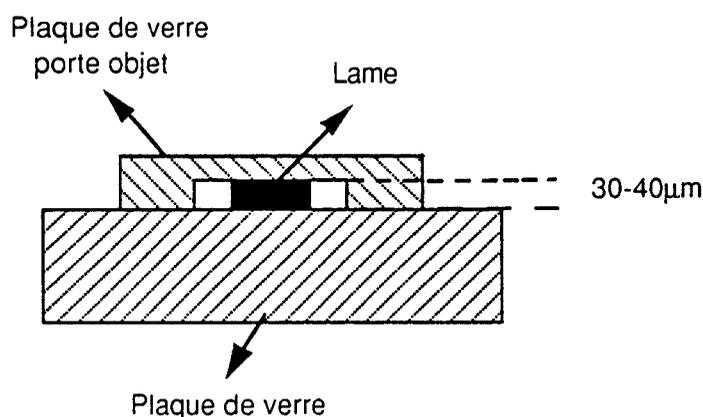


Figure 1 Phase de pré-amincissement mécanique sur plaque de verre

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

### II-1.2 Bombardement ionique

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

Sur l'amincisseur ionique GATAN, les conditions d'amincissement les mieux adaptées aux matériaux à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont les suivantes :

- tension d'accélération 5kV
- courant ionique  $50\mu\text{A}$  par canon
- angle de faisceau  $13^\circ$
- durée de l'amincissement variant de 10 à 25 heures dans le cas de bombardement simultané sur les deux faces

Lorsque ces conditions sont bien contrôlées, l'amincissement final par ce procédé fournit de façon bien reproductible des lames minces ayant de grandes plages transparentes assez représentatives de l'échantillon massif. En outre, il permet de conserver au cours des manipulations, une direction donnée telle que l'axe de compression.

Afin d'éviter les problèmes de charges électriques provoquant d'importantes déflexions du faisceau électronique, on vaporise un film de carbone sur les lames amincies afin de les rendre conductrices en surface.

### II-2 Microscopie électronique en transmission ( M.E.T. )

Nous avons caractérisé la microstructure des échantillons avant et après déformation au M.E.T. à l'aide de deux microscopes : JEOL 200 CX et PHILIPS CM 30, travaillant respectivement sous des tensions d'accélération de 200kV et de 300kV. Ces microscopes permettent des grossissements allant jusqu'à 250000, ainsi que l'analyse du réseau réciproque grâce à leur porte-objet "inclinaison-rotation".

Nos matériaux étant formés de plusieurs types de cristaux, la diffraction électronique a donc été utilisée pour identifier les différentes phases observées ainsi que pour déterminer leur distribution. Cependant, du fait d'une résolution limitée en technique conventionnelle, cette méthode ne permet pas l'identification des phases de très petite taille, ni celle des inclusions dont la taille n'excède pas  $2000 \text{ \AA}$ . Nous l'avons donc relativement peu utilisée.

### II-3 Spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X

Pour compléter les informations obtenues par la technique précédente nous avons effectué des microanalyses chimiques principalement à partir du microscope électronique en transmission CM 30. La source d'électrons de cet appareil est un filament de LaB<sub>6</sub>. Il est équipé d'un spectromètre dispersif en énergie des rayons-X ( TRACOR TNS 5000 ), lui-même doté d'une fenêtre ultra-mince et d'un détecteur au Germanium, ce qui permet la détection des photons-X de basse énergie correspondant à des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 5 ( Carbone, Azote, Oxygène,.....).

### II-4 Observations au M.E.B.

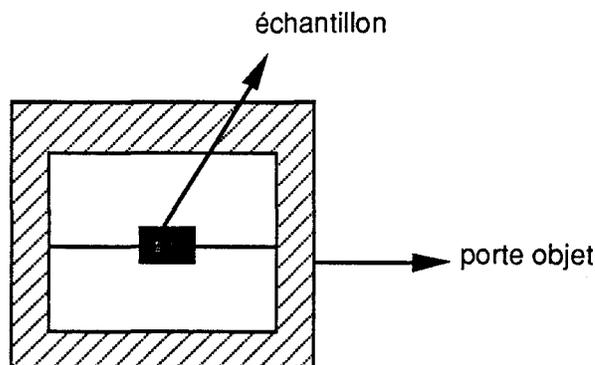
Les observations de la couche oxydée en surface des échantillons après la déformation à haute température ont été effectuées sur un microscope électronique à balayage ( CAMBRIDGE). Les échantillons sont simplement métallisés par vaporisation d'un film d'or après collage sur un porte objet de M.E.B. sans attaque préalable.

## III. ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYONS-X

L'identification des phases cristallines contenues dans les matériaux brut de frittage où déformés à haute température a été mise en évidence par diffraction de R-X.

Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre ( KRISTALOFLEX 810 SIEMENS ) d'anticathode de cobalt (  $K_{\alpha 1} = 1,78892\text{\AA}$ ;  $K_{\alpha 2} = 1,79278\text{\AA}$ ;  $K_{\alpha M} = 1,790206\text{\AA}$  ). Le diffractomètre utilisé est équipé d'un goniomètre horizontal. Tout cet ensemble est piloté par un ordinateur. Les conditions d'excitation utilisées étaient 40kV et 20mA.

Les échantillons à analyser sont préalablement fixés sur un porte objet adapté au diffractomètre. Nous avons utilisé pour cela, de la cire amorphe pour éviter que des pics de phases cristallines parasites viennent s'ajouter au spectre de l'échantillon. D'autre part, la malléabilité de la cire facilite l'ajustement du niveau de la surface de l'échantillon (Fig.2).



*Fig.2 Présentation de l'échantillon dans un porte objet pour analyse par diffraction de rayons - X*

#### IV. MACHINES DE DEFORMATION HAUTE TEMPERATURE

##### IV-1 Choix du type d'essai : compression uniaxiale

Les déformations sous charge uniaxiale permettent d'obtenir un état de contrainte et de déformation bien homogène au sein de l'échantillon. Nous avons donc choisi la déformation par compression, qui est particulièrement bien appropriée à l'étude du comportement plastique des matériaux fragiles. Dans ces conditions, les essais mécaniques sont effectués à haute température sous air, selon un mode de sollicitation proche de ceux auxquels sont soumises les céramiques lors de leur utilisation technique.

D'autre part, ce type de déformation ne nécessitant aucun système de fixation de l'éprouvette, l'appareillage et les formes d'éprouvette peuvent être relativement simples. En particulier, les éprouvettes peuvent être de petite taille, ce qui permet de travailler avec des petites quantités de matériaux.

##### IV-2 Préparation des échantillons de déformation

Les échantillons utilisés pour la déformation à haute température sont des prismes à base carrée de dimensions approximatives  $3 \times 3 \times 9 \text{ mm}^3$  et c'est un bon compromis entre le flambage et le poinçonnement pour obtenir un essai uniaxial homogène. Ils sont taillés au moyen d'une scie circulaire imprégnée de diamant.

#### IV-3 Description de l'appareillage

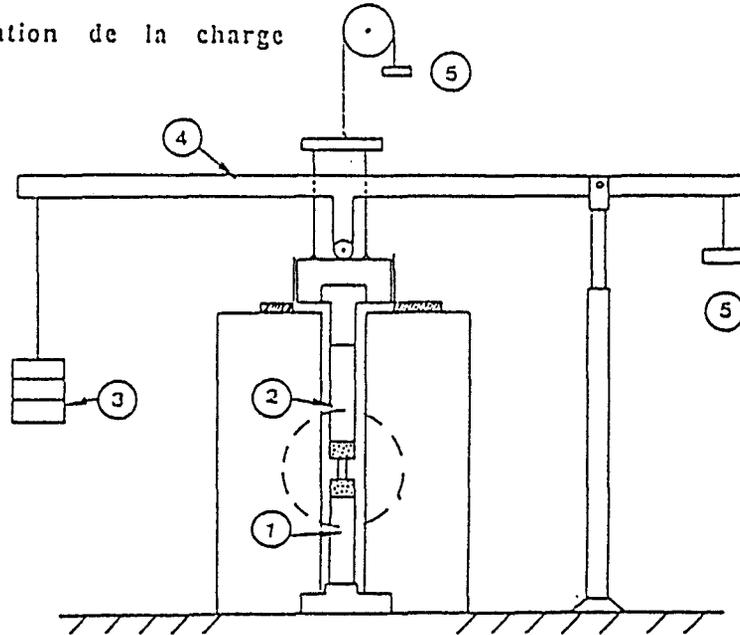
Les expériences de fluage ont été réalisées à l'aide de deux machines conçues au laboratoire. La première machine de fluage est dérivée de celle mise au point initialement par R.Duclos [ 1 ].

La figure 3a,b représente schématiquement le dispositif d'application de la charge. L'éprouvette est comprimée entre 2 pistons en alumine polycristalline. Le piston inférieur (1) est fixe, tandis que le piston supérieur (2) mobile transmet la charge à l'éprouvette. Cette charge est matérialisée par des poids suspendus (3) à l'extrémité d'un bras de levier (4). Les sabots en nitrure de silicium (6) au contact des pistons en alumine (1 et 2) ont été obtenus par frittage naturel en présence de  $Y_2O_3$  ( densité =  $3,2\text{gr/cm}^3$ ; porosité < 1% ). Leur section identique à celle des pistons et leur hauteur (35mm) évite tout risque d'indentation des pistons en alumine. Les températures et les durées des essais atteintes ( $1300^\circ\text{C}$ , 200heures ) n'ont abouti qu'à une très faible diffusion entre  $Si_3N_4$  et  $Al_2O_3$ . On décolle sans problème les sabots après chaque essais, et un léger polissage au papier carborundum élimine tout produit de réaction. Les pastilles de SiC fournies par Céramiques et Composites, de densité proche de la densité théorique, conservent une résistance élevée à la rupture à  $1400^\circ\text{C}$  (400MPa) sous air. Trois pastilles de SiC disposées en trèfle (7) permettent de réduire les contraintes transmises par l'éprouvette au niveau des sabots de  $Si_3N_4$ . Lors des essais de fluage nous n'avons pas remarqué de réaction entre le carbure de silicium et le nitrure de silicium. L'indentation éventuelle du SiC, toujours très faible, est corrigée après comparaison de la déformation mesurée au micromètre à celle enregistrée.

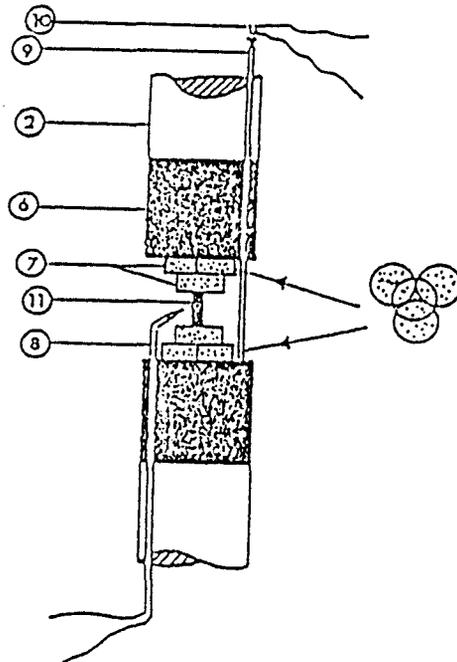
La variation de longueur de l'éprouvette est déterminée à l'aide d'un système d'extensométrie constitué d'une tige de rappel (9) en Alumine AF 997 de 3mm de diamètre et d'un capteur de déplacement (10) de type inductif ( L.V.D.T. de marque TESA ). Le capteur mesure le déplacement relatif des deux pistons, la tige de rappel venant compenser les éventuelles variations de longueur des pistons d'origine thermique. Le signal issu du capteur, proportionnel au déplacement, est consigné sur un enregistreur potentiométrique. Les résultats obtenus à partir de la courbe d'enregistrement sont en bon accord avec la différence des mesures de longueur effectuées avant et après essai.

L'éprouvette est chauffée dans un four tubulaire dont l'élément chauffant est en carbure de silicium. Le maintien de la température est assuré par un ensemble de régulation à bande proportionnelle piloté par un thermocouple Pt / Pt 10%Rh. La température, contrôlée à l'aide d'un second thermocouple identique (8) placé à proximité immédiate de l'éprouvette, est enregistrée continûment. Dans ces conditions la température de l'éprouvette est maintenue constante à  $\pm 2^\circ\text{C}$  pendant toute la durée de l'essai.

## a. Dispositif d'application de la charge



## b. Montage au voisinage de l'échantillon



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

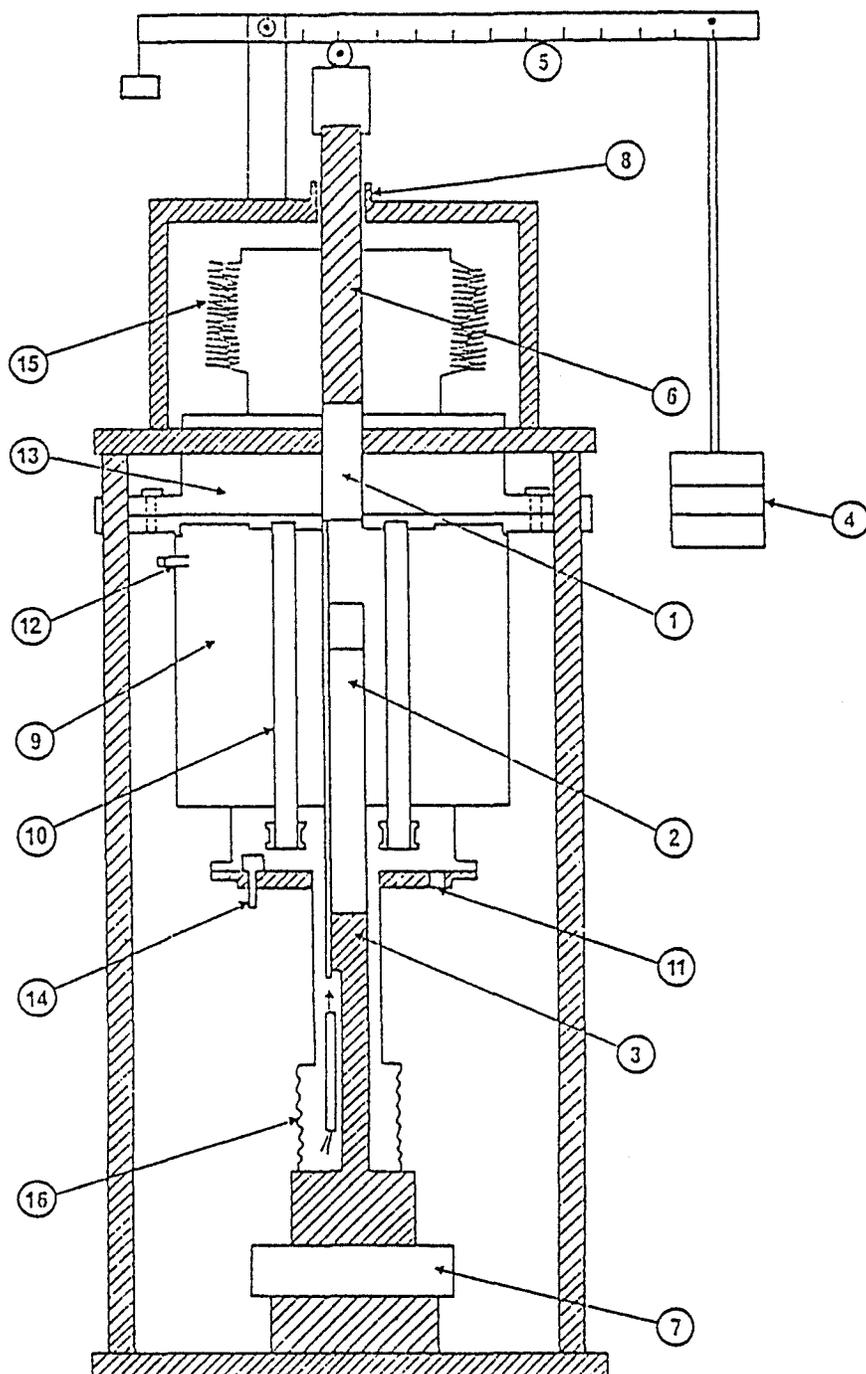
Figure 3a,b : Machine de fluage sous air

La deuxième machine de fluage a été réalisée dans le cadre d'une étude précédente sur  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( Fig.4a,b ) [ 2 ].

La base du piston inférieur (2) est encastrée dans un socle (3) solidaire du bâti fixe. La charge, matérialisée par des poids en suspension (4), est amplifiée par un bras de levier gradué (5) et transmise à l'éprouvette par l'intermédiaire d'un tige poussoir (6) reliée au piston supérieur (1). Le réglage du parallélisme des faces en compression des deux pistons se fait par un dispositif situé à la base du piston inférieur (7), tandis que la distance entre les deux pistons est modifiable à l'aide d'un système vis - écrou (8), qui limite la position la plus basse du piston supérieur.

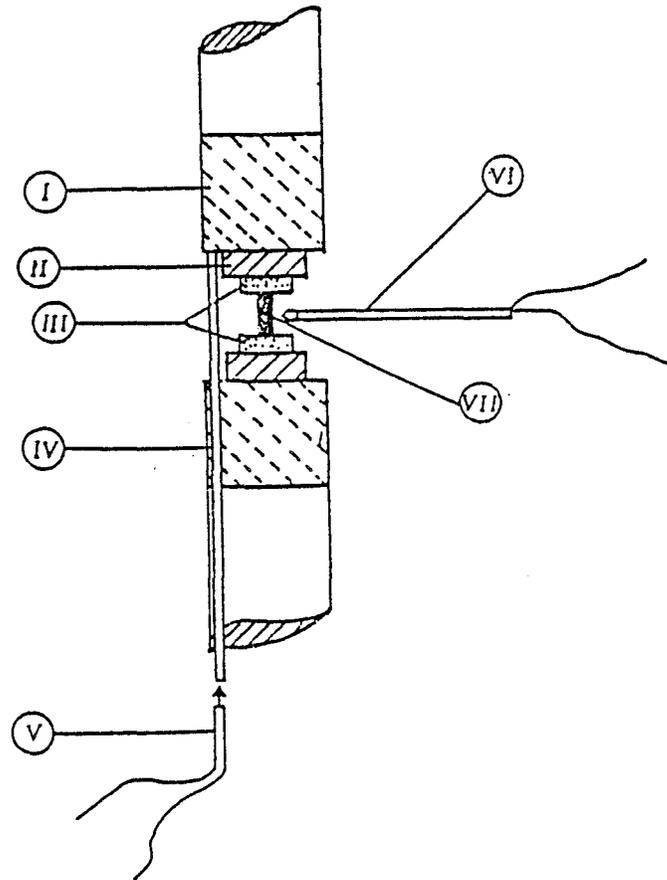
La déformation est déterminée au moyen d'un système d'extensométrie constitué d'un tige de rappel en alumine polycristalline de 3mm de diamètre et d'un capteur de déplacement du type inductif L.V.D.T. La figure 4b montre que la tige de rappel (IV), logée le long d'une rainure du piston et du sabot inférieurs, repose sur un capteur de déplacement (V), tandis que son autre extrémité reste en contact avec le sabot fixé au piston supérieur. Le capteur mesure ainsi le déplacement relatif des deux pistons, la tige de rappel venant compenser les éventuelles dilatations thermiques des pistons. La tension réponse issue du capteur, proportionnelle au déplacement, est consignée sur un enregistreur potentiométrique ( SEFRAM).

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



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

*Figure 4a : Machine de fluage*



- I - Sabot en nitrure de silicium
- II - Pastille en graphite pyrolitique
- III - Pastille en carbure de silicium
- IV - Tige de rappel
- V - Capteur de déplacement LVDT
- VI - Thermocouple Pt/Pt 10%Rh
- VII - Echantillon

*Figure 4b : Montage au voisinage de l'éprouvette*

## BIBLIOGRAPHIE

1. R.Duclos

(a) Thèse de 3ème cycle, Université de Lille, 1974

(b) Thèse d'Etat, Université de Lille, 1980

2. N.S.Rakotoharisoa, Thèse de Doctorat, USTL, Villeneuve d'Ascq, 1988



### CHAPITRE III

## FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU NITRURE DE SILICIUM FRITTE NATUREL



## I. INTRODUCTION

Le nitrure de silicium présente d'excellentes propriétés thermomécaniques qui doivent lui permettre de contribuer, en dépit de sa fragilité, à l'amélioration des performances des équipements mécaniques fonctionnant à haute température. En particulier, sa bonne résistance aux chocs thermiques autorise son emploi dans les machines thermiques à haut rendement énergétique et sa faible conductivité thermique le prédispose à la réalisation de moteurs diesel adiabatiques. Le nitrure de silicium possède également une très bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion aux températures élevées ce qui incite à l'utiliser dans les échangeurs de chaleur.

Cet ensemble de propriétés, complété par une faible masse volumique, fait du nitrure de silicium l'un des candidats les plus prometteurs pour la réalisation de turbines à gaz devant opérer aux températures 1300 - 1400°C, en remplacement des superalliages métalliques utilisés jusqu'à présent.

Le projet de remplacement des éléments en alliages métalliques d'un ensemble mécanique fonctionnant à haute température par des éléments en nitrure de silicium se justifie dans l'optique des motoristes par des considérations énergétiques et stratégiques : réduction de consommation en carburant, moindre utilisation de métaux spéciaux tels que le molybdène, le chrome, le nickel.

Actuellement, les efforts de recherche liés à cet objectif sont concentrés sur le développement de deux types de nitrure de silicium :

- (i) Nitrure de silicium dense, produit par frittage sans charge ( Sintered Silicon Nitride - SSN ) ou par pressage à chaud ( Hot Pressed Silicon Nitride - HPSN ).
- (ii) Nitrure de silicium poreux, produit par nitruration d'une poudre compactée de silicium ( Reaction Bonded Silicon Nitride - RBSN ).

Comme dans ce chapitre l'objet de notre étude est le nitrure de silicium fritté naturel ( SSN ), son mode d'élaboration et ses principales propriétés seront rappelés avant de présenter nos résultats.

## II. FRITTAGE NATUREL DU NITRURE DE SILICIUM EN PRESENCE DE $Y_2O_3$ ET $Al_2O_3$

### II-1 Généralités

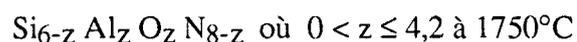
De très nombreuses variétés de nitrure de silicium dense sont produites par frittage naturel (SSN). Afin d'obtenir des niveaux de densification élevés, il est nécessaire de mélanger à une poudre submicronique de  $Si_3N_4$  certains "ajouts". Leur rôle est de former une phase intergranulaire liquide à la température de frittage par réaction avec la silice qui est présente à la surface des particules de  $Si_3N_4$ , et avec les impuretés éventuelles de la poudre. Le liquide est formé par une réaction chimique de tous les constituants au dessus de la température de l'eutectique [ 1 ] :

Ce liquide aide la densification à travers un mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation et pendant le refroidissement se solidifie en formant des phases secondaires vitreuses ou cristallines. La phase vitreuse issue du frittage contrôle ensuite le comportement thermomécanique. La variation des ajouts et de leurs quantités produit à la température de frittage différentes compositions de liquide. Tout au long de cette étude les matériaux ont été élaborés avec les mêmes quantités d'ajouts.

### II-2 Solution solide Sialon- $\beta$

Un aspect important dans le développement de  $Si_3N_4$  concerne la possibilité d'obtenir des alliages constitués d'une solution solide de nitrure de silicium ( $Si_3N_4$ ) et d'oxyde d'aluminium ( $Al_2O_3$ ). Les alliages de la famille Sialon sont préparés à partir du système quaternaire  $Si_3N_4 - SiO_2 - Al_2O_3 - AlN$ . Certaines compositions de ces alliages peuvent conduire à la formation d'un silicate vers  $1600^\circ C$  par une réaction initiale avec la silice, puis à la dissolution de  $Si_3N_4$  et à la précipitation d'une solution solide de substitution où il n'y a pas de lacune de substitution, puisque chaque Si - N est remplacé progressivement par Al - O [ 2, 3 ].

L'alumine peut entrer jusqu'à 60% en masse, en solution solide dans  $Si_3N_4-\beta$  [4] pour former la phase  $Si_3N_4-\beta'$  de formule générale :



sans changement majeur de la structure cristalline.

Les systèmes de solution solide offrent l'avantage unique de permettre la fabrication d'un matériau "monophasé" dans lequel les ajouts disparaissent dans la structure de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  en évitant les phases secondaires.

### II-3 Frittage en présence de $\text{Y}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le souci d'améliorer la résistance mécanique à chaud du nitrure de silicium conduit à élaborer des matériaux dont la phase vitreuse est la plus réfractaire possible. Sur le tableau 1 figurent quelques températures d'apparition du liquide formé à partir d'un système binaire  $\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$  d'une part, et à partir d'un système ternaire  $\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$  d'autre part [ 5 ]. Le tableau illustre le caractère plus réfractaire du système  $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  par rapport au système  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . Il montre de plus, que la présence de l'azote abaisse le point eutectique de plus de  $130^\circ\text{C}$  en moyenne.

Tableau 1 Température, en  $^\circ\text{C}$ , de formation des liquides pour différents ajouts de frittage [5].

$\text{M}_x\text{O}_y$	$\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2$	$\text{M}_x\text{O}_y - \text{SiO}_2 - \text{Si}_3\text{N}_4$	$\Delta T$
CaO	1435	1435	0
MgO	1543	1390	153
$\text{Al}_2\text{O}_3$	1595	1470	135
$\text{Y}_2\text{O}_3$	1650	1480	170
$\text{ZrO}_2$	1640	1590	50

L'oxyde d'yttrium ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) semble donc être l'ajout idéal, mais la forte viscosité des silicates d'yttrium nécessite des températures de frittage très élevées : entre  $1750$  et  $1850^\circ\text{C}$  [ 6 ]. Le frittage de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  en présence du couple ( $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ) permet alors de tirer parti des avantages respectifs de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . D'une part, l'alumine permet, grâce à l'identité des longueurs de liaison Al - O et Si - N ( $1,75\text{\AA}$ ) [ 7 ], de diminuer le caractère covalent de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ; nous avons vu précédemment que l'alumine se substitue aisément sous la forme Al - O aux groupements Si - N du réseau du nitrure de silicium. D'autre part, il abaisse la température de formation de la phase liquide puisqu'il existe un eutectique ternaire basse température ( $1350 - 1400^\circ\text{C}$ ) dans le système  $\text{SiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  pour des compositions riches en  $\text{SiO}_2$  [ 8-10 ]. Une plus grande quantité de liquide est alors formée et il en résulte une plus grande aptitude au frittage.

L'aluminium en excès qui passe dans le liquide élargit son domaine de formation, il est donc nécessaire d'optimiser la concentration en  $Al_2O_3$  à ajouter pour obtenir le meilleur compromis entre une bonne aptitude au frittage et une résistance mécanique élevée. Les cinétiques de frittage de ce système  $Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3$  ont été étudiées par Rowcliffe et Jack [ 11 - 12 ].

#### II-4 Phases secondaires

L'yttrium ne peut pas être incorporé dans la structure de  $Si_3N_4-\beta'$ . Il en résulte un système "multiphase" où des phases telles que  $Y_2Si_2O_7$  (dissilicate d'yttrium),  $Y_3Al_5O_{12}$  (grenat d'yttrium et d'aluminium),  $Y_5Si_3O_{12}N$  (N-apatite),  $Y_2Si_3O_3N_4$  (N-melilite) et  $YSiO_2N$  (N- $\alpha$ -wollastonite) sont possibles, selon la composition et la température. Certaines de ces phases, telles que les oxynitrures quaternaires, sont instables en s'oxydant vers  $1000^\circ C$ , température où l'oxydation de  $Si_3N_4$  est négligeable ( Tab. 2 ). Lange et al. [ 13 ] ont montré que ces phases instables peuvent être évitées, si la composition est située dans le triangle de compatibilité  $Si_3N_4 - Si_2N_2O - Y_2Si_2O_7$ . Ces compositions présentent les meilleures propriétés mécaniques à haute température, et la meilleure résistance à l'oxydation ( Fig.1 ).

Tableau 2. Oxydation des phases instables à  $1000^\circ C$

Phase secondaire	Produit d'oxydation	Chang. de volume(%)
$Y_2Si_3O_3N_4$	$Y_2Si_2O_7 + SiO_2$	+30
$YSiO_2N$	$0,5Y_2Si_2O_7$	+12
$Y_9(SiO_{3,5}N_{0,5})_6$	$1,5Y_{4,67}(SiO_4)_3O + 0,5Y_4Si_3O_{12}$	+5
$Y_5(SiO_4)_3N$	$0,75Y_{4,67}(SiO_4)_3O + 0,75Y_2SiO_5$	+4

#### II-5 Stabilité du $Si_3N_4$ durant le frittage.

Un problème sérieux posé durant le frittage est la décomposition thermique de  $Si_3N_4$ , qui limite la densité finale. La décomposition peut être attribuée aux phénomènes suivants:

- (i) Décomposition de  $Si_3N_4$  :  $Si_3N_4 \rightarrow 3Si(l) + 2N_2(g)$
- (ii) Oxydation active de  $Si_3N_4$  :  $Si_3N_4 + 1,5O_2 \rightarrow 3SiO(g) + 2N_2(g)$
- (iii) Réaction entre  $Si_3N_4$  et  $SiO_2$  :  $Si_3N_4 + 3SiO_2 \rightarrow 6SiO(g) + 2N_2(g)$

Prochazka et Greskovich [ 14 ] ont montré, que dans le cas de la réaction (i) l'utilisation d'une pression partielle de  $P_{N_2}$  de 2 à 10 MPa réduit  $P_{Si(v)}$  et augmente la stabilité de  $Si_3N_4$  ( Fig.2 ). Quant à la réaction (ii), elle n'est pas dominante, par manque d'oxygène dans la plupart des systèmes. La thermodynamique de la réaction (iii) a été examinée par Lange [ 1 ] qui a montré que  $P_{SiO}$  peut être significative aux températures de frittage. De plus, il a mis en évidence que dans le système Si-Y-O-N la décomposition est causée principalement par cette réaction.

Les solutions au problème sont : l'utilisation d'une pression d'azote comme atmosphère de frittage et l'enlèvement des pièces à fritter dans un lit de poudre à base de  $Si_3N_4$ . Ce lit de poudre assure ainsi une protection passive en diminuant la diffusivité des espèces gazeuses et une protection active en se décomposant avant les pièces à fritter. Il génère en effet les mêmes espèces gazeuses  $N_2$ ,  $SiO$ , ... et maintient ainsi une pression partielle qui retarde la décomposition des échantillons.

### III. CARACTERISTIQUES DU NITRURE DE SILICIUM FRITTE NATUREL EN PRESENCE DE $Y_2O_3$ et $Al_2O_3$ .

Le nitrure de silicium a été mis en forme par coulage et élaboré par frittage sans charge. Il est fourni par C. T. Desmarquest sous forme d'éprouvettes de  $3 \times 3 \times 10 \text{ mm}^3$ . Les caractéristiques principales de la matrice NSC-15/2 sont résumés dans le tableau 3.

Tableau 3. Caractéristiques principales de la matrice NSC-15/2

Dénomination	NSC-15/2	Coef. de Poisson	0,27
Densité ( $\text{g/cm}^3$ )	3,2	$K_{IC}$ ( $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ )	7 (à $20^\circ\text{C}$ )
Dureté (Vickers)	1928	Dilatation linéaire	$3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Flexion 3 points (MPa)	770 (à $20^\circ\text{C}$ )	Cond. thermique ( $\text{w/mK}$ )	18 (à $20^\circ\text{C}$ )
Module de Young (GPa)	315	Cond. électrique ( $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ )	$>10^{-13}$

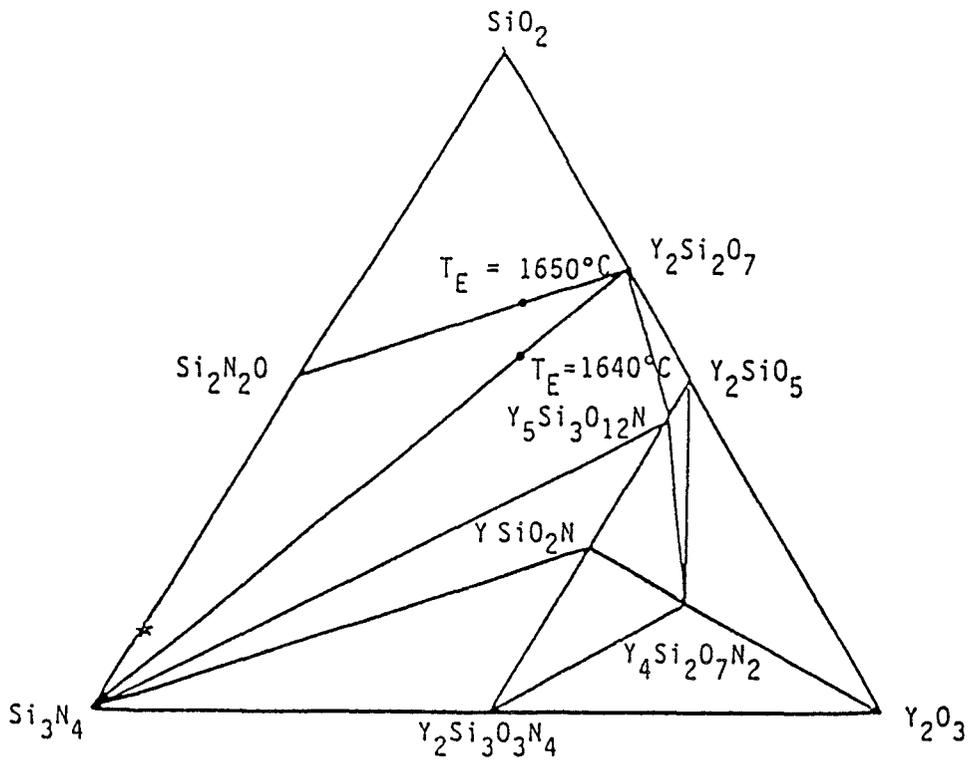


Figure 1 Diagramme de phases  $Si_3N_4$ - $Y_2O_3$ - $SiO_2$  [ 15, 16 ]

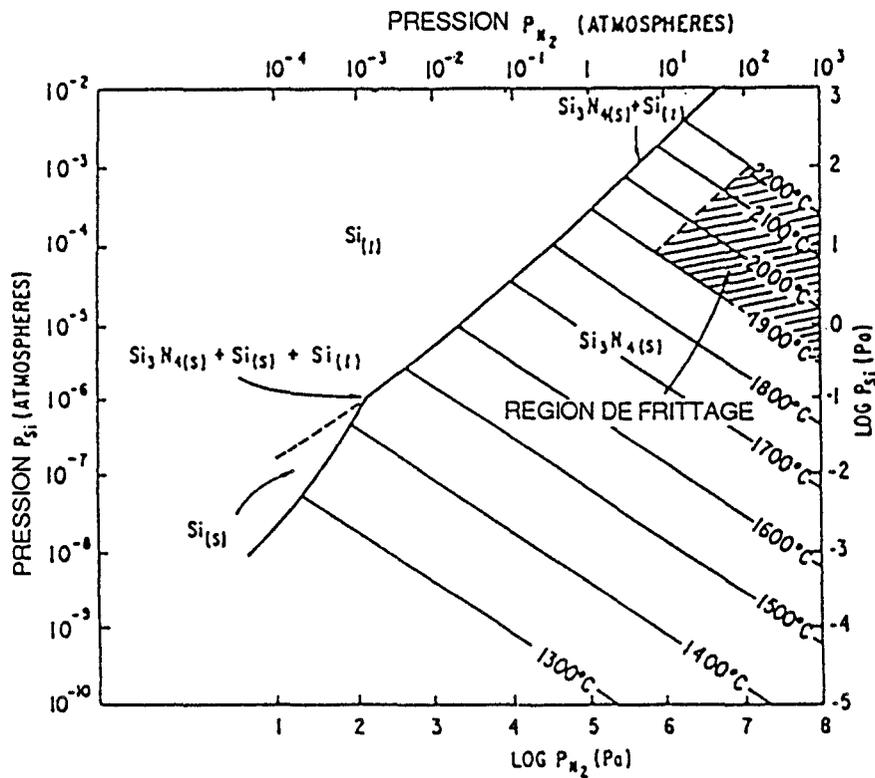


Figure 2 Diagramme de stabilité du  $Si_3N_4$  où l'équilibre entre  $Si_3N_4$  et  $Si_V$  est une fonction de  $P_{N_2}$  et de la température [ 14 ]

III-1 Composition cristalline et chimique de la poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

Le tableau 4 présente la composition cristalline et chimique de la poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de départ.

Tableau 4. Composition cristalline et chimique de la poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Composition cristalline $\beta/\beta+\alpha$ (% en poids)	Composition chimique (% en poids)							
	Si	N	O	Al	C	Fe	Ca	Mg
3,9	59,84	38,21	1,60	0,05	0,09	0,121	0,016	0,005

III-2 Diagramme ternaire de phases  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 

Les pourcentages moléculaires en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  de notre matériau figurent dans le tableau 5 et sont déterminés en Annexe 1 ( A1.1 ). La composition de NSC-15/2 projetée sur le diagramme ternaire  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [ 15,16 ] est située dans le triangle de compatibilité  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  -  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$  ( Fig.1 ). Les températures de fusion des eutectiques  $1650^\circ\text{C}$  et  $1640^\circ\text{C}$  situées respectivement sur les lignes  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ - $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sont relativement élevées [ 15 ]. Comme nous l'avons déjà noté, les compositions comprises dans ce système cumulent à la fois résistance à l'oxydation et bonnes propriétés mécaniques [ 17 ].

Tableau 5. Pourcentage moléculaire en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$  du NSC-15/2

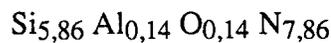
$\text{Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiO}_2$	$\text{Y}_2\text{O}_3$
87,49	11,12	1,40

## III-3 Analyse des phases par diffraction de rayons-X.

Des identifications des phases cristallines par diffraction de rayons-X ont montré que le matériau brut de frittage NSC-15/2 contient essentiellement du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous sa forme dite  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  ( Annexe 2, Fig.A.2.1 ).

### III-4 Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X

La microanalyse par dispersion d'énergie X faite sur un grand nombre de grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  montre une substitution en faible quantité de N et Si respectivement par Al et O et par conséquent la formation de Sialon- $\beta$  très légèrement substitué ( Fig.3a ). Quant à la phase vitreuse elle contient du Si, O, Y, Al et N ( Fig.3b ). Ainsi, l'ensemble des spectres de microanalyse confirme le fait que l'yttrium n'est pas incorporé dans la structure de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$ . D'autre part, le taux de substitution maximum du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  par Al et O a été calculé en utilisant la formule du Sialon obtenu:  $\text{Si}_{6-z} \text{Al}_z \text{O}_z \text{N}_{8-z}$ . Il s'agit d'un taux maximum  $z = 0,14$  ( Annexe 1, A1.2 ), car une certaine quantité d'Aluminium et d'Oxygène contribue à la formation de la phase intergranulaire. Donc, dans ce cas la formule de Sialon- $\beta$  est :



## IV. ETUDE DE FLUAGE EN COMPRESSION DE LA MATRICE NSC-15/2

### IV-1 Dépouillement des courbes $\Delta l(t)$

Lors d'une expérience de fluage en compression on enregistre à tout instant la variation de longueur relative  $\Delta l$  de l'éprouvette. La déformation rationnelle  $\epsilon$  est calculée point par point par :

$$\epsilon = \int dl/l = \ln (l_t/l_0) = \ln (1 - \epsilon_0) \quad (3 - 1)$$

Les dimensions finales de l'éprouvette sont mesurées pour corriger sa déformation enregistrée. La vitesse de déformation du fluage stationnaire est obtenue par la détermination de la pente de la portion linéaire de la courbe  $\epsilon(t)$ . Dans la suite, la vitesse de déformation du stade stationnaire sera notée  $\dot{\epsilon}$ . Puisque les taux de déformation dans nos matériaux sont faibles ( $< 10\%$ ), on peut supposer que la contrainte est constante pendant l'essai.

### IV-2 Présentation des courbes de fluage

La figure 4 présente les courbes de fluage  $\epsilon = f(t)$  et  $\dot{\epsilon} = f(t)$  obtenues à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200 MPa en compression.

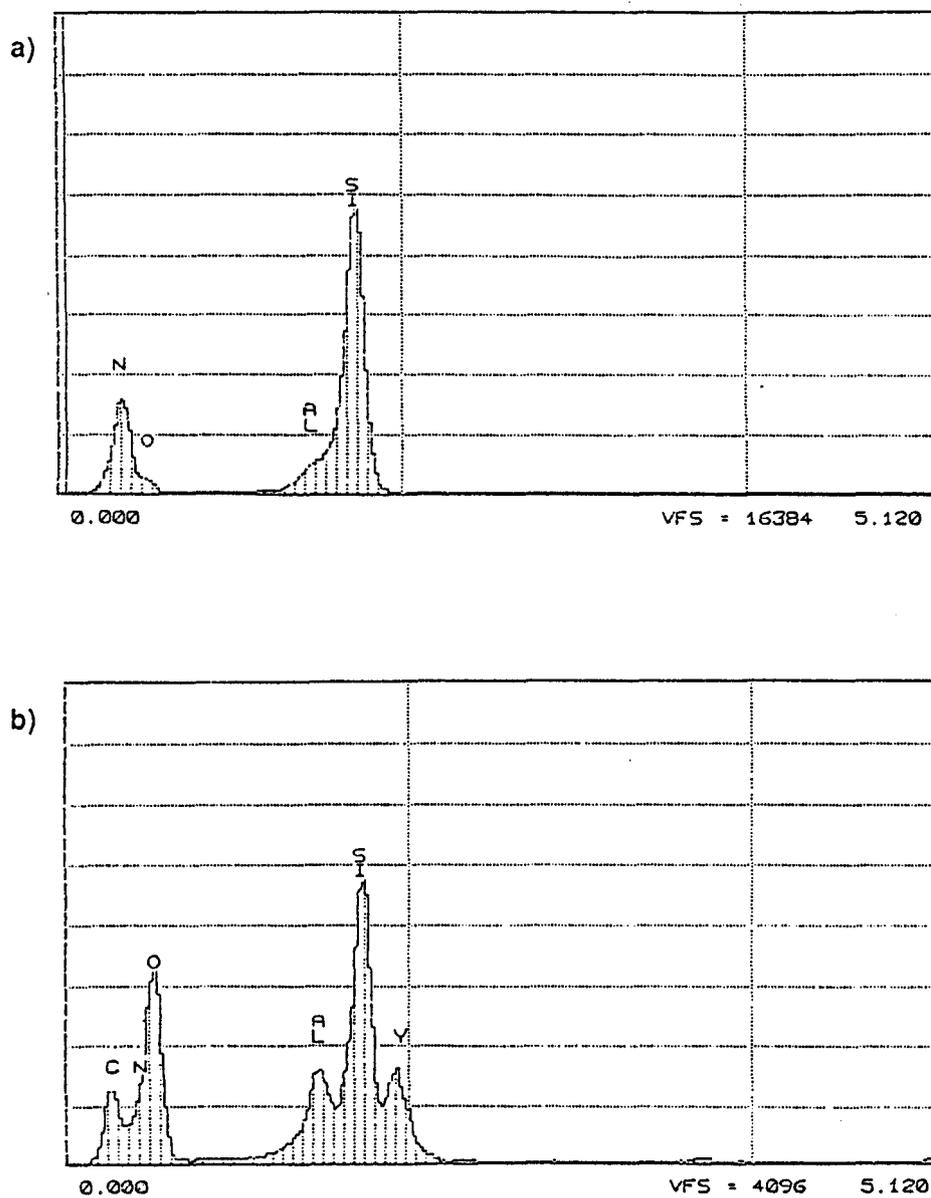


Figure 3 Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X faite sur la matrice NSC-15/2 montrant (a) spectre caractéristique des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  (b) spectre caractéristique de la phase vitreuse.

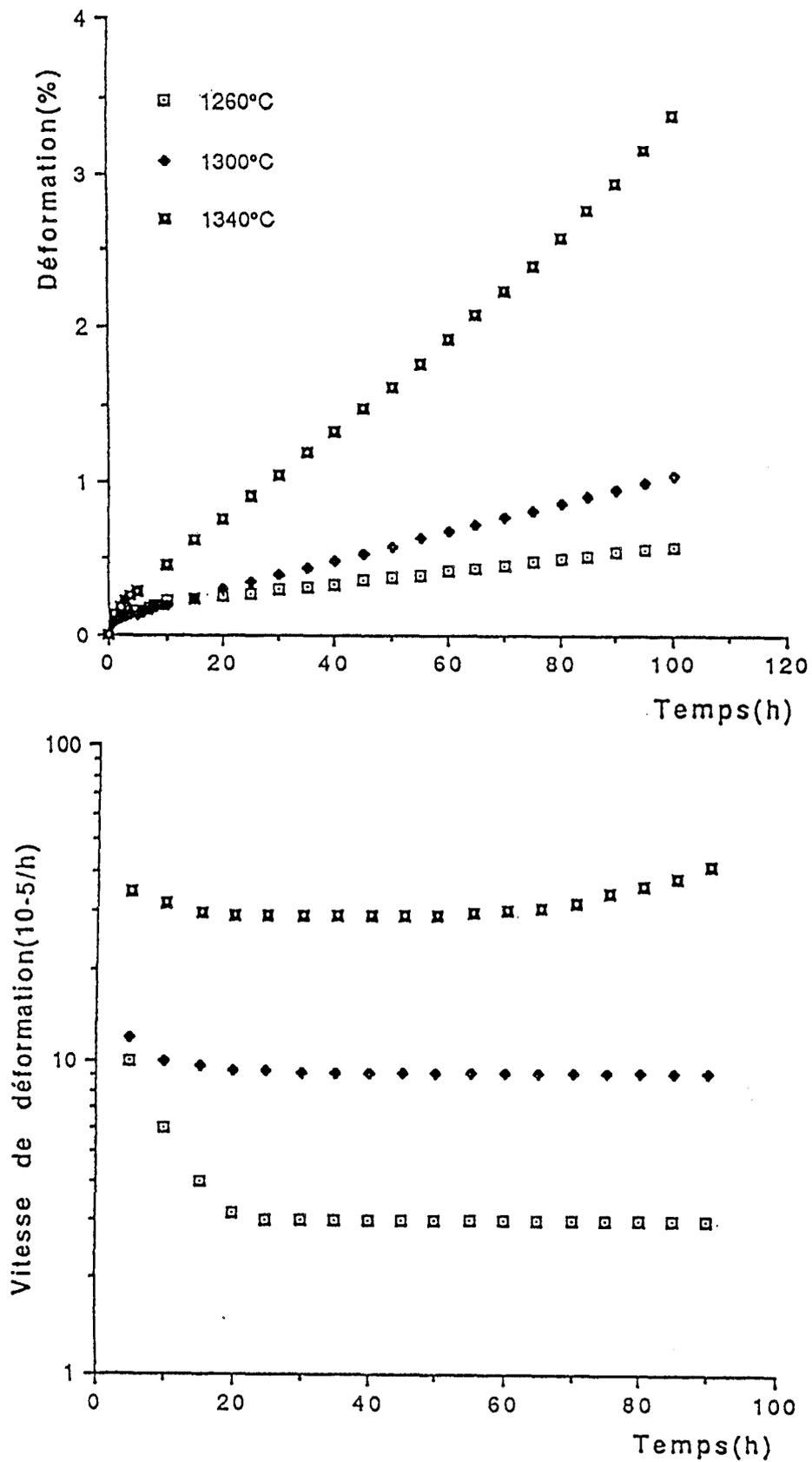


Figure 4 Courbes de fluage obtenues à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200 MPa

Le réseau de courbes montre que le fluage passe par un stade primaire ou transitoire où la vitesse de déformation diminue rapidement avec le temps, suivi par un stade stationnaire très étendu. Le stade tertiaire, pendant lequel la vitesse de fluage accélère, est absent à 1260 et 1300°C. Il n'apparaît qu'à 1340°C, où il se termine par la rupture. Le taux maximal de déformation atteint est de l'ordre de 7%. Les courbes  $\dot{\epsilon} = f(t)$  sont nécessaires pour faciliter la comparaison des vitesses de déformation et déterminer la vitesse de fluage quasi-stationnaire dans le plateau de vitesse ou la vitesse minimum s'il n'y a pas de plateau.

#### IV-3 Détermination des paramètres de fluage

Afin de déterminer le mécanisme microscopique qui contrôle la vitesse de déformation à haute température nous avons fait l'étude quantitative détaillée du fluage pendant le stade quasi - stationnaire. Au cours de ce stade, une façon classique d'analyser la vitesse de déformation consiste à utiliser la relation phénoménologique suivante :

$$\dot{\epsilon}_s = A(s) \sigma^n \exp(-Q/RT) \quad (3 - 2)$$

:  $A(s)$  est un facteur dépendant principalement de la microstructure et de la composition du matériau,

:  $n$  est l'exposant de contrainte qui caractérise la sensibilité de la vitesse de déformation  $\dot{\epsilon}$  à la contrainte  $\sigma$ ,

:  $R$  est la constante des gaz parfaits,

:  $T$  est la température absolue,

:  $Q$  est l'énergie d'activation du mécanisme mis en jeu.

##### IV-3.1 Détermination de l'exposant de contrainte

A partir de l'expression  $\dot{\epsilon} = B \sigma^n$  où  $B = A(s) \exp(-Q/RT)$  est une fonction de la structure et de la température, on déduit que :

$$n = \{\Delta \ln \dot{\epsilon} / \Delta \ln \sigma\}_{T, A(s)} \quad (3 - 3)$$

L'exposant de contrainte  $n$  est déterminé par la méthode des sauts de contrainte effectués sur une même éprouvette au cours d'un essai de fluage isotherme.

Cette méthode permet de s'affranchir des dispersions de microstructure d'une éprouvette à l'autre, mais implique que le terme  $A(s)$  soit constant au cours du saut, qui est très court en général. On obtient alors une valeur de  $n$  pour chaque saut et on peut mettre en évidence le cas échéant l'évolution du mécanisme de déformation.

Le tableau 6 montre les valeurs de l'exposant de contrainte, qui sont déterminées à partir des sauts de contrainte à 1260°C, 1300°C et 1340°C.

Tableau 6. Détermination de l'exposant de contrainte pour la matrice NSC-15/2

$\sigma$ (MPa) T(°C)	100 -> 150	150 -> 200	200 -> 250	250 -> 300
1260°C	1	1	1,1	1,5
1300°C	0,9	1	1,4	2,4
1340°C	0,9	1,2	2,6	Rupture

On observe un changement du mécanisme de déformation qui se traduit par une augmentation de l'exposant de contrainte  $n$  pour des sauts  $\sigma \geq 200$  MPa, particulièrement aux températures 1300°C et 1340°C.

#### IV-3.2 Détermination de l'énergie d'activation Q

La vitesse de déformation plastique à haute température est thermiquement activée, c'est-à-dire qu'elle suit une loi d'Arrhenius :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-Q/RT) \quad (3 - 4)$$

De l'expérience, on peut déterminer l'énergie d'activation, qui est proportionnelle à la pente de la droite que l'on doit obtenir en portant  $\ln \dot{\epsilon}$  en fonction de  $1/T$ . Elle est déterminée par deux méthodes :

a) La méthode conventionnelle où nous avons utilisé le réseau des essais isocontraintes à différentes températures. Cette énergie d'activation déterminée de façon phénoménologique n'est qu'apparente, puisque la méthode conventionnelle ne permet pas de s'affranchir des dispersions éventuelles de microstructure initiale d'une éprouvette à l'autre et des évolutions possibles de structure et de composition.

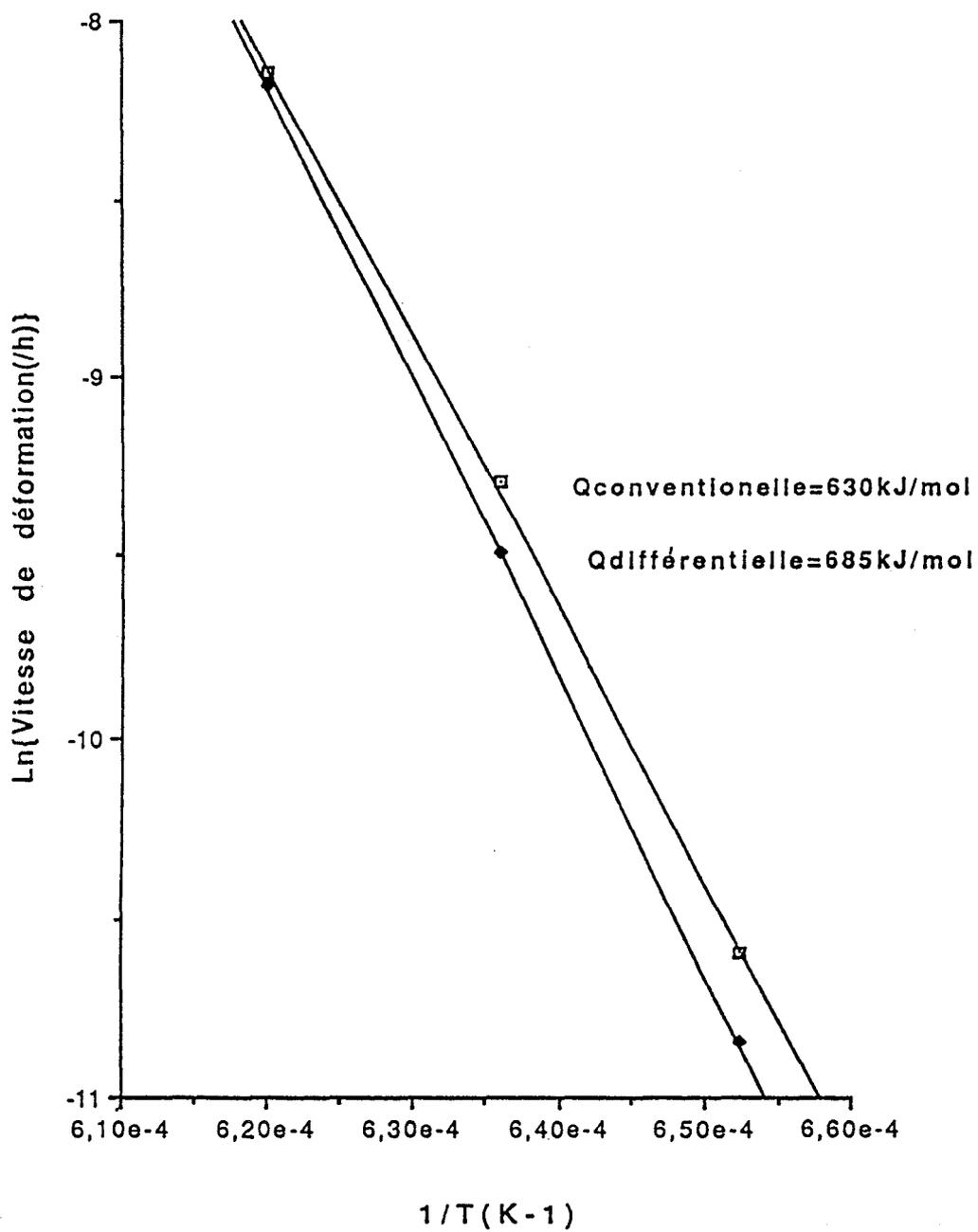


Figure 5 Diagramme d'Arrhenius  $\dot{\epsilon}$  -  $1/T$  obtenu pour la matrice NSC-15/2 sous une contrainte de 200 MPa

b) La méthode différentielle par des sauts de température 1260->1300->1340°C effectués sur un essai isocontrainte. Dans ce cas, la condition isostructurale  $A(s) = \text{cte}$  est plus probable et l'énergie d'activation  $Q$  est physiquement plus représentative du mécanisme mis en jeu.

Dans les deux cas on reporte sur un diagramme  $\ln \dot{\epsilon} - 1/T$  les valeurs de  $\dot{\epsilon}$  mesurées pour chaque température, la pente de la courbe correspond à  $-Q/R$ . Les droites  $\dot{\epsilon}(1/T)$  de la figure 5, dans le cas d'une contrainte de 200 MPa, fournissent les valeurs :

$$Q \text{ conventionnelle} = 630 \text{ kJ/mole}$$

$$Q \text{ différentielle} = 685 \text{ kJ/mole}$$

## V. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES

### V-1 Microscopie électronique en transmission

L'observation par microscopie électronique en transmission ( M.E.T ) a permis de révéler la microstructure des matériaux étudiés.

#### V-1.1 Microstructure des matériaux brut de frittage

La microstructure des matériaux étudiés brut de frittage est constituée majoritairement de grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  de taille comprise entre 0,25 et  $1\mu\text{m}$  et dont le rapport d'aspect varie de 1 à 4 ( Fig.6 ). On y rencontre aussi quelque grains plus allongés, dont la longueur se situe entre 1 et  $4\mu\text{m}$  ( Fig.7 ). Dans la microstructure de ce matériau on observe l'existence d'une phase vitreuse intergranulaire présente à la fois comme des poches aux noeuds triples des joints de grains et comme un film mince le long des joints de grains ( Fig.8 ).

#### V-1.2 Microstructure des matériaux déformés

Toutes les éprouvettes ont été refroidies sous charge afin de figer la microstructure de la déformation à haute température et pour empêcher les défauts de se refermer. En ce qui concerne la distribution et la taille des grains, la microstructure rencontrée après déformation est analogue à celle décrite précédemment pour les échantillons brut de frittage. Cependant, l'observation au M.E.T de lames minces prélevées dans les



Figure 6 Image en M.E.T de la matrice NSC-15/2. Echelle = 0,5 $\mu$ m



Figure 7 Image en M.E.T. d'un grain de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> allongé. Echelle = 0,5 $\mu$ m

éprouvettes déformées montre l'existence de plusieurs phénomènes selon le stade de l'examen.

Dans les céramiques, la plupart des évidences expérimentales du glissement aux joints de grains se fondent sur l'observation de cavités cunéiformes aux noeuds triples. Dans le nitrure de silicium fritté naturellement avec des ajouts, le glissement aux joints de grains produit des effets particuliers du fait de la présence d'un film vitreux. La figure 9 montre des contrastes en forme "d'aile de papillon", au niveau de certains joints de grains. Ces contrastes sont considérés provenir d'aspérités situées aux joints de grains (effets viscoélastiques). Ces franges de déformation élastiques très localisées sont l'une des modifications microstructurales les plus remarquables parmi celles produites par la déformation. Celles-ci sont attribuées au fait que le glissement de deux grains peut être entravé par des aspérités, telles que des marches de quelques distances interréticulaires de hauteur, et accommodé par la déformation élastique des grains adjacents de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ . Notons le fait que dans les échantillons non déformés ou simplement recuits ces franges de déformation sont inexistantes.

L'examen des échantillons déformés à  $1340^\circ\text{C}$  au cours d'un stade tertiaire montre la présence de cavités oblongues aux noeuds triples et le long des joints de grains (Fig.10). Dans certaines zones, les cavités se propagent à travers le film vitreux et cela conduit à une microfissuration intergranulaire ( Fig.11 ).

## VI. OXYDATION

### VI-1 Identification des phases cristallines par diffraction de rayons-X

D'après le spectre de diffraction des rayons-X ( Annexe 2, Fig.A.2.2 ), les phases cristallines identifiées en surface oxydée des échantillons exposés à l'air entre  $1260$  et  $1340^\circ\text{C}$  sont :

- $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$
- $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$  (cristobalite- $\alpha$ ).
- $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (dissilicate d'yttrium).

Les ions métalliques de l'yttrium ( $\text{Y}^{3+}$ ), ne pouvant être accommodés dans le réseau de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ , diffusent vers la couche extérieure riche en  $\text{SiO}_2$  provenant de l'oxydation passive de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  suivant la réaction :

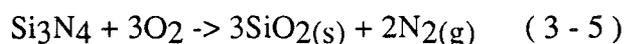




Figure 8 Micrographie en M.E.T. de la matrice NSC-15/2 montrant la distribution de la phase vitreuse. Echelle =  $0,2\mu\text{m}$



Figure 9 Image en M.E.T. des contrastes viscoélastiques dans la matrice NSC-15/2 déformée à 1340°C sous une contrainte de 200 MPa. Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

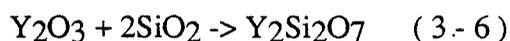


Figure 10 Image en M.E.T. de la matrice NSC-15/2 déformée à 1340°C sous une contrainte de 200MPa montrant de petites cavités au noeud triple et le long du joint. Echelle = 0,5 $\mu$ m



Figure 11 Image en M.E.T. montrant une microfissuration intergranulaire dans la matrice NSC-15/2. Echelle = 0,5 $\mu$ m

La silice  $\text{SiO}_2$  cristallise partiellement en  $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$  (cristobalite) et réagit en partie avec  $\text{Y}_2\text{O}_3$  suivant la réaction :



#### VI-2 Microscopie électronique en balayage ( M.E.B ) et en transmission ( M.E.T )

Les figures 12a,b montrent la morphologie de la couche oxydée. Celle-ci présente des cristaux entourés par un film vitreux continu. Trois morphologies différentes de cristaux sont observées : bâtonnets, aiguilles et équiaxes.

La microanalyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons-X faite sur les bâtonnets ( Fig.13a ) et sur les cristaux équiaxes ( Fig.13b ) indique que l'on est bien en présence du silicate  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , identifié précédemment par diffraction de rayons-X. De plus, la figure 14 montre que le film vitreux est un alumino-silicate. En effet, les cations  $\text{Al}^{3+}$  réagissent en surface avec la silice  $\text{SiO}_2$  et forment un film vitreux d'alumino-silicate. Les cristaux de  $\text{SiO}_2\text{-}\alpha$  sont placés au-dessous de ce film d'alumino-silicate.

### VII. DISCUSSION

Le nitrure de silicium fritté naturel ( SSN ) en présence de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  présente jusqu'à  $1300^\circ\text{C}$  un bon comportement en fluage. Cette bonne résistance mécanique est liée à sa composition située dans le triangle de compatibilité  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7\text{-Si}_2\text{N}_2\text{O}$  reconnu pour le caractère réfractaire des phases qu'il renferme [ 13 ]. De plus, cette composition est éloignée de la région des points eutectiques de ce triangle situés au voisinage de  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  ( Fig.1 ) et ne contient alors qu'une faible quantité de phase vitreuse.

Le manque d'évidence microstructurale d'une activité des dislocations dans notre matériaux confirme ce que de nombreux auteurs [ 18 - 21 ] ont avancé jusqu'à alors : La déformation plastique des matériaux à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par un mécanisme de dislocations est peu probable dans le domaine de température et de contrainte étudié. L'étude du comportement en fluage de la matrice NSC-15/2 vérifie bien l'interprétation avancée par Lange et al. [ 22 ] selon laquelle trois mécanismes sont responsables du fluage en compression des polycristaux contenant une phase vitreuse résiduelle :

- (i) un glissement aux joints de grains accommodé par la déformation élastique des aspérités aux joints ( viscoélasticité ).
- (ii) un mécanisme diffusionnel
- (iii) un mécanisme cavitationnel



Figure 12 a,b Images en M.E.B. montrant la morphologie de la couche oxydée pour la matrice NSC-15/2

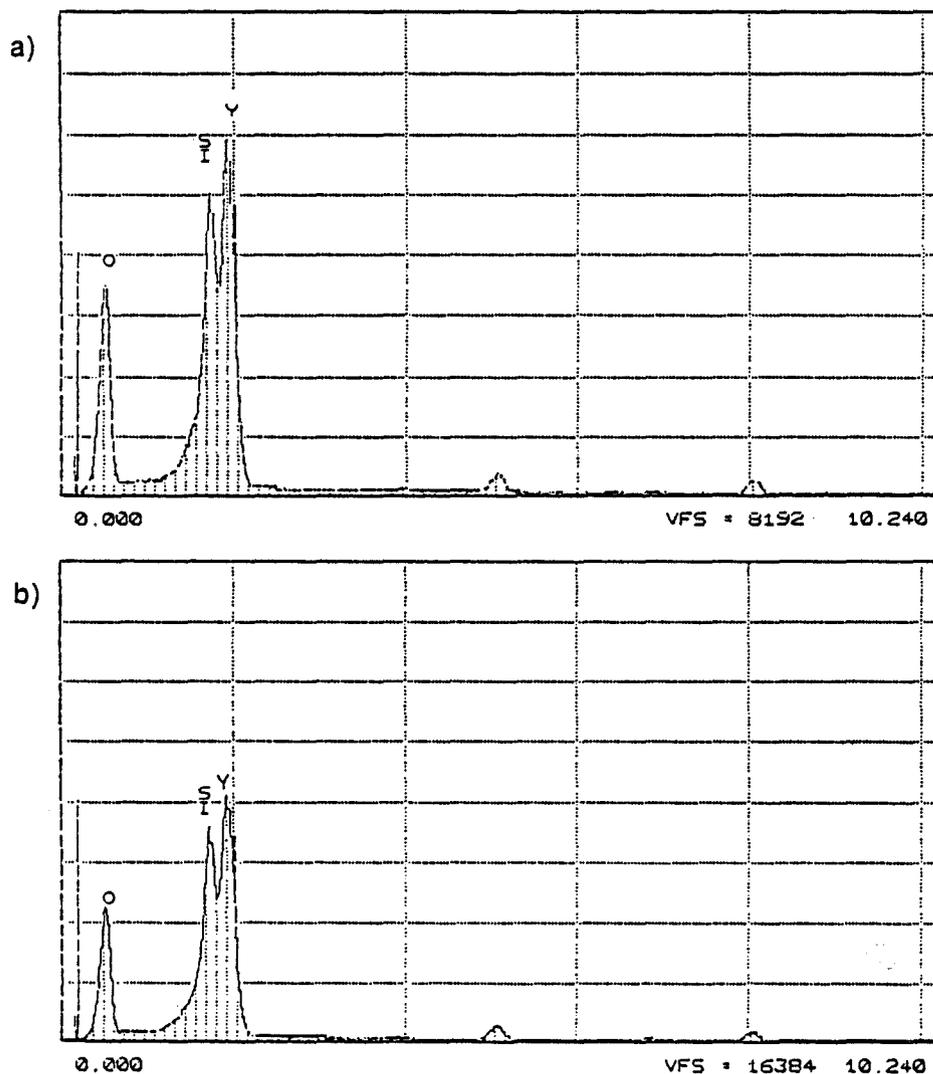


Figure 13 Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X faite sur des cristaux (a) équiaxes (b) bâtonnets. Echelle =  $2\mu\text{m}$

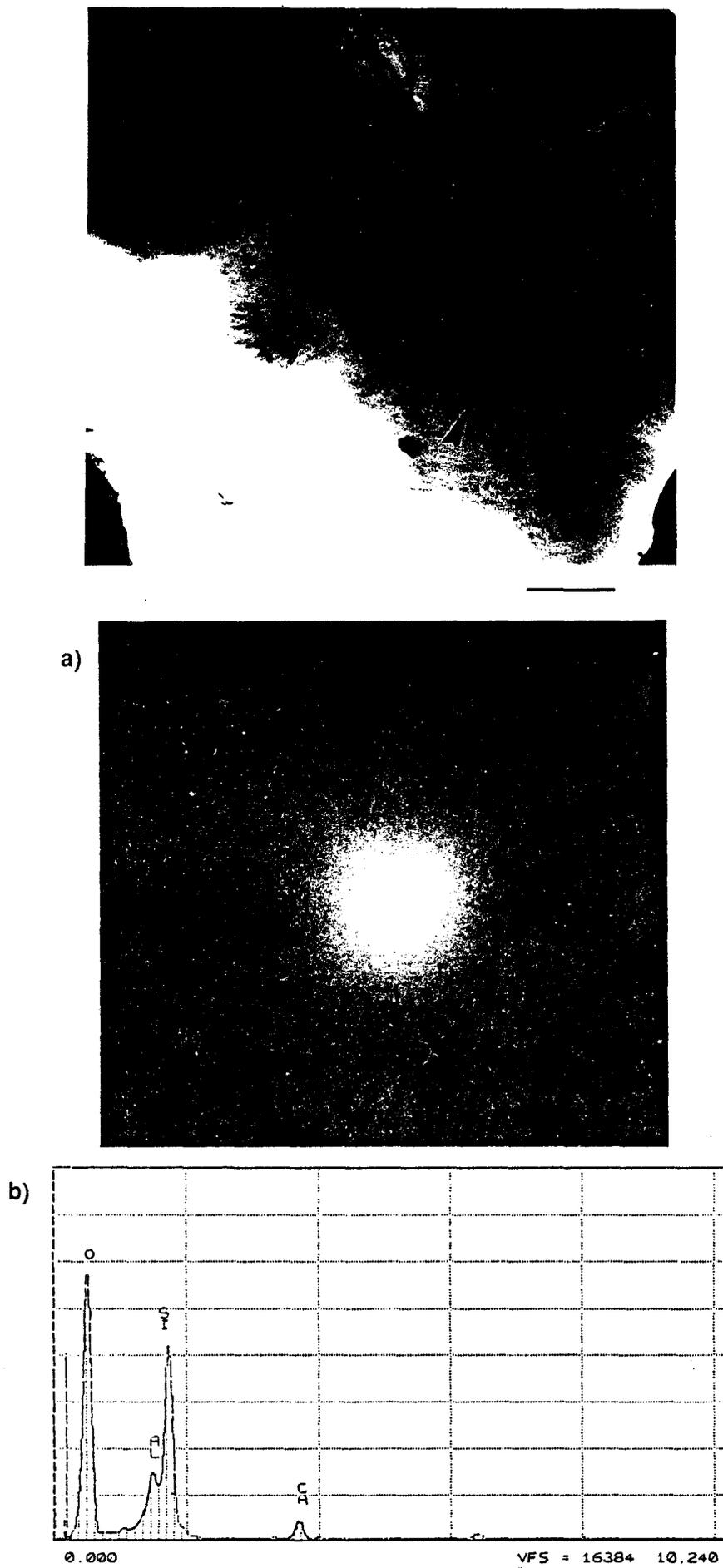


Figure 14 Image en M.E.T. du film vitreux avec (a) le cliché de diffraction  
(b) le spectre S.D.E. correspondant. Echelle =  $1\mu\text{m}$

En ce qui concerne l'oxydation, nous avons vu précédemment que seule une faible épaisseur de notre matériau est altérée. Cet endommagement en surface n'affecte donc pas le fluage de façon significative [ 23 ].

En négligeant donc l'effet de l'oxydation, le comportement en fluage peut être analysé en termes de superposition des contributions respectives de chaque mécanisme de base. L'allure schématique des courbes  $\epsilon(t)$  pour chaque mode est représentée sur la figure 15 [ 22 ].

Le stade transitoire a été observé systématiquement dès l'application de la charge sur les courbes de fluage de l'ensemble des éprouvettes testées. Sa durée semble d'autant plus longue que la température de l'essai est plus basse. La déformation durant ce stade est gouvernée par le comportement viscoélastique. La présence des contrastes viscoélastiques et leur orientation asymétrique par rapport aux joints indiquent que ce comportement provient de la réponse propre de la phase vitreuse qui tend à s'écouler en cisaillement sous l'effet de la contrainte, mais aussi très vraisemblablement du fait que le glissement aux joints de grains est freiné par des aspérités se trouvant le long des joints de grains. Le glissement aux joints de grains est donc le mécanisme responsable de la déformation élastique recouvrable des régions de grains adjacentes à ces aspérités et donc de la naissance et de la relaxation des contrastes en "aile de papillon" visibles en M.E.T.

La valeur de l'exposant de contrainte proche de 1 à faible contrainte ( $\sigma \leq 200\text{MPa}$ ) confirme que le stade du fluage stationnaire est dominé par un mécanisme visqueux. La présence d'une faible quantité de phase vitreuse et l'observation d'effets viscoélastiques localisés aux aspérités des joints de grains permettent d'écarter une déformation des grains accommodée par le transport direct de matière inter ou intragranulaire.

Le champ de contrainte qui s'établit après la réponse viscoélastique du matériau et qui résulte de l'arc-boutement des grains sur les aspérités de leur joint commun peut être la source du gradient de potentiel chimique nécessaire pour induire un mécanisme de dissolution - précipitation, comme l'ont suggéré Lange et al [ 22 ]. Ces derniers ont trouvé également  $n = 1$  pour des variétés de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  frittés en présence de  $\text{MgO}$  et dont la composition est éloignée de l'eutectique ternaire du triangle de compatibilité  $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} - \text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Si}_3\text{N}_4$  ( échantillons A et C [ 24 ] ).

Ce mécanisme de dissolution - précipitation s'effectue selon le modèle développé par Raj et Chyung [ 25 ], en deux étapes séquentielles :

- le transfert des atomes à travers l'interface cristal - phase vitreuse,
  - la diffusion de matière au sein de la phase vitreuse,
- dont la plus lente sera l'étape limitante.

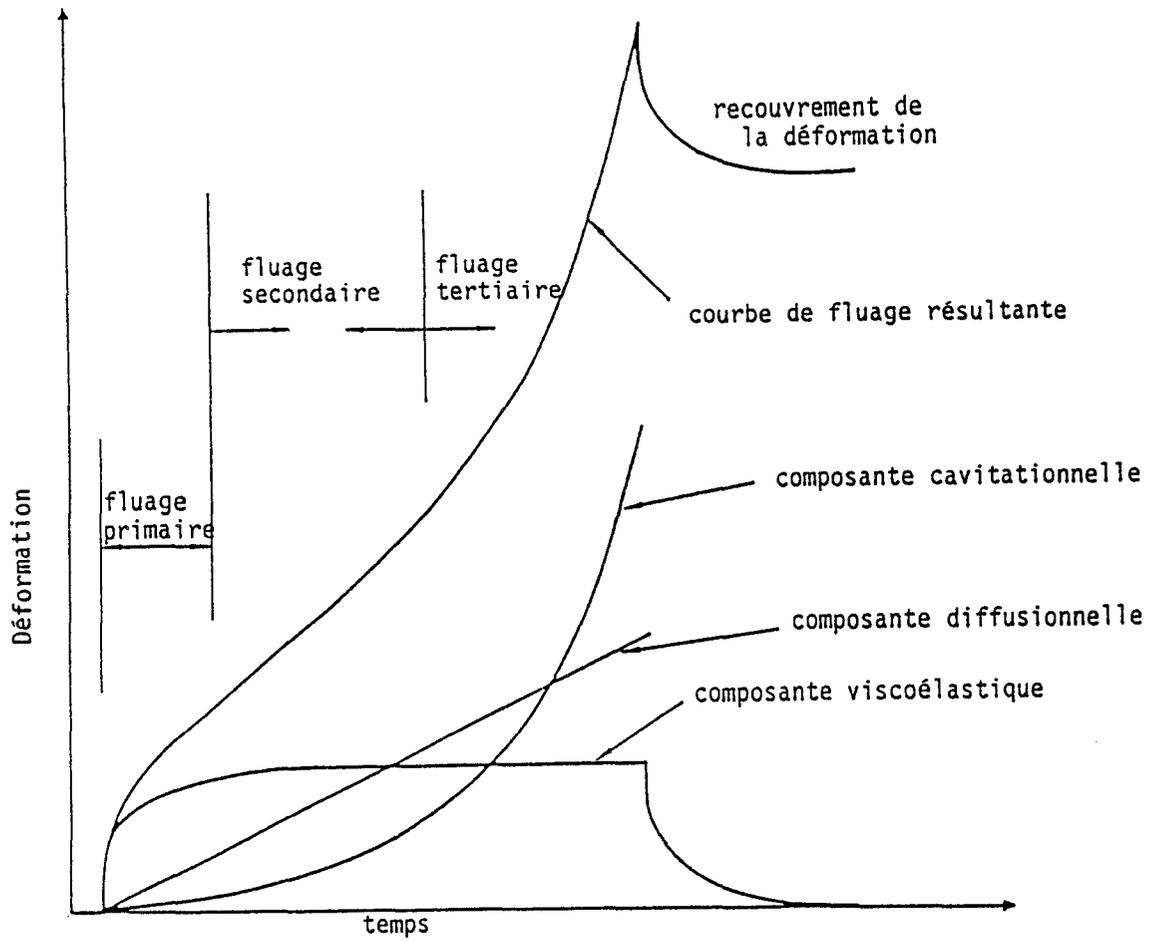


Figure 15 Allure générale d'une courbe de fluage et ces différentes composantes [ 22 ]

Dans la comparaison des deux contributions, la viscosité de la phase vitreuse joue un rôle déterminant. En effet, des études antérieures réalisées sur d'autres matériaux ont montré qu'une différence de composition du verre ( nature des ajouts, impuretés ), donc de viscosité, peut changer l'étape limitante. Alors que la dissolution et la reprécipitation du nitrure de silicium est l'étape la plus lente dans le cas du nitrure de silicium élaboré avec des ajouts de MgO [ 26 ], la migration au sein de la phase vitreuse devient le mécanisme qui contrôle la cinétique du fluage dans le cas du nitrure de silicium obtenu avec des ajouts de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ 16 ]. Il est en effet établi que les verres du type Si - Y - O - N ont une viscosité bien supérieure à celle des verres Si - Mg - O - N [ 27 ].

Ainsi, après avoir admis que pour le matériau NSC-15/2, un mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation est opérant durant le fluage stationnaire, le problème posé est donc celui de la détermination de l'étape qui contrôle ce mécanisme.

L'identification du mécanisme qui contrôle la cinétique de fluage dans Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et ses alliages est faite habituellement à partir de la valeur de l'énergie d'activation déterminée expérimentalement. Le tableau 7 présente les principales valeurs de l'énergie d'activation disponibles dans la littérature pour des matériaux élaborés avec des ajouts à base d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'AlN.

Les études de fluage et de frittage sur le nitrure de silicium obtenu avec des ajouts à base d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fournissent des énergies d'activation qui s'échelonnent de 550 à 780kJ/mole. Toutes ces énergies, à l'exception de la plus basse d'entre-elles relative à un composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-SiC [ 34 ], ont été attribuées au mécanisme de dissolution - précipitation contrôlé par la diffusion dans la phase vitreuse. La valeur de l'énergie d'activation isostructurale  $Q = 685\text{kJ/mole}$  déterminée pour la matrice NSC-15/2 semble donc indiquer que la diffusion dans le film vitreux interfacial Y - Si - Al - O - N est l'étape la plus lente du mécanisme de dissolution - diffusion - précipitation et que c'est elle qui contrôle le fluage.

Aux plus hautes contraintes et températures du domaine étudié on observe une transition de l'exposant de contrainte qui augmente et avoisine des valeurs de l'ordre de 2 à 3. On remarque en effet que dans la matrice NSC-15/2, pour  $\sigma > 200\text{ MPa}$ , l'exposant de contrainte vaut en moyenne 1,9 à 1300°C et 2,6 à 1340°C. La déformation peut présenter dans ce cas un stade tertiaire, précédent de peu la rupture, au cours duquel le fluage accélère.

Tableau 7. Les valeurs de  $Q$  pour des matériaux élaborés avec des ajouts à base d' $Y_2O_3$ , d' $Al_2O_3$  et d' $AlN$

Matériaux	$Q$ ( kJ/mole )	Mécanisme	Réf.
$Si_3N_4-\beta$	780	Autodiffusion de l'azote dans $Si_3N_4-\beta$	28
HPSN + $Y_2O_3$	720	Dissolution-reprécipitation contrôlée par la diffusion dans le verre	15,16 29
HPSN + $Y_2O_3$	645	Dissolution-reprécipitation contrôlée par la diffusion dans le verre Y-Si-O-N	30
SSN + $Y_2O_3$ + $Al_2O_3$	780	Dissolution-reprécipitation contrôlée par la diffusion dans le verre Y-Si-Al-O-N	31
SSN + $Y_2O_3$ + $Al_2O_3$	690	Diffusion de l'azote dans le verre Y-Si-Al-O-N	32
SSN + $Y_2O_3$ + $Al_2O_3$ + $AlN$	900	Diffusion Coble dans un Sialon biphasé : $Si_3N_4-\beta'$ + YAG	10
SSN + $Y_2O_3$ + $Al_2O_3$ + $AlN$	860	Dissolution-reprécipitation contrôlée par la diffusion dans le verre Y-Si-Al-O-N	33
( $Si_3N_4$ + $SiC$ ) + $Y_2O_3$ + $Al_2O_3$	550	Dissolution-reprécipitation contrôlée par la réaction d'interface	34

Les observations au M.E.T. de cavités et de microfissures dans les échantillons déformés dans ce domaine sont des évidences de la prédominance d'un mécanisme cavitationnel. Nos résultats sont en accord avec ceux de Lange et al. [ 24 ] qui, après avoir analysé les conditions de développement du phénomène de cavitation dans les céramiques à base de  $Si_3N_4$ , ont conclu que l'importance de la cavitation augmente avec la contrainte appliquée.

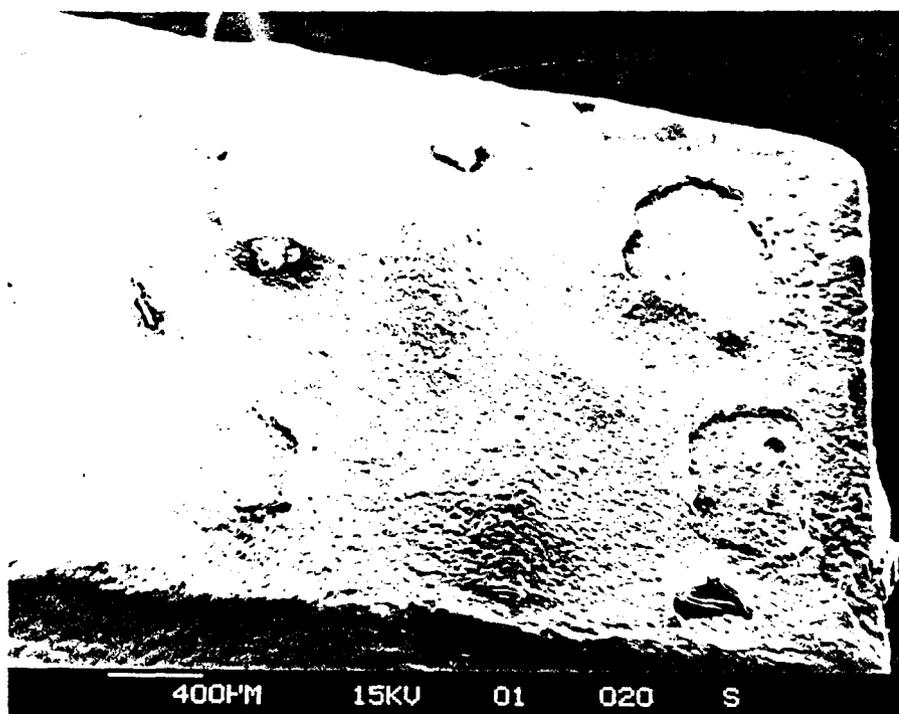


Figure 22 Image en M.E.B. des bulles qui apparaissent dans la couche d'oxyde du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$



Figure 23 Image en M.E.T. montrant une séparation des phases dans le film vitreux de la couche d'oxyde pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

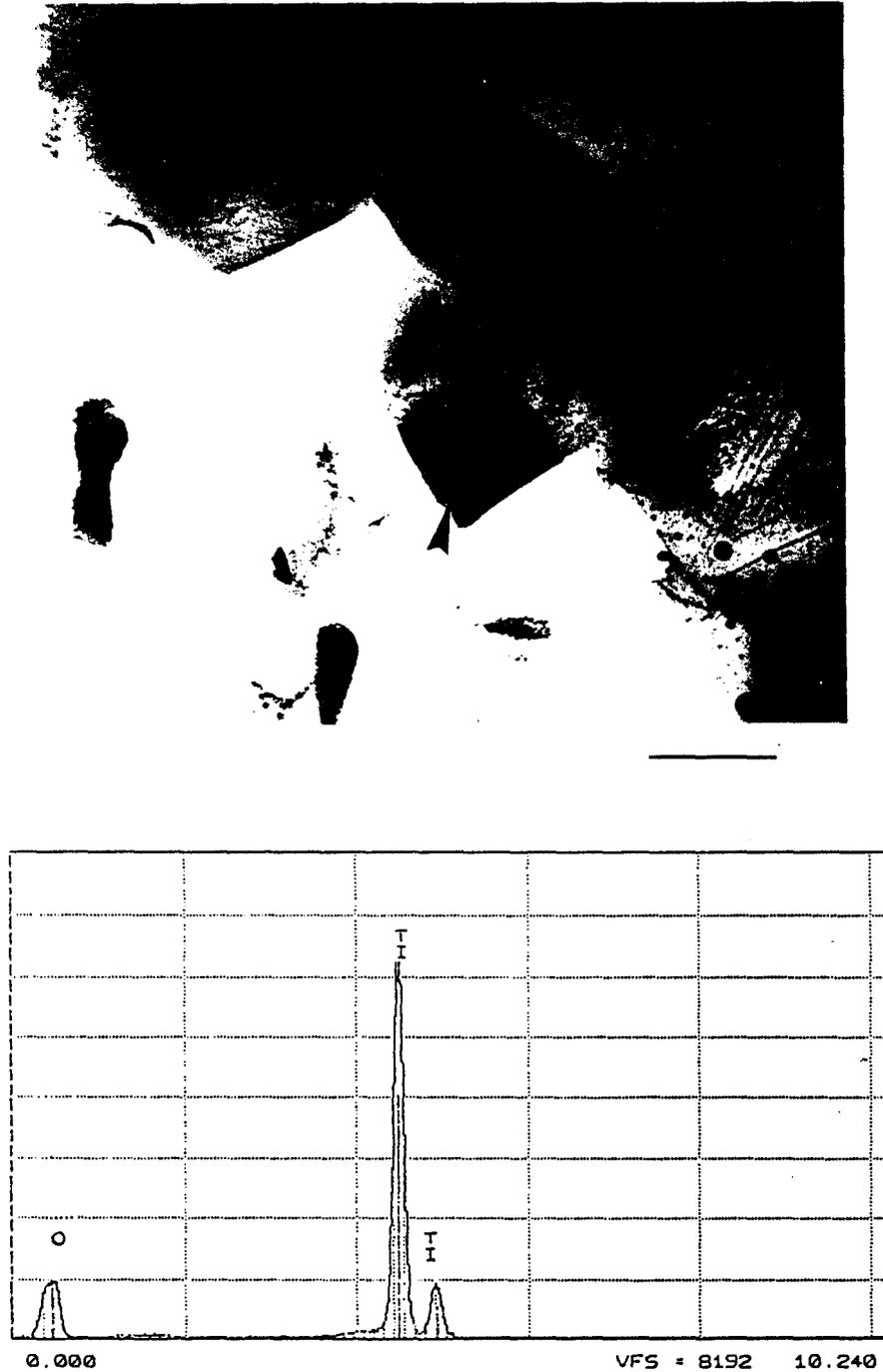


Figure 21 Spectre S.D.E. obtenu sur un grain de  $\text{TiO}_2$ . Echelle =  $1\mu\text{m}$

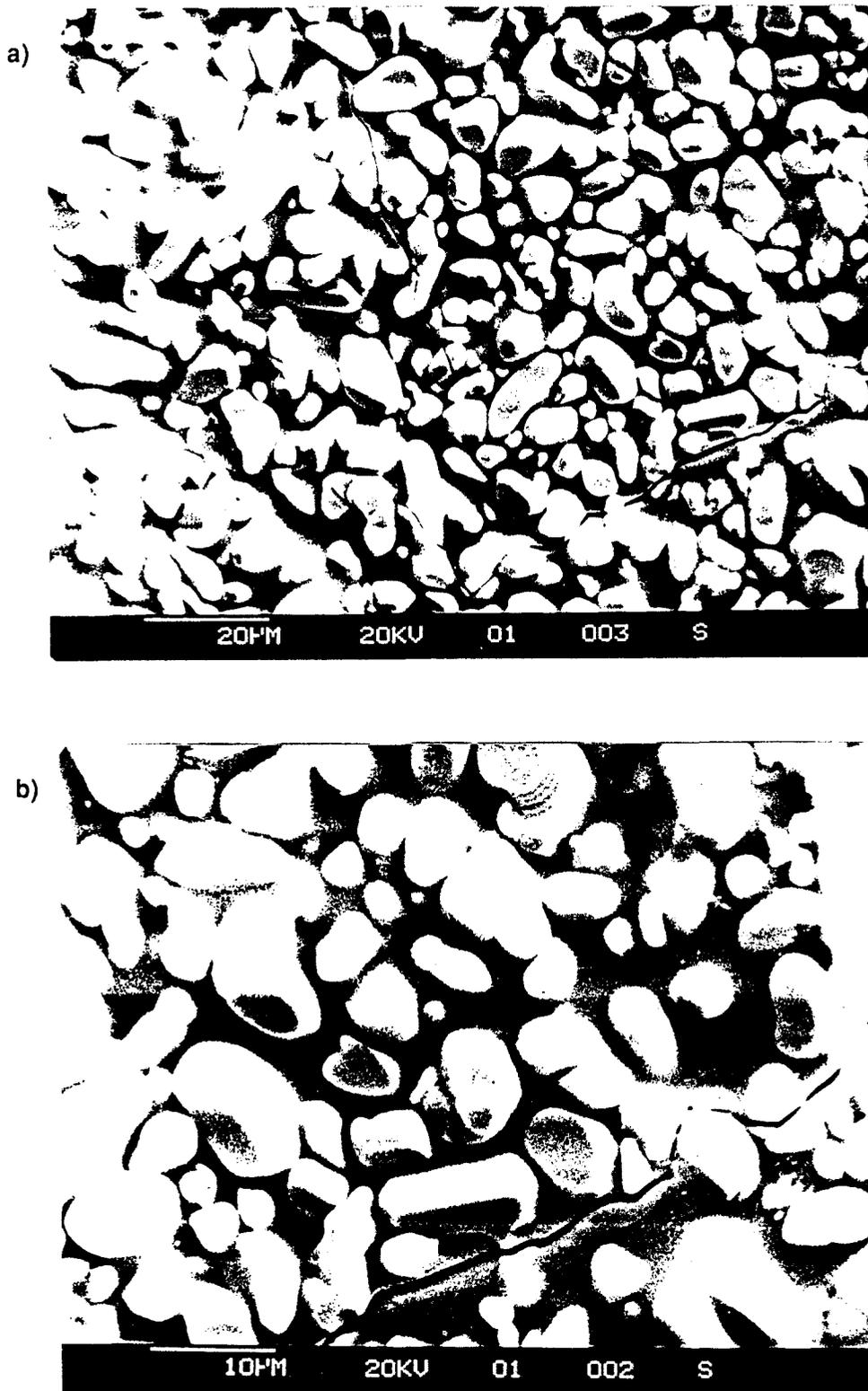


Figure 20a,b Images en M.E.B. montrant la morphologie de la couche oxydée pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

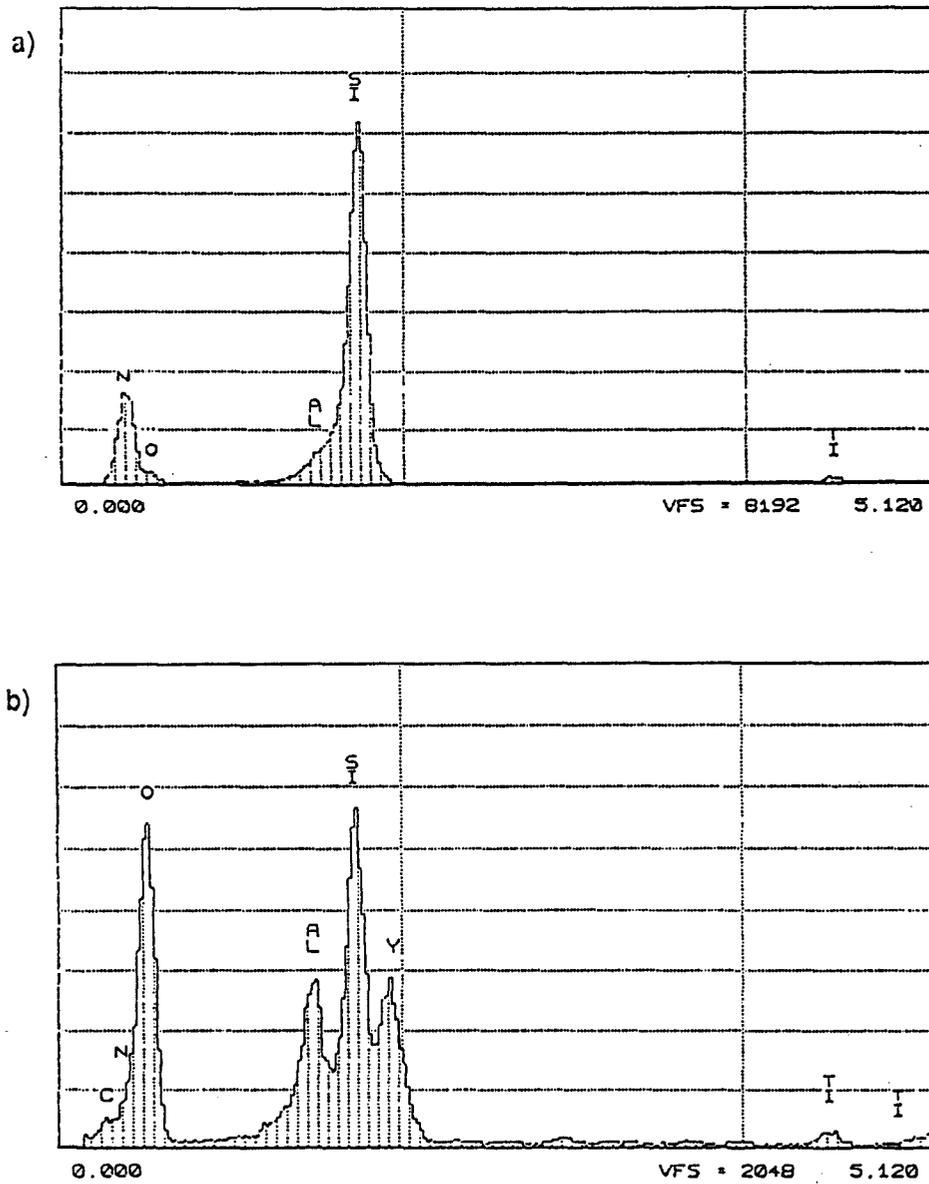


Figure 19 Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X faite sur un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  montrant (a) spectre caractéristique des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$ , (b) spectre caractéristique de la phase vitreuse.

## V-2 Microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X

Les spectres de microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN sont présentés dans les figures 19a,b. Il y a confirmation de la substitution en faible quantité de N et Si respectivement par Al et O dans les grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, mais on note aussi qu'une très petite quantité de Titane est y présente ( Fig. 19a ). Cela est en accord avec Patel et Rilly [ 25 ], qui trouvent aussi une très petite quantité de titane dans les grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour un composite Sialon-β/TiN. D'autre part, la phase vitreuse des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN contient les mêmes éléments chimiques que celle de la matrice pure ( Si, O, Y, Al, N ), mais aussi une petite quantité de Titane (Fig. 19b ).

## VI. OXYDATION DES COMPOSITES Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN

### VI-1 Identification des phases cristallines par diffraction de rayons-X

Le spectre de diffraction par rayons-X ( Annexe 2, Fig. A.2.4 ) montre que les phases cristallines présentes dans la couche d'oxyde formée pendant l'oxydation des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN entre 1260 et 1340°C sont :

- TiO<sub>2</sub> (rutile), provenant de l'oxydation de TiN :  $\text{TiN} + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2$
- SiO<sub>2</sub>-α, provenant de la cristallisation de SiO<sub>2</sub> formée pendant l'oxydation passive de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> :  $\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{N}_2(\text{g})$
- Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> (silicate d'yttrium), provenant de la réaction :  $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Y}_2\text{SiO}_5$

Ici, la silice cristallise aussi partiellement en SiO<sub>2</sub>-α et réagit en partie avec Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mais au lieu de former du Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub> comme dans le cas de la matrice, il se forme du Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>.

### VI-2 Microscopie électronique à balayage ( M.E.B. ) et en transmission ( M.E.T. )

Les figures 20a,b montrent la morphologie de la couche d'oxyde. Cette couche est composée principalement de cristaux de rutile TiO<sub>2</sub> ( Fig.21 ), entourés d'un film vitreux. Des fissures se propagent à travers ce film vitreux ( Fig.20a,b ) et des bulles apparaissent dans la couche d'oxyde ( Fig.22 ). Au-dessous de ce film, des cristaux de Y<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>, non observables en M.E.B., ont été identifiés par diffraction de rayons-X.

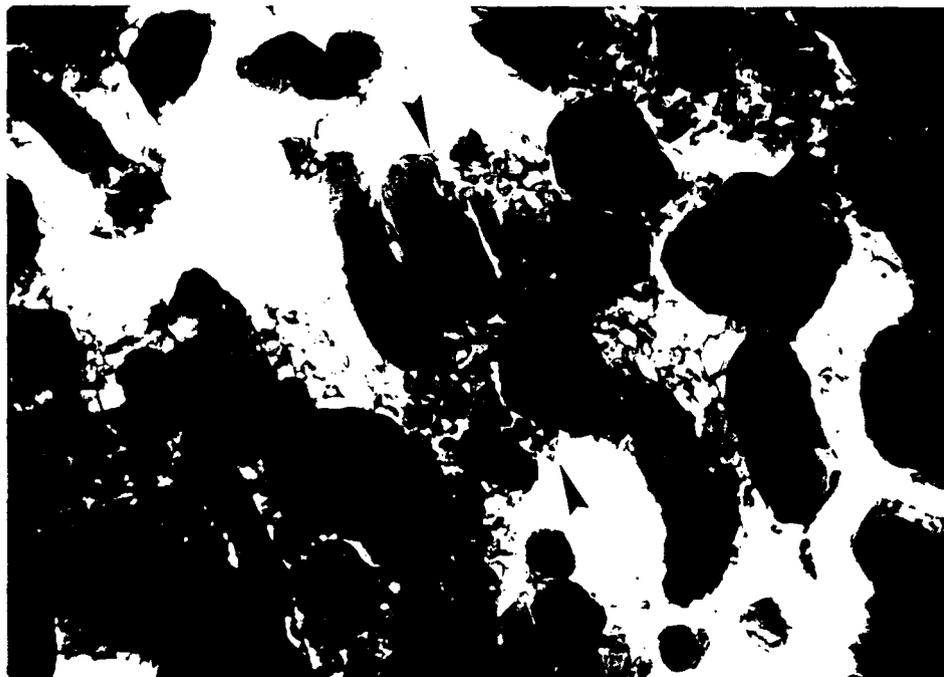


Figure 17 Micrographie en M.E.T. d'un composite déformé à 1340°C montrant des microfissures le long des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  parallèlement à l'axe de compression.

Echelle = 1 $\mu\text{m}$



Figure 18 Image en M.E.T. d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  déformé à 1300°C juste avant la rupture montrant l'émission d'une dislocation. Echelle = 0,5 $\mu\text{m}$



Figure 15 Image en M.E.T. d'un composite déformé à 1260°C dans le régime stationnaire montrant une petite cavité le long de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ .

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

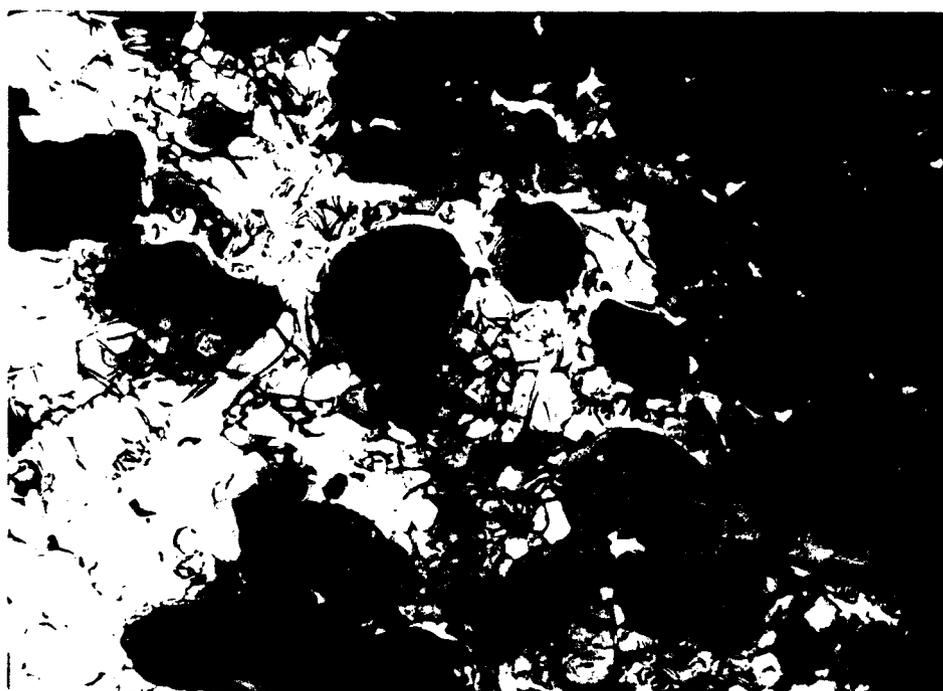


Figure 16 Image en M.E.T. d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  déformé à 1340°C déformé à 1340°C dans le stade tertiaire montrant des interfaces fissurées. Echelle = 2 $\mu\text{m}$



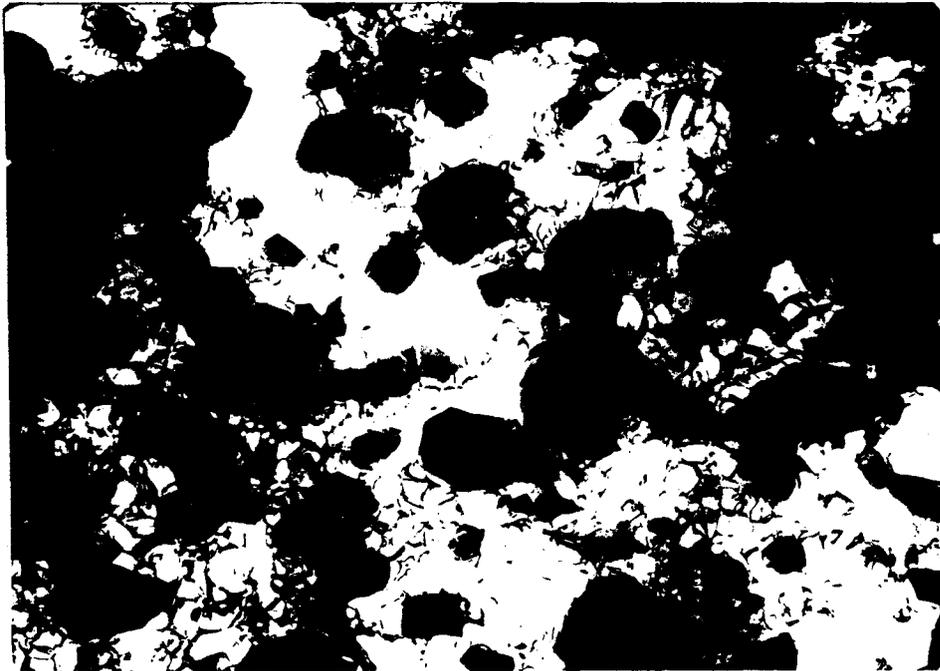


Figure 12 Micrographie en M.E.T. d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  montrant la distribution de particules de  $\text{TiN}$ . Echelle =  $1\mu\text{m}$

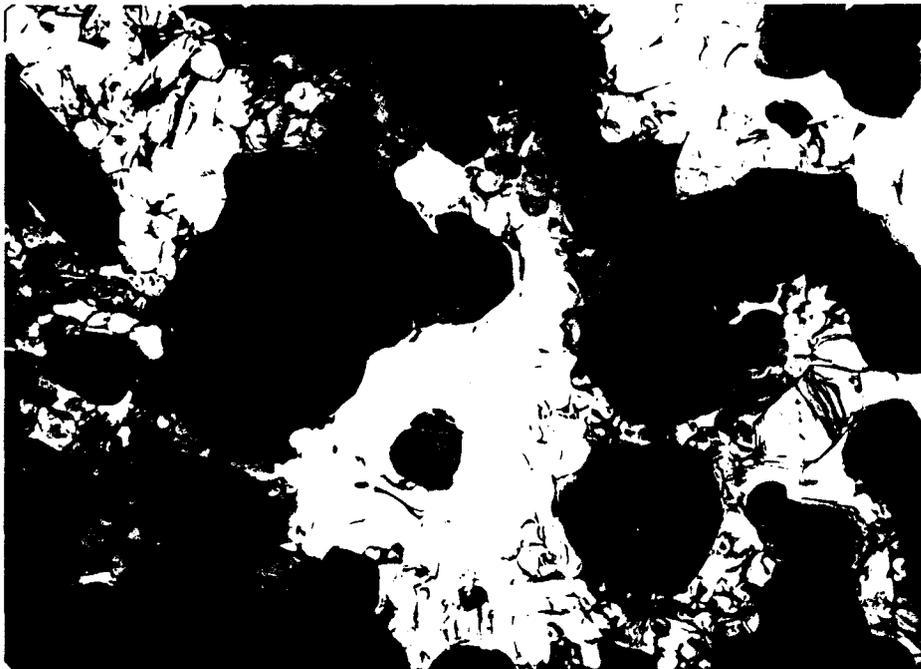


Figure 13 Image en M.E.T. des interfaces dans un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Echelle =  $2\mu\text{m}$

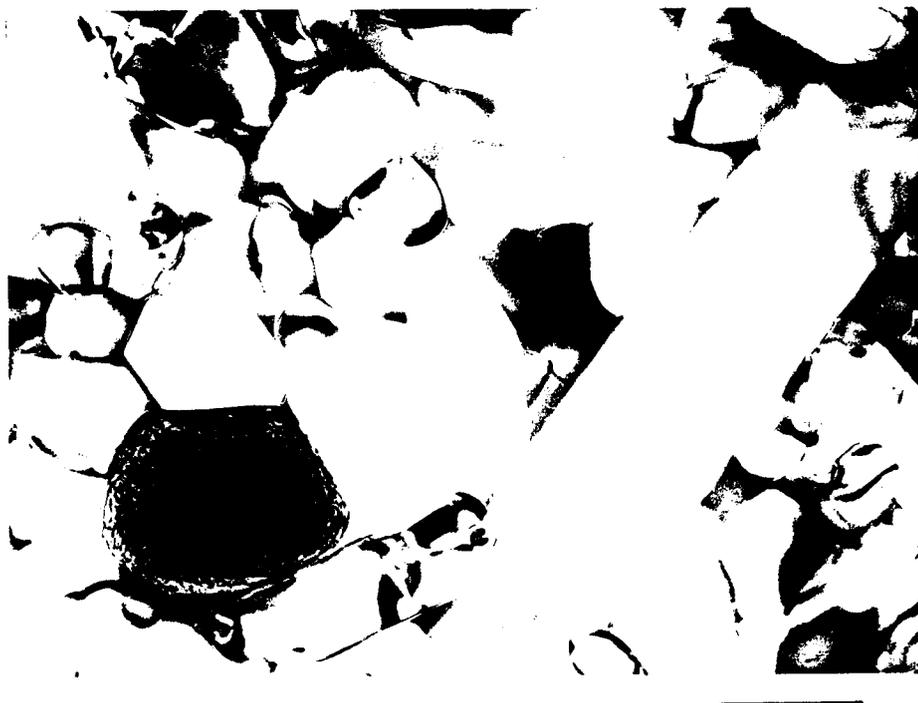


Figure 10 Image en M.E.T. de la matrice d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 11 Image en M.E.T. d'un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  montrant la distribution de la phase vitreuse

:  $\dot{\epsilon}_m$  est la vitesse de déformation de la matrice à la température  $T$ ,

:  $\alpha$  est un coefficient qui dépend de la température et exprime la pente de la droite.

Il faut noter que l'influence des particules de TiN sur la vitesse de fluage dépend de la température. Cet effet est particulièrement notable sur la ductilité. Ainsi, à  $1340^\circ\text{C}$  la valeur de la déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  à l'entrée du stade tertiaire représente à peine la moitié de celle de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## V OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

### V-1 Microscopie électronique en transmission (M.E.T.)

En microscopie électronique en transmission le matériau brut de frittage apparaît totalement dense et libre de dislocations. L'addition des particules de TiN ne change pas la morphologie générale de la matrice ( Fig.10 ). La forme et la taille de grain de la matrice ne sont pas modifiées. La taille de grain varie de  $0,25$  à  $1\mu\text{m}$ . Dans la plupart des noeuds triples on peut détecter la présence d'une phase amorphe intergranulaire (Fig.11 ). Les particules de TiN sont distribuées d'une manière assez homogène et parfaitement noyées dans la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( Fig.12 ). D'autre part, les particules de TiN sont bien individualisées et les interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  sont très nettes ( Fig.13 ).

Tous les échantillons refroidis sous charge après déformation présentent des caractéristiques communes. De nombreux contrastes viscoélastiques en forme de volute sont situés le long des joints de grains de la matrice et dans certains cas le long de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  ( Fig.14a,b ). Les composites déformés seulement dans le régime stationnaire montrent des petites cavités étroites le long de certaines interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  (Fig.15 ). Puisqu'à ce stade de la déformation la matrice n'est pas encore endommagée (Fig.14), il apparaît que la cavitation se développe préférentiellement à l'interface matrice/particule.

Les composites déformés dans le stade tertiaire montrent des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  séparées par de larges cavités ( Fig.16 ). Dans le cas extrême ( toujours dans le stade de fluage tertiaire ) des microfissures s'étendent le long des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  parallèlement à l'axe de compression ( Fig.17 ). Avant la rupture elles se propagent dans la matrice le long des joints de grains. Dans ce dernier cas on peut constater que de nombreux contrastes viscoélastiques sont associés à une activité des dislocations. Un champ de contrainte élevé, localisé aux joints de grains non fissurés est à l'origine de l'émission de ces dislocations ( Fig.18 ).

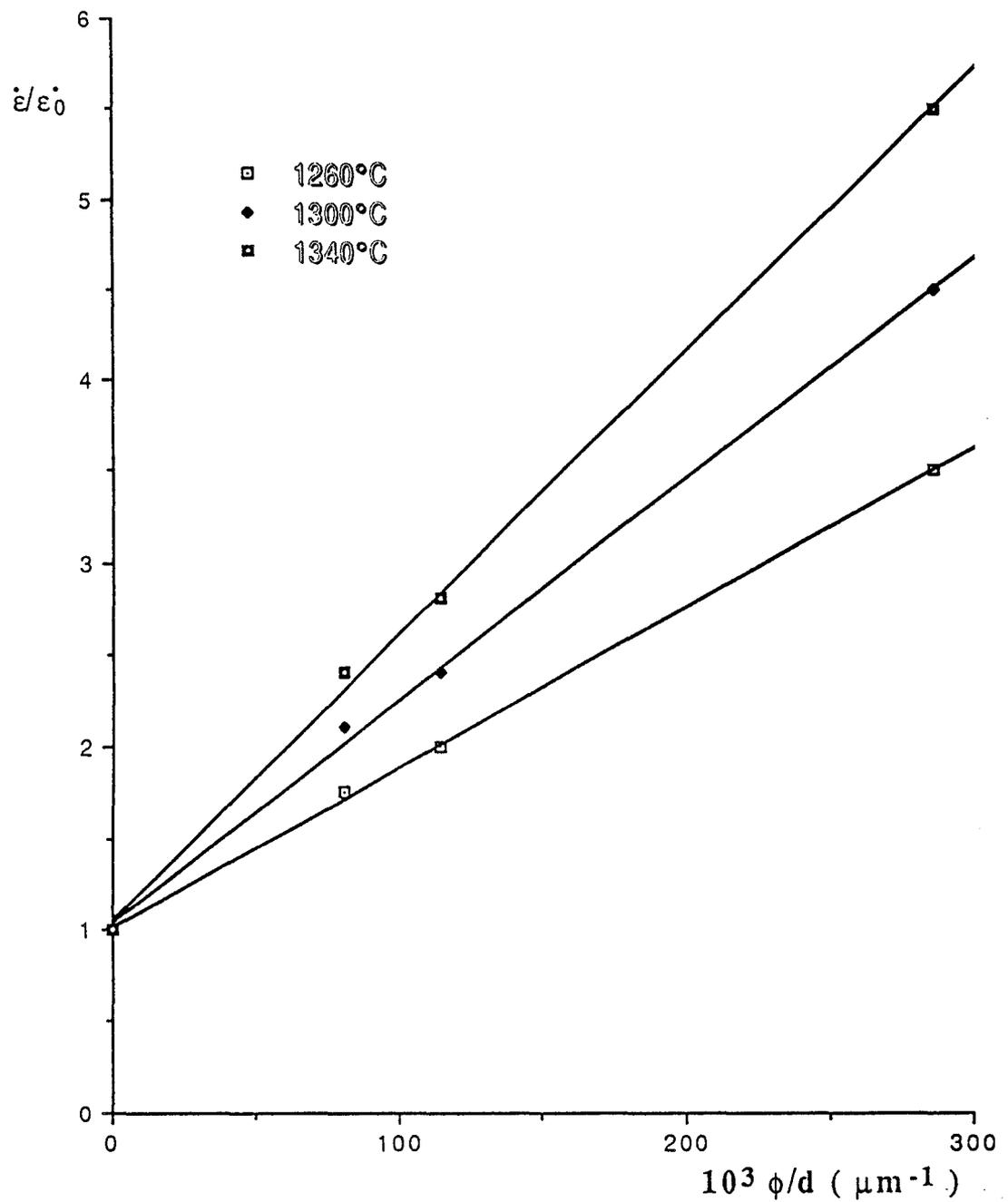


Figure 9 Vitesse du fluage stationnaire en fonction du rapport  $\phi/d$  :  $\phi$  - fraction volumique de particules de TiN,  $d$  - taille de particules

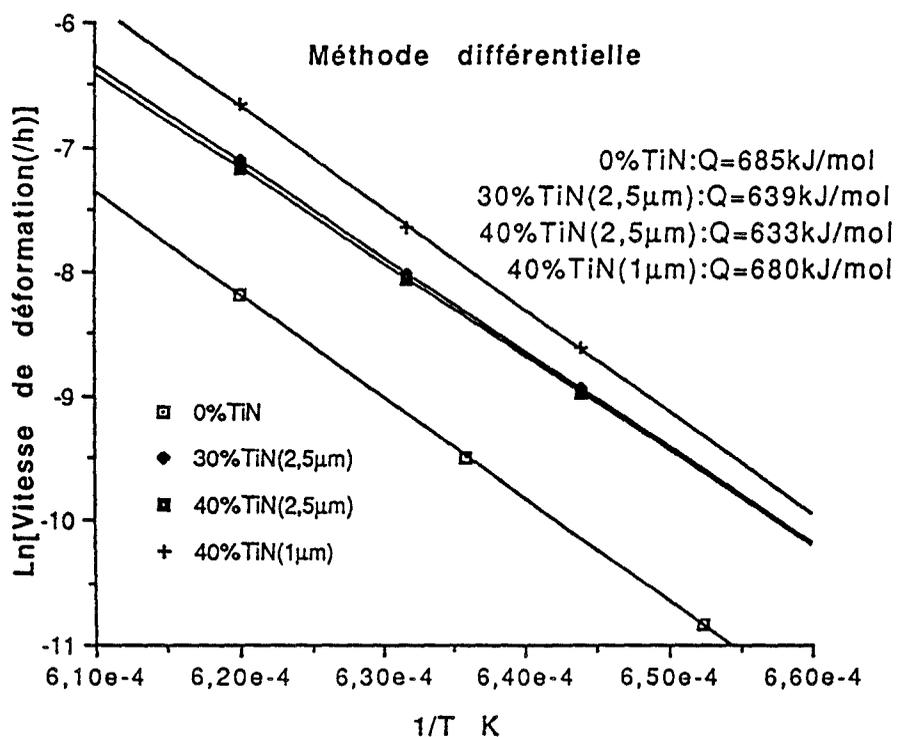
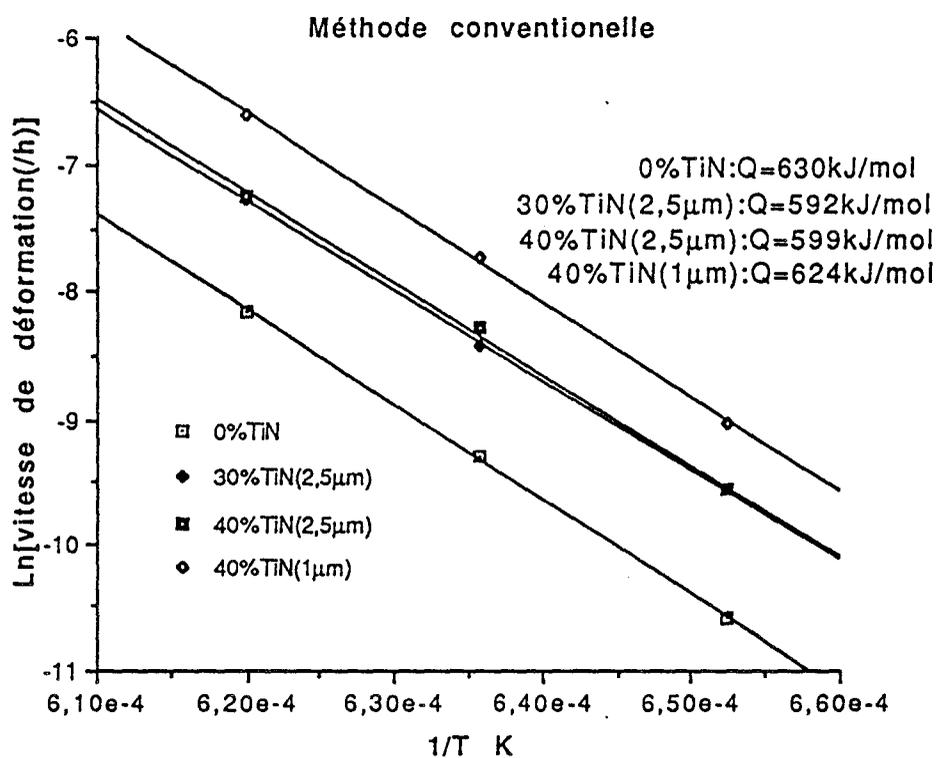


Figure 8 Diagrammes d'Arrhenius  $\dot{\epsilon}$ -1/T pour les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  sous une contrainte de 200 MPa : (a) Méthode conventionnelle, (b) Méthode différentielle

## IV-3 Détermination de l'énergie d'activation Q

Elle est déterminée par les deux méthodes :

- (i) La méthode conventionnelle où nous avons utilisé le réseau des essais de fluage sous 200 MPa à 1260, 1300 et 1340°C (Fig.8a )
- (ii) la méthode différentielle par des sauts de température 1280 -> 1310 -> 1340°C sur un essai sous contrainte constante de 200 MPa ( Fig.8b )

Les valeurs de l'énergie d'activation Q sont résumées dans le tableau 3.

Tableau 3 Les valeurs de l'énergie d'activation Q des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN

TiN (% en poids)	Q conventionnelle (kJ/mole)	Q différentielle (kJ/mole)
0%	630	685
30% (2,5µm)	592	639
40% (2,5µm)	599	633
40% (1µm)	624	680

IV-4 Influence de la taille et de la fraction volumique des particules sur le comportement thermomécanique du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN

Le réseau des courbes de fluage ( Fig. 5-7 ) montre que la présence des particules de TiN affecte nuisiblement le fluage de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. L'effet des particules de TiN sur le comportement en fluage du composite est marqué par une diminution de la résistance en fluage pour une fraction volumique croissante et une taille décroissante des particules de TiN. L'addition des particules fines de diamètre de 1µm cause le plus grand accroissement de la vitesse de déformation. Il est donc intéressant de mettre en évidence l'influence de ces 2 facteurs :

- (i) Fraction volumique des particules de TiN ( $\phi$ ),
- (ii) Taille des particules de TiN (d).

Pour cela on a corrélié les vitesses de déformation obtenues dans le stade stationnaire en fonction du rapport  $\phi/d$  ( Fig.9 ). Dans ces conditions la vitesse de fluage stationnaire suit une loi empirique de la forme :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_m [1 + \alpha(\phi/d)] \quad (4 - 1)$$

(i) Les composites déformés à  $1260^\circ\text{C}$  ( Fig.5 ) sont caractérisés par un comportement thermomécanique assez comparable à celui de la matrice dominé par le fluage quasi-stationnaire, succédant à une période de fluage transitoire assez longue.

(ii) A partir de  $1300^\circ\text{C}$  ( Fig.6 ) les composites présentent assez rapidement un stade de fluage accéléré ( stade tertiaire ), particulièrement pour des quantités de particules de TiN ( $1\mu\text{m}$ ) de 40% et 50% en poids.

(iii) A  $1340^\circ\text{C}$ , on observe un stade transitoire extrêmement bref, suivi par une amorce de fluage quasi-stationnaire, puis par une très forte accélération du fluage conduisant à la rupture des composites (Fig.7 )

Le taux maximal de déformation est de l'ordre de 5%.

#### IV-2 Détermination de l'exposant de contrainte n

L'exposant de contrainte n est déterminé par des sauts de contrainte 100 -> 150 -> 200 -> 250 -> 300 MPa effectués sur un essai isotherme pendant le fluage quasi-stationnaire. Le tableau 2 montre les valeurs de l'exposant de contrainte déterminées à partir des sauts de contrainte à  $1260$ ,  $1300$  et  $1340^\circ\text{C}$ .

Tableau 2 Détermination de l'exposant de contrainte des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

TiN(% en poids)	$\sigma(\text{MPa})$ T( $^\circ\text{C}$ )	100 ->150	150 ->200	200 ->250	250 ->300
0	1260	1	1	1,1	1,5
	1300	0,9	1	1,4	2,4
	1340	0,9	1,2	2,6	Rupture
30:( $2,5\mu\text{m}$ )	1260	1	1	1,3	1,5
	1300	0,9	1,3	1,3	
	1340	1	0,9	2,4	
40:( $2,5\mu\text{m}$ )	1260	1	1	1,4	2,6
	1300	1	1	2	3,5
	1340	0,8	1,1	2,5	Rupture

On observe que l'exposant de contrainte est de l'ordre de 1 pour des sauts de contrainte 100 -> 150 -> 200 MPa. Cependant, il augmente pour des sauts de contrainte 200 -> 250 -> 300MPa. La contrainte de 200 MPa semble donc être la contrainte limite pour laquelle le fluage reste diffusionnel. Par conséquent, l'influence des particules de TiN sur la vitesse de fluage stationnaire a été étudiée sous cette contrainte de 200 MPa.

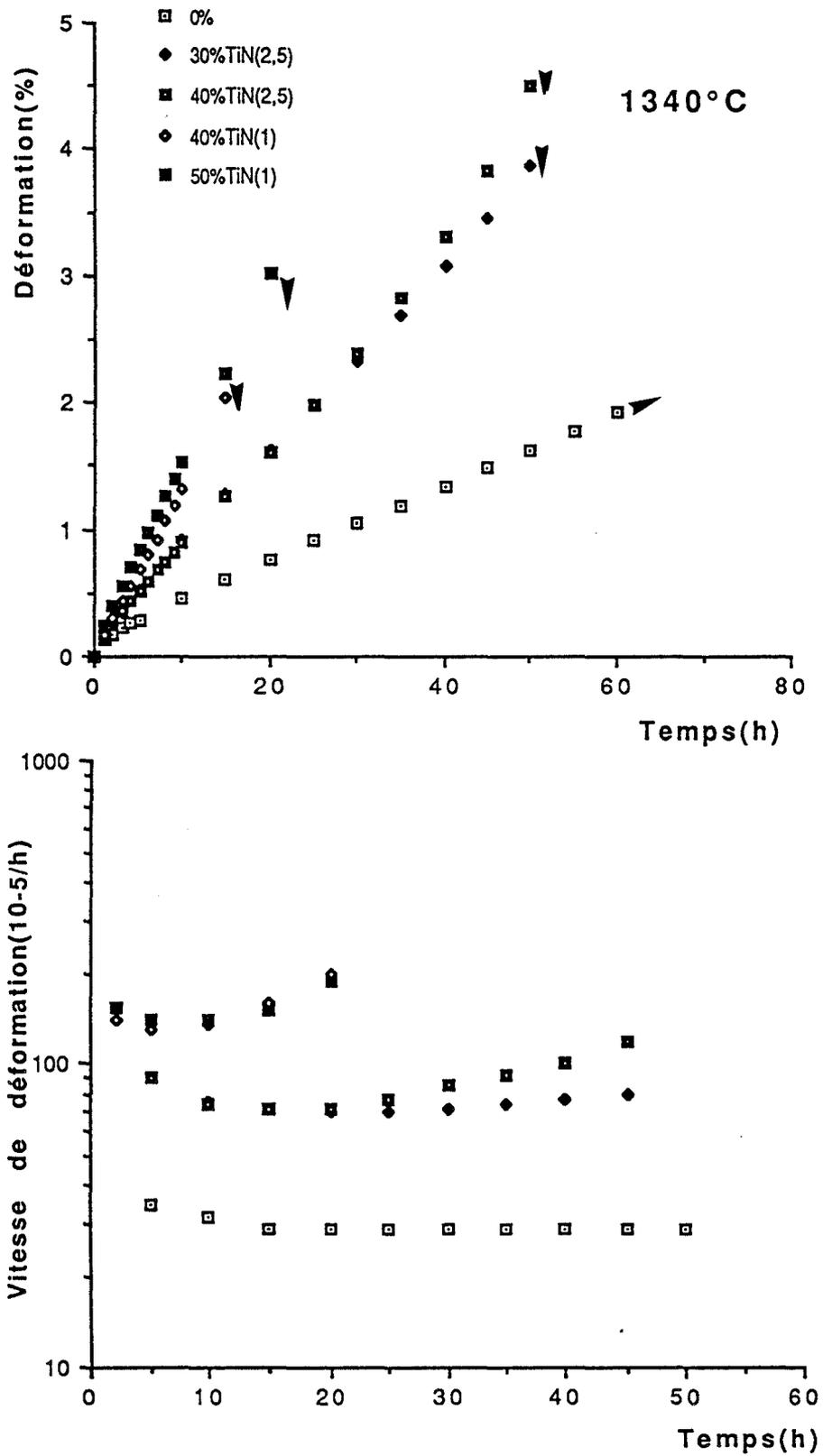


Figure 7 Courbes de fluage en compression des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  à  $1340^\circ\text{C}$  sous une contrainte de  $200\text{MPa}$

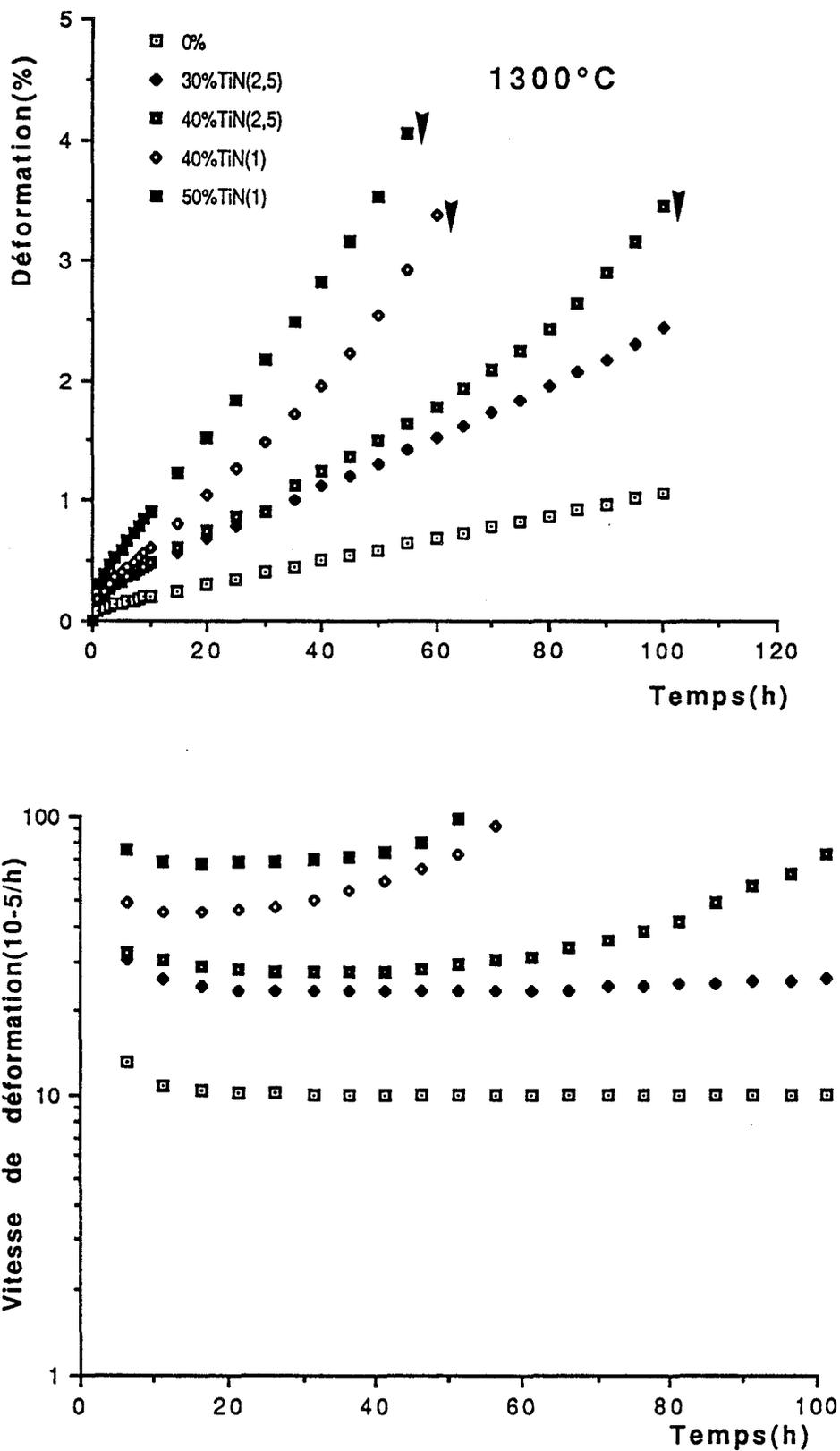


Figure 6 Courbes de fluage en compression des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  à  $1300^\circ\text{C}$  sous une contrainte de  $200\text{ MPa}$

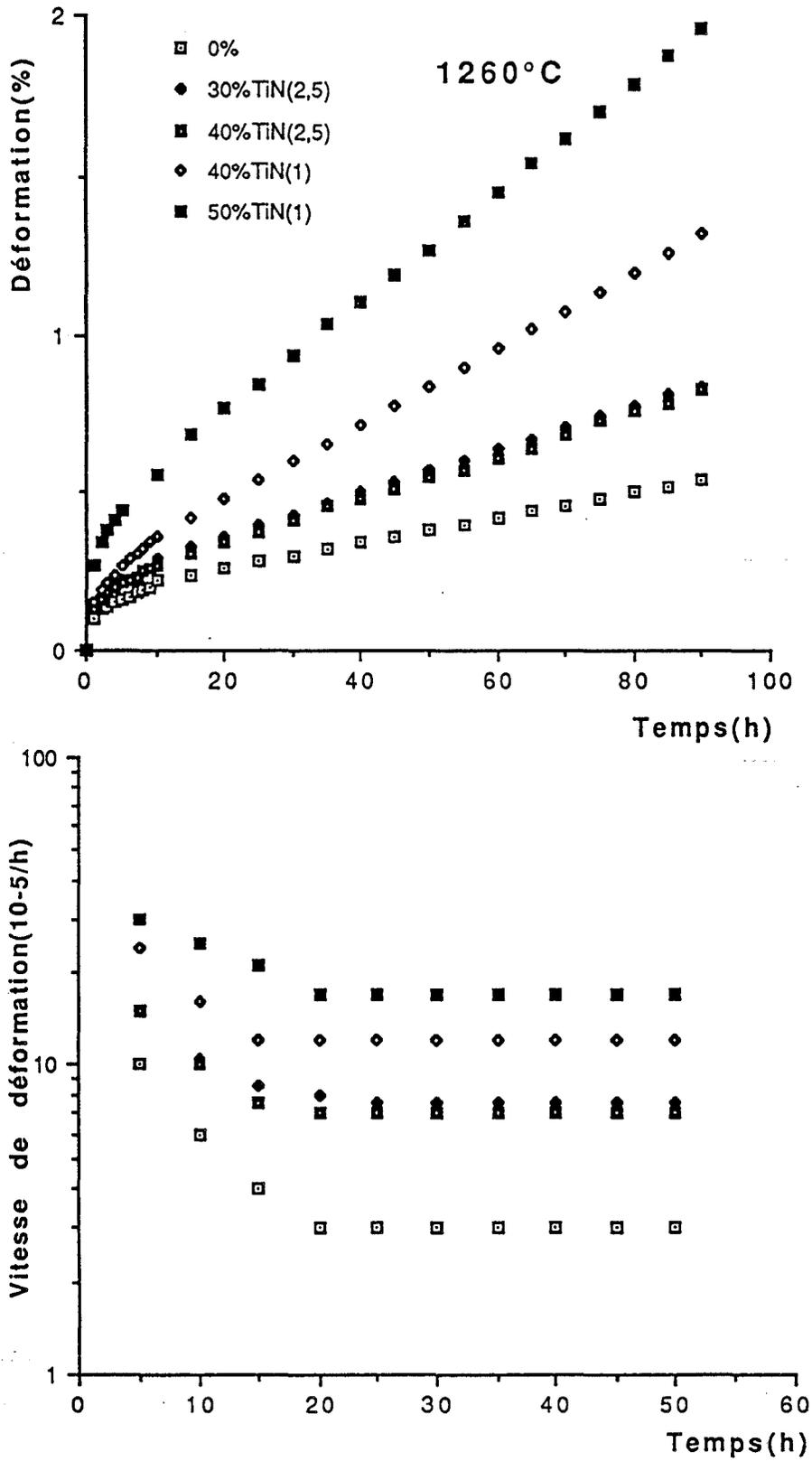


Figure 5 Courbes de fluage en compression des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  à  $1260^\circ\text{C}$  sous une contrainte de 200 MPa

Desmarquest, par coulage suivi d'un frittage sans charge. Deux tailles de particules de TiN de départ ont été utilisées :  $2,5\mu\text{m}$  et  $1\mu\text{m}$ .

### III-1 Dénomination des composites $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  correspondent à la dénomination suivante ( Tab.1 )

Tableau 1 Dénomination des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Index de l'échantillon	% de TiN ( en poids )	% de TiN ( en volume )
NSC-15/2	0	0
NSTC-26/3	30 ( $2,5\mu\text{m}$ )	20 ( $2,5\mu\text{m}$ )
NSTC-37/456	40 ( $2,5\mu\text{m}$ )	28,5 ( $2,5\mu\text{m}$ )
NSTC-45/456	40 ( $1\mu\text{m}$ )	28,5 ( $1\mu\text{m}$ )
NST-78/22	50 ( $1\mu\text{m}$ )	37,3 ( $1\mu\text{m}$ )

Les dimensions indiquées entre parenthèses correspondent à la taille de grain des poudres de TiN de départ.

### III-2 Analyse des phases par diffraction de rayons-X

Des identifications des phases cristallines par diffraction de rayons-X ont montré que les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  brut de frittage contiennent du  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  et du TiN (Annexe 2, Fig.A.2.3 ).

## IV. ETUDE DE FLUAGE EN COMPRESSION DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

### IV-1 Présentation des courbes de fluage

Les figures 5-7 présentent les courbes de fluage obtenues en régime isotherme à  $1260$ ,  $1300$  et  $1340^\circ\text{C}$  sous une contrainte de compression de  $200\text{ MPa}$ . Suivant la température on observe trois comportements différents :

Lorsque des particules de TiN plus fines sont introduites en proportion massique de 50%, on observe un effet de renforcement de la contrainte à la rupture ( $\sigma_F = 980 \text{ MPa}$ ). La déviation de fissure dans les composites à fines particules est suggérée ici par l'observation des surfaces de fracture. D'une part, celle du composite à particules les plus fines est plus rugueuse que celle du composite à grosses particules et d'autre part, un grand nombre de grosses particules de TiN apparaissent clivées et n'ont donc pas contribué au renforcement du composite par déviation des microfissures au cours de leur propagation. Ainsi, bien qu'une augmentation notable de la contrainte à la rupture n'ait été rapportée que dans un seul cas, il apparait que dans la plupart des cas le renfort a atteint son objectif qui consistait à détourner les microfissures et la ténacité du composite s'en est trouvée augmentée.

Les quelques études de l'influence des renforts sur le comportement à chaud, concernant plus particulièrement les composites particuliers  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , ont apporté des conclusions divergentes. Les premières études [ 22, 23 ] ont suggéré que l'addition de particules de SiC conduisait à une augmentation de la résistance en fluage des composites. Cependant, une étude plus récente réalisée par Birch et Wilshire [ 7 ] a montré que l'addition de particules de SiC ( 5,9 et  $32\mu\text{m}$  ) au nitrure de silicium ( HPSN + 3%MgO massique ) diminue sa résistance au fluage entre 1200 et 1400°C. Cet effet a été attribué à une modification de la taille de grain, comparativement au matériau initial, rendant plus facile la propagation de microfissures dans les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  à grande taille de particules (  $d > 13\mu\text{m}$  ).

Récemment encore, une étude a été conduite sur un composite particulière élaboré à l'aide d'ajouts de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par cofrittage de poudres de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de SiC dans des proportions volumiques différentes [ 24 ]. Il ressort de cette étude qu'à l'état brut de frittage le composite se déforme plus vite que la matrice et qu'après recuit c'est l'inverse qui se produit. Cependant, si l'incorporation des particules de SiC dans la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se traduit après recuit par une diminution de la vitesse de fluage, cette diminution est d'autant moins importante que la teneur en SiC est plus grande.

Ces études mettent en avant le rôle important joué par les modifications de microstructure, en particulier celles concernant la phase intergranulaire, qui peuvent résulter de l'addition des particules conductrices.

### III. CARACTERISTIQUES DES COMPOSITES $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

Les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  élaborés avec des ajouts de  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  et contenant la quantité désirée ( de 0 à 50% en poids) de particules de TiN ont été préparés par C.T.

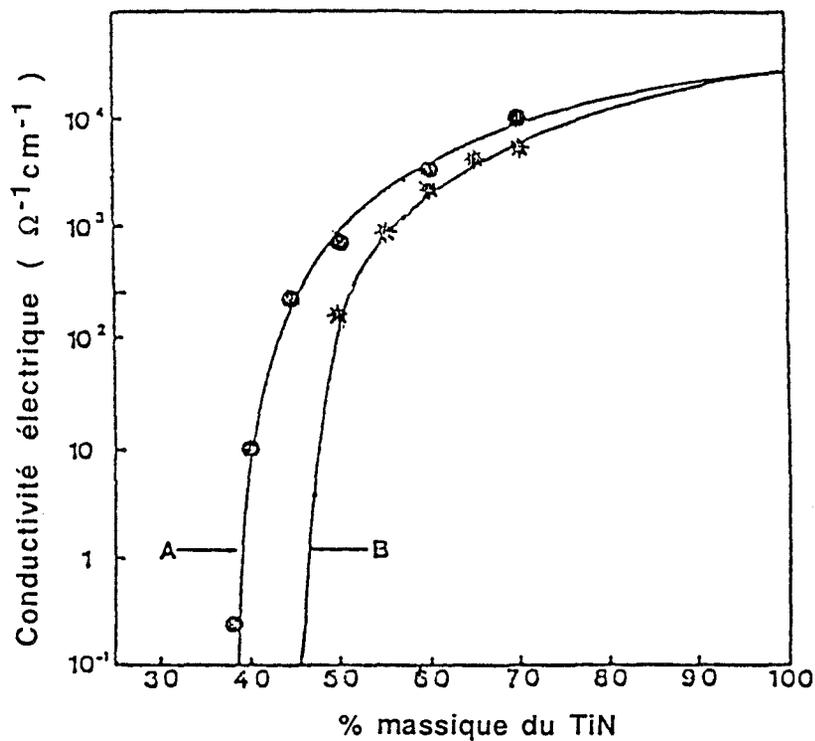


Figure 3 Variation de la conductivité électrique du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  en fonction de la fraction massique du TiN pour deux tailles de particules : A - fine, B - grosse [ 2 ]

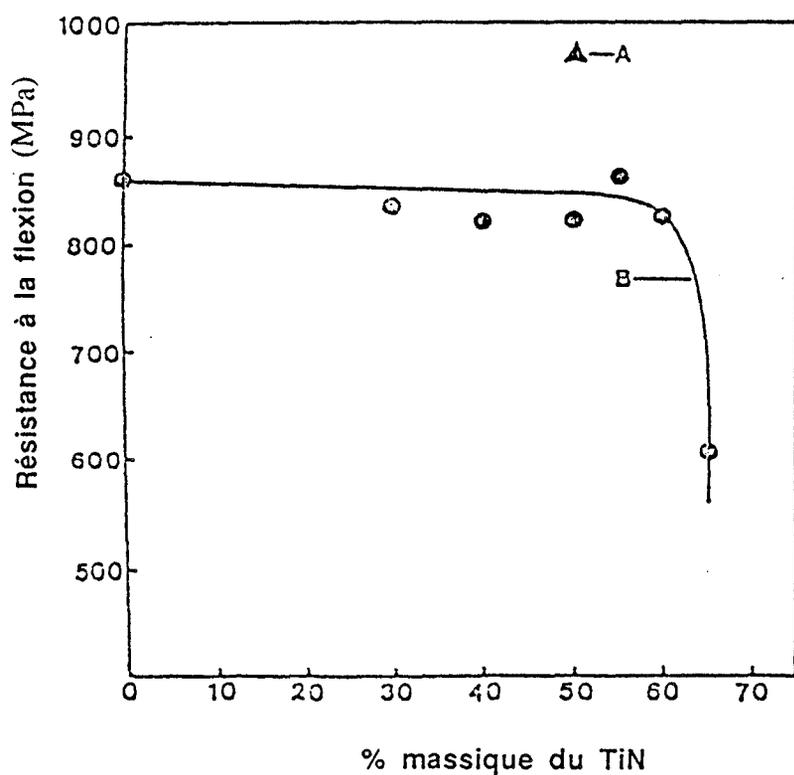


Figure 4 Effet du TiN sur la contrainte à la rupture du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  [ 2 ]

Toutefois, la diffusion cationique du titane à des températures supérieures à 700°C est possible. Le processus limitant semble être la diffusion centrifuge du titane ou centripète de l'oxygène à travers le feuillet interne de rutile en cours d'édification [ 19 ].

### II-3 Influence de TiN sur la conductivité électrique du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN

La variation de la conductivité électrique du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN en fonction de la quantité de particules de TiN est présentée dans la figure 3 [ 2 ]. On voit que lorsque la fraction massique est inférieure à environ 40% les composites demeurent des matériaux isolants. Au contraire, grâce notamment à un phénomène de percolation, la conductivité électrique augmente très vite au delà. On observe également un effet de taille des particules de TiN, la conductivité électrique étant plus élevée pour des particules de TiN les plus fines.

L'effet de la granulométrie sur la résistivité électrique du TiN a été mis en évidence par Yamada et al. [ 13 ], qui observent que la valeur obtenue varie de  $33 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$  pour une poudre ultra fine (0,03 $\mu\text{m}$ ) à  $304 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$  pour une poudre grossière (10 $\mu\text{m}$ ).

### II-4 Influence des particules conductrices sur les caractéristiques mécaniques du nitrure de silicium

Les secondes phases conductrices telles que les particules de SiC, TiN, TiC ... peuvent avoir une incidence plus au moins favorable sur les propriétés mécaniques à l'ambiante des composites à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Buljan et Baldoni [ 20 ] ont effectué une revue critique des principales recherches concernant l'effet de l'incorporation de particules réfractaires au sein de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ils ont mis en évidence un renforcement de la ténacité des composites particulières en relation avec les caractéristiques microstructurales de la matrice et morphologiques des particules ( taille et forme ).

L'incidence de l'adjonction de particules de TiN, de taille et de fraction massique différentes, sur les propriétés mécaniques à l'ambiante du nitrure de silicium a été étudiée par Martin et al. [ 2 ]. Après la densification et compte tenu de la différence des coefficients de dilatation entre Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et TiN, la matrice entourant la particule est soumise à une contrainte tangentielle de compression. On doit donc s'attendre au renforcement du matériau par un mécanisme de déflexion des fissures par les particules de TiN [ 21 ]. La figure 4 [ 2 ] montre que l'addition de particules de TiN les plus grosses jusqu'à 60% en poids ( $\approx 50\%$  en volume) ne modifie pas de façon sensible la contrainte à la rupture du composite par rapport à la matrice ( $\sigma_F = 850 \text{ MPa}$ ).

La fabrication de TiN pur et dense peut être réalisée par frittage naturel de poudres relativement fines [ 9 ] à des températures élevées  $>2000^\circ\text{C}$  ou de poudres très fines [ 10 ] à des températures moyennes ( $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ ). Plus récemment, des techniques comme le frittage sous charge [ 11, 12 ] et la compression isostatique à chaud (CIC) [ 13 ] ont permis de réaliser du TiN dense sans ajout.

## II-1 Caractéristiques principales du nitrure de titane

Le nitrure de titane TiN a une structure cristallographique de type NaCl dans laquelle les atomes de titane forment un réseau cubique face centrée et les atomes d'azote occupent les sites octaédriques. Il présente couramment des écarts à la stoechiométrie.

Peu d'auteurs se sont intéressés aux propriétés mécaniques du nitrure de titane fritté. Les résultats le plus couramment présentés concernent quelques valeurs de résistance à la rupture et de microdureté Vickers. Des essais de microindentation à chaud sur des polycristaux de TiN ( $d = 10\mu\text{m}$ ) ont mis en évidence une température de transition fragile - ductile au voisinage de  $1000 - 1050^\circ\text{C}$  [ 11 ].

Les principales données concernant les propriétés mécaniques, électriques et thermodynamiques extraites de la littérature montrent que l'utilisation de dispersoïdes de TiN a certains avantages :

- Parmi tous les nitrures électro-conducteurs, TiN a la densité la plus basse :  $5,39 \text{ g/cm}^3$  [ 14 ],  $5,43 \text{ g/cm}^3$  [ 15 ],
- Point de fusion très élevée :  $2950 \pm 50^\circ\text{C}$  [ 15 ],
- Dureté élevée : Vickers 1800 - 2100 [ 16 ],
- Conductivité électrique élevée :  $13 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [ 15 ],  $20 \times 10^3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  [ 17 ].

De plus, des calculs thermomécaniques ont montré que la TiN peut être compatible avec la plupart des céramiques importantes envisagées dans des applications technologiques comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , SiC,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiB}_2$  [ 18 ].

## II-2 Résistance à l'oxydation du nitrure de titane

L'oxydation du nitrure de titane, largement étudiée dans l'air ou l'oxygène, conduit à la formation de feuillets de rutile  $\text{TiO}_2$  et au dégagement d'azote. Certains auteurs mentionnent la formation intermédiaire d'anatase en dessous de  $550^\circ\text{C}$  ou de phases oxynitrures.

Il semble admis que l'oxydation intervienne à l'interface interne nitrure-oxyde et que la diffusion de l'oxygène à travers la couche de rutile soit le processus limitant.

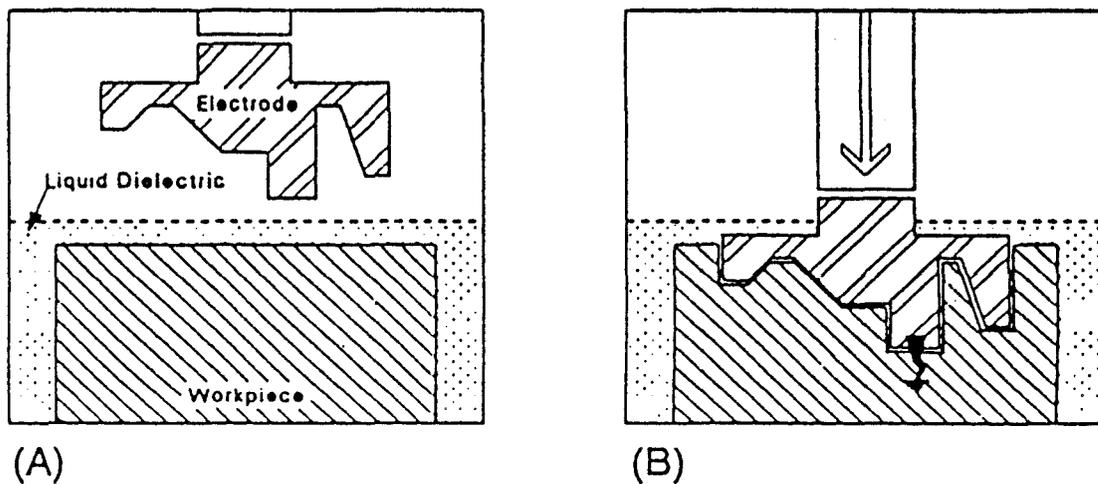


Figure 1 Machine d'érosion par enfoncement : (A) avant EDM, (B) après EDM [ 4 ]

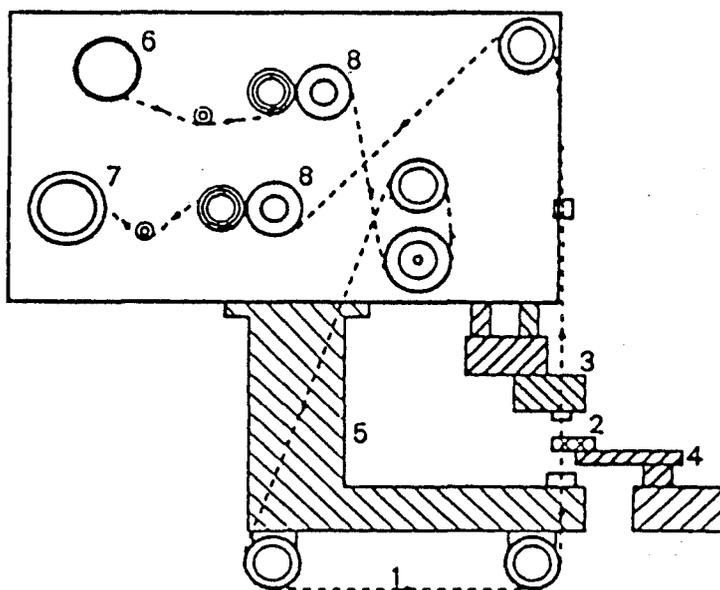


Figure 2 Machine utilisant un fil métallique en défillement : 1-le fil(cathode), 2-la pièce à usiner(anode), 3-guidage du fil, 4-support, 5-corps de la machine, 6-bobine du fil, 7-bobine du fil usé, 8-potentiomètre [ 4 ]

## I-2 Usinage par décharge électrique

L'usinage par décharge électrique ( Electrical Discharge Machining E.D.M. ) largement utilisé comme usinage non conventionnel des matériaux métalliques est une technique en développement dans le cas des céramiques électroconductrices.

Dans cette technique, l'une des électrodes est la pièce à usiner et l'autre un fil de cuivre ou un outil de forme en graphite. Les deux électrodes sont séparées par un liquide diélectrique, par exemple de l'eau déionisée [ 4 ]. Il n'y a pas de contact direct entre les électrodes et par conséquent les contraintes mécaniques sont absentes. Dans la plupart des cas, le plasma formé durant le processus fond les électrodes. Cela est important dans le cas des céramiques et l'on peut ainsi usiner des pièces, dont la surface finale présente des tolérances de l'ordre de quelques micromètres [ 5 ]. Deux types de machines sont développés :

- (i) une machine d'érosion par enfoncement ( Fig.1 ),
- (ii) une machine utilisant un fil métallique en défilement ( Fig.2 ).

L'usinage étant basé sur l'érosion par décharge électrique [ 6 ], de nombreuses études ont été consacrées ces dernières années à l'augmentation de la conductivité électrique des céramiques. Ainsi, une seconde phase conductrice telle que des particules de TiN, TiC, TiB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, SiC [ 1,2,7 ] ou des fibres de SiC [ 8 ] peut leur être ajoutée afin de modifier leur caractère isolant. Il a été montré en particulier [ 6 ] que l'usinage par décharge électrique n'est applicable qu'aux céramiques, dont la résistivité électrique est inférieure à 100Ωcm. Les composites électroconducteurs à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> se prêtent parfaitement à l'usinage par électroérosion, lorsqu'ils renferment des particules conductrices de TiN en quantité suffisante ( ≈25% en volume ) pour abaisser la résistivité électrique de 10<sup>13</sup> à 1,5x10<sup>-3</sup>Ωcm [ 1 ]. Les propriétés mécaniques à froid de ces composites restent comparables à celles du Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> de base.

## II. LE NITRURE DE TITANE

Les céramiques de type nitrure, de par leur dureté, leur résistance mécanique et leur grande tenue à la corrosion, se sont vues ouvrir de vastes domaines d'application (outils de coupe, pièces chaudes de moteur, échangeurs thermiques.....) sous différentes formes.

Le nitrure de titane ( TiN ) bien que moins connu, est surtout utilisé en tant que revêtement sur d'autres matériaux pour des applications de type outil de coupe et pièce d'usure et plus récemment dans l'électronique.

## I. INTRODUCTION

### I-1 Composites électro-conducteurs à base de $\text{Si}_3\text{N}_4$

Le nitrure de silicium est produit principalement par pressage à chaud (HPSN) ou par frittage naturel (SSN) de poudres ultra-fines. Cependant, ces méthodes d'élaboration ne permettent pas l'obtention aisée de pièces de formes complexes. D'une part, du fait de la grande dureté du nitrure de silicium pressé à chaud (HPSN), un usinage par outil diamanté sera normalement nécessaire. D'autre part, le frittage naturel (SSN) permet à priori de produire des formes particulières, mais le problème de l'usinage des préformes et celui des retraits demeure entier.

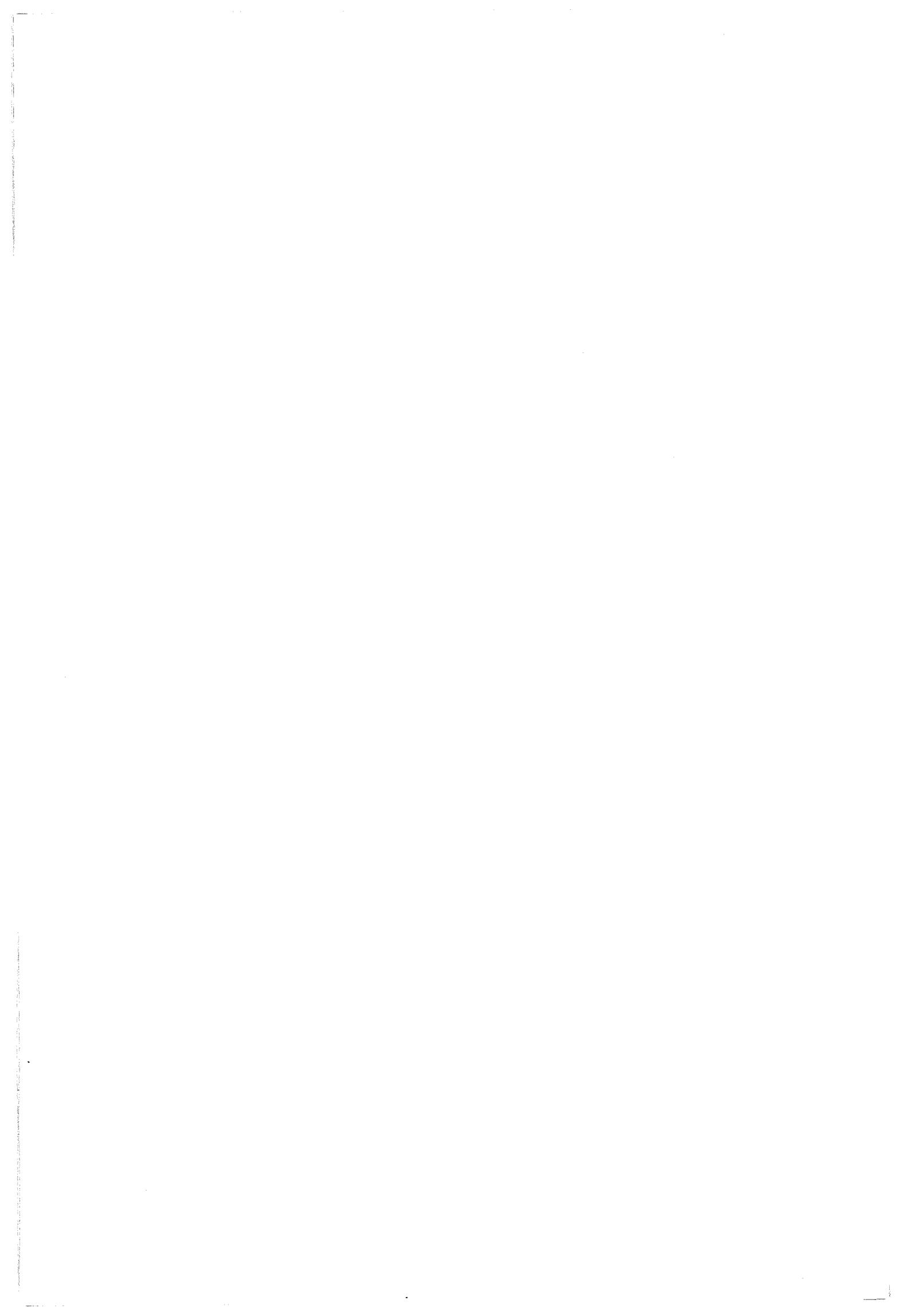
Une autre technique de production de pièces compliquées est très attractive : il s'agit de l'usinage par électroérosion. Il a été montré récemment [ 1, 2 ] que des composites ayant une conductivité électrique suffisante à la mise en oeuvre du procédé précédent, pouvaient être élaborés par cofrittage naturel ou par pressage à chaud d'une poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et de particules conductrices.

Ce nouveau type de composite a deux avantages majeurs :

- (i) Il permet l'obtention des pièces de forme complexe par électroérosion [ 2, 3 ], de façon aussi simple que pour des matériaux métalliques.
- (ii) Il peut conduire à un renforcement des propriétés mécaniques à froid du nitrure de silicium.

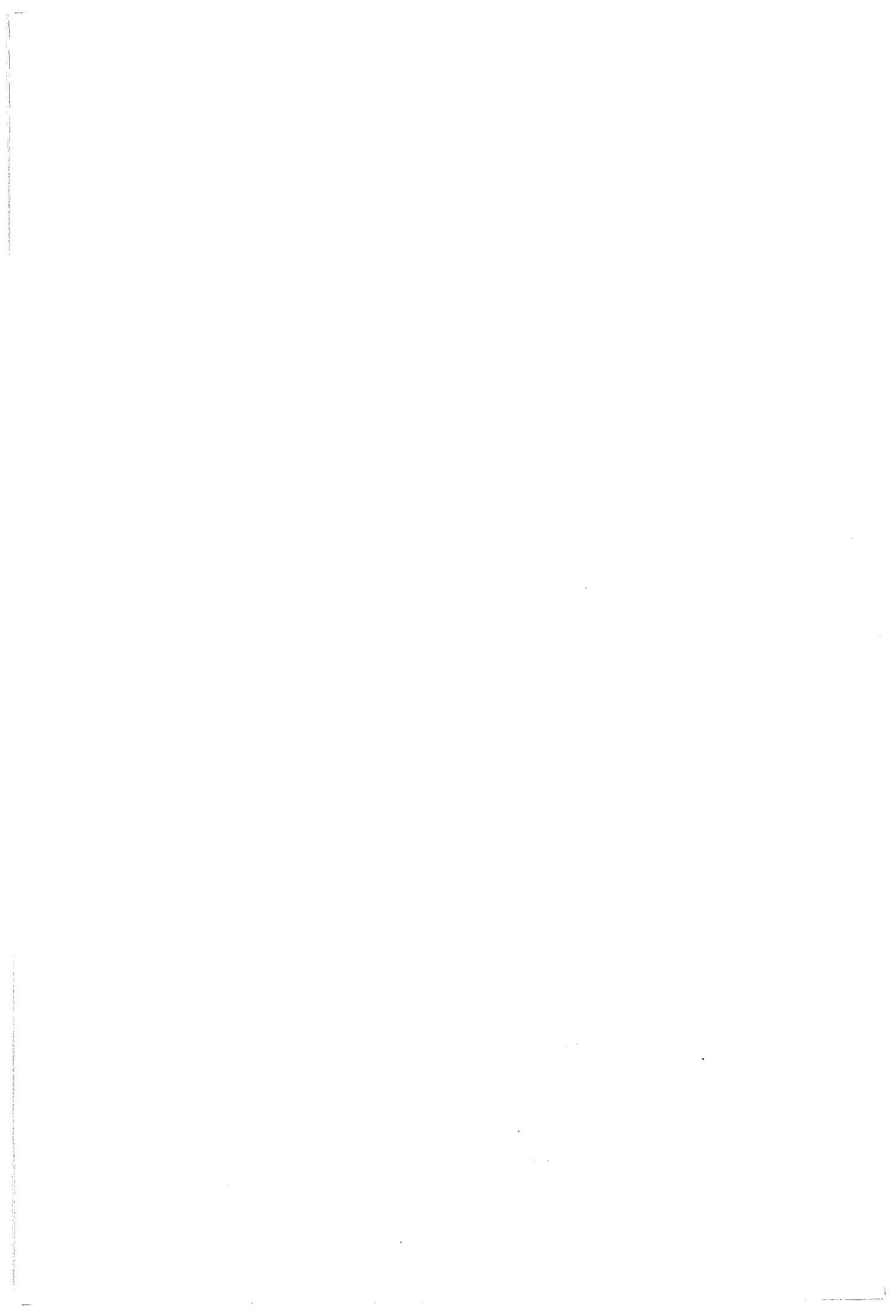
Evidemment, la composition de ces composites, qui travailleront généralement à des températures supérieures à  $1000^\circ\text{C}$ , doit être ajustée afin d'obtenir le meilleur compromis entre un niveau de conductivité élevé et une haute tenue mécanique à chaud. La modification du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par la dispersion de particules de TiN peut dans certains cas améliorer la résistance à la rupture à l'ambiante du composite [ 2 ], mais l'effet peut être inversé à haute température. Dans ces conditions, la détermination de l'influence de TiN sur le comportement thermomécanique de ces composites est donc une étape tout à fait nécessaire avant leur introduction dans des applications technologiques de structure.

Tout au long de ce chapitre, nous présenterons les résultats concernant le comportement en fluage du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  en relation avec sa microstructure. En particulier, on examinera l'influence de la taille et de la fraction volumique des particules conductrices de TiN sur la vitesse de fluage.



## CHAPITRE IV

### FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DES COMPOSITES Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN FRITTES NATUREL



26. R.L.Tsai, R.Raj, J.Am.Ceram.Soc., 1982, **65**, C88
27. S.Hampshire and K.H.Jack, "Densification and transformation mechanisms in Nitrogen Ceramics" Progress in Nitrogen Ceramics, edited by Riley, 1983, pp. 225 - 230
28. K.Kijima, S.Shirasaki, J.Chem.Phys., Vol.65, Nr.7, October 1976, pp. 2668 - 71
29. N.S.Racotoharisoa, Doct. Thesis, USTL, Villeneuve d'Ascq, 1988
30. L.J.Bowen, T.J.Carruthers and R.J.Brook, J.Amer.Ceram. Soc., **61**, 1978, 335
31. T.Chartier, J.L.Besson, P.Gourrat and W.Mustel, J.Phys., **47**, 1986, C1-673
32. J.A.Todd, Zhi-Yue Xu, J.Mat.Sci., **24**, 1989, 4443-52
33. J.Crampon, R.Duclos, N.Rakotoharisoa, Creep behaviour of  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  alloys, In print, J.Mat.Sci., 1992
34. K.R.Badache, Doctorat ès- Sciences Physiques, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay ( 1989 )
35. R.L.Tsai and R.Raj, Acta Met., **30**, 1982, 1043 - 58
36. A.G.Evans and A.Rana, Acta Met., **28**, 1980, 129 - 40

## BIBLIOGRAPHIE

1. F.F.Lange, Silicon nitride polyphase systems, *Inter.Metals Reviews*, 1980, No1, 1-20
2. K.H.Jack and W.I.Wilson, *Nature Phys. Sci.*, 238, 1972, 28
3. Y.Oyama, *Jap.J.Appl.Phys.*, **11**, 1972, 760
4. S.C.Singhal, F.F.Lange, *J.Am.Ceram.Soc.*, **60**, 1971, 190
5. K.H.Jack, *Sialon and related Nitrogen Ceramics for Industrial applications*, Published by Ellis Horwood, Limited, Chichester, February 1982, I.B.S.N. 0-85312-388-8, pp. 271 - 91
6. J.E.Weston, P.L.Pratt, *J.Mat.Sci.*, **13**, 1978, 2137 - 46
7. K.H.Jack, *J.Mat.Sci.*, **11**, 1976, 1135 - 58
8. N.Hirosaki, A.Okada, M.Mitomo, *J.Mat.Sci.*, **25**, 1990, 1872 - 76
9. C.O'meara, G.L.Dunlop and R.Pompe, in *High Tech. Ceram.*, ed. by P.Vincezini, *Mat.Sci.Monograph*, 38A (Elsevier, Amsterdam, 1987, 265 - 70)
10. M.H.Lewis, G.R.Heath, S.M.Winder, R.J.Lumby, High temperature creep and fracture of  $\beta'$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic alloys, *Deformation of ceramic material II*, Ed.by R.E.Tressler and R.C.Bradt, Vol.18, 1984, 605 - 16
11. R.E.Leohman and D.J.Rowcliffe, *J.Am.Ceram.Soc.*, **63**, 1980, 144
12. D.Vincenzini, *Energy and Ceramics*, Elsevier (1980) 534
13. F.F.Lange, S.C.Singhal and R.C.Kuznick, *J.Am.Ceram.Soc.*, **60**, 1977, 249
14. C.Greskovich and S.Prochazka, *J.Am.Ceram.Soc.*, **64**, 1981, C-96
15. J.L.Gauckler, H.Hohnke and T.Y.Tien, *Am.Ceram.Bull.*, **57**, 1978, 828
16. A.Bonarroudj, P.Goursat and J.L.Besson, *J.Mat.Sci.*, **20**, 1985, 1150-59
17. G.E.Gazza, Influence of composition and process selection on densification of silicon nitride, *progress in Nitrogen Ceramics*, edited by Riley (1983), 273-82
18. M.H.Lewis, B.D.Powell, P.Drew, R.J.Lumby, B.North and A.J.Taylor, *J.Mat.Sci.*, **12**, 1977, 61-74
19. R.Kossowsky, *J.Mat.Sci.*, **8**, 1973, 1603
20. R.Kossowsky, *J.Am.Ceram.Soc.*, **56**, 1973, 531
21. A.G.Evans and J.V.Sharp, *J.Mat.Sci.*, **6**, 1971, 1292
22. F.F.Lange, D.R.Clarke, B.I.Davis, *J.Mat.Sci.*, **15**, 1980, 611 - 15
23. Van Der Biest, C.Weber, L.A.Gargnet, Role of oxidation in creep and high temperature, Failure of Silicon Nitride, in 3rd Intern.Symp. on Ceramic Materials and Components for Engines, Las Vegas, 27-30 November, 1988, Ed.by V.J.Tenery, pp. 729-38 (1988)
24. F.F.Lange, B.I.Davis and D.R.Clarke, *J.Mat.Sci.*, **15**, 1980, 601- 610
25. R.Raj and C.K.Chyung, *Acta Met.*, **29**, 1981, 161 - 63

Dans le domaine haute contrainte l'exposant proche de la valeur 2 semble en accord avec un mécanisme où le glissement, facilité par le ramollissement de la phase vitreuse intergranulaire lorsque la température s'élève, est accommodé par la formation de cavités dans cette seconde phase [ 35 ]. En effet, Todd et Xu [ 32 ] ont trouvé un exposant de 2 pour un nitrure de silicium fritté avec les mêmes ajouts que NSC-15/2, mais en plus grande quantité ( 6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et 2%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en poids ). Ils ont interprété ce résultat à l'aide du modèle du fluage cavitation établi par Evans et Rana [ 36 ] pour une microstructure caractérisée par des grains enrobés par un film vitreux continu. Dans ce modèle la germination des cavités est supposée localisée aux noeuds triples, tandis que leur croissance s'effectue le long des joints. Celle-ci est fortement influencée par la présence de la phase vitreuse et se produit par déformation visqueuse.

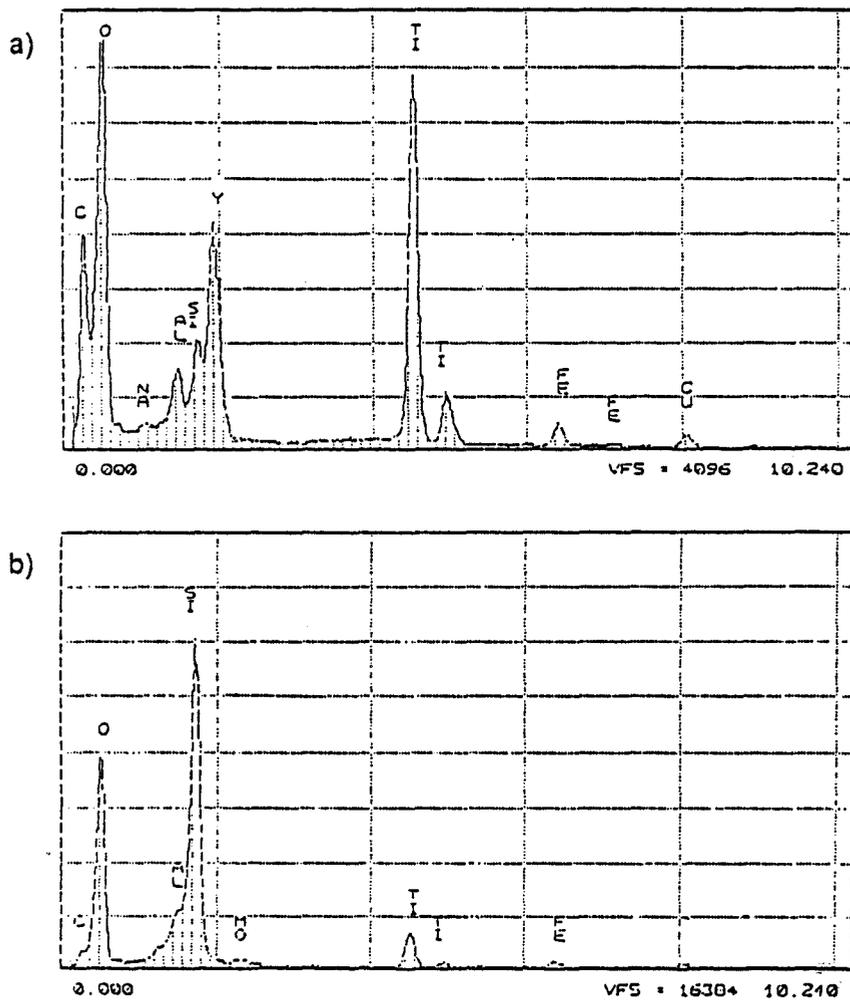
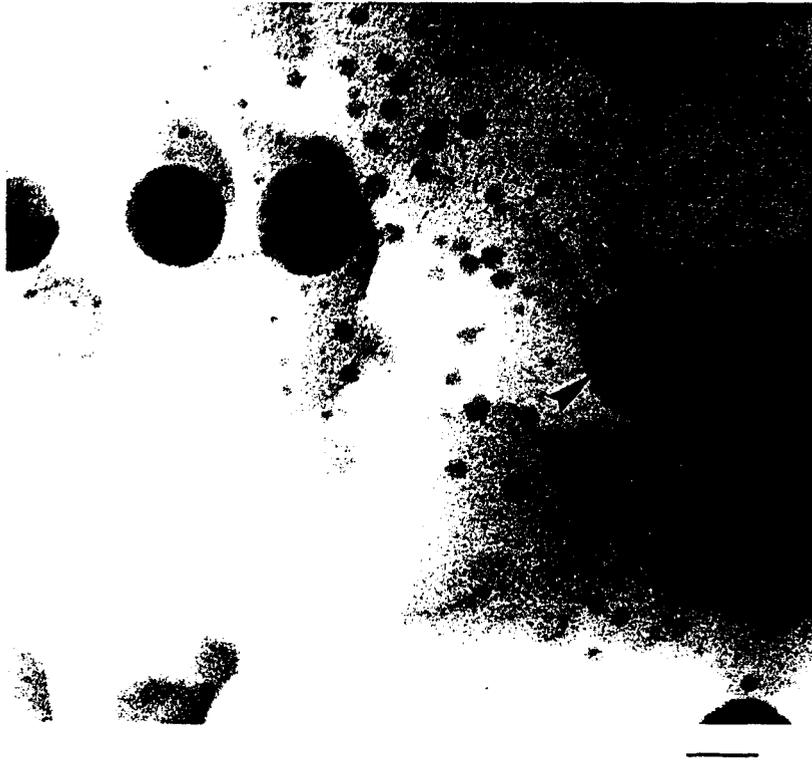


Figure 24 Spectres S.D.E. obtenus pour (a) les microprécipités amorphes sphériques, (b) le reste du verre. Echelle =  $0,1\mu\text{m}$

Les observations en M.E.T. montrent qu'une séparation des phases s'est produite dans le film vitreux de la couche d'oxyde ( Fig.23 ). En effet, le film présente des microprécipités amorphes sphériques de quelques centaines à quelques milliers d'Angstroms de diamètre. Les spectres de microanalyse obtenus par spectrométrie dispersive en énergie de rayons-X ( Fig.24a,b ) confirment les variations de composition au sein du film vitreux. Les précipités sont plus riches en Ti et de façon moindre en Y que le reste du verre, dont les éléments chimiques constitutifs sont Si, Al, Ti, Y et O. Ce phénomène d'immiscibilité dans le verre constitutif de la couche oxydée est très comparable à celui utilisé dans la préparation des émaux opaques qui sont des systèmes vitreux où la démixtion est provoquée par le rutile  $\text{TiO}_2$  [ 26 ]. Les micrographies électroniques de la figure sont très comparables à celles obtenues dans des verres du système  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO}$  (2% en poids) après une succession de traitements thermiques [27]. Elles sont caractéristiques d'un verre démixé par germination et croissance et l'observation est sans doute faite ici dans le stade du mûrissement d'Ostwald au cours duquel les plus grosses particules croissent aux dépens des plus petites qui ont tendance à se redissoudre dans la matrice vitreuse.

## VII DISCUSSION

Les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , bien que se déformant plus vite que la matrice, conservent un bon comportement en fluage à  $1260^\circ\text{C}$ . En effet, sous 200 MPa ils ne présentent pas de stade tertiaire à cette température.

Leur résistance à l'oxydation, moins bonne que celle de la matrice, est fonction de la quantité de particules de TiN ajoutées. Celles-ci modifient fortement la morphologie et la nature de la couche oxydée et conduisent à une démixtion du film vitreux superficiel. Cependant, l'épaisseur de la couche affectée par l'oxydation, bien que double de celle de la matrice, demeure encore très faible ( de l'ordre de  $40\mu\text{m}$  ). Nous pouvons donc encore négliger l'effet de l'oxydation au cours des essais de fluage.

Le comportement rhéologique des composites à matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut être analysé à la lumière des modèles qui traitent la matrice comme un milieu homogène continu et les dispersoïdes comme des secondes phases ayant essentiellement une résistance mécanique en fluage différente de celle de la matrice [ 28 ].

Dans le domaine basse contrainte (  $\sigma \leq 200 \text{ MPa}$  ), le même exposant de contrainte  $n = 1$ , correspondant à un mécanisme diffusionnel, est obtenu pour le fluage quasi -stationnaire de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Par ailleurs, les énergies d'activation mesurées pour la matrice et les composites sont assez voisins :

$$633\text{kJ/mole} \leq Q \leq 685\text{kJ/mole}$$

Du point de vue du processus microscopique élémentaire, le même mécanisme de déformation semble donc dominer le fluage quasi-stationnaire de la matrice et des composites.

Cependant, l'incorporation des particules de renfort de TiN dans la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se traduit par une augmentation de la vitesse de fluage des composites, contrairement à l'amélioration de la résistance mécanique prévue par les modèles continus [ 28 ]. Une telle diminution de la résistance au fluage de composites à matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  a également été observée dans le cas d'une addition de renforts particuliers de SiC [ 7 ]. Le désaccord entre les résultats expérimentaux concernant le fluage des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , et les modèles applicables à des milieux continus exempts de joints de grains, peut se comprendre à partir de l'examen de la microstructure des composites déformés.

Nous avons montré au chapitre précédant que la vitesse de fluage de la matrice est déterminée principalement par le glissement aux joints de grains accommodé par dissolution - diffusion - précipitation. Lorsque des particules de TiN sont ajoutées, on observe des cavités étroites qui se développent à l'interface matrice/particule dès le stade de fluage stationnaire. Cela indique que l'accommodation plastique du glissement interfacial n'est pas suffisamment efficace pour maintenir durablement l'intégrité du composite.

Dans le cas du fluage en compression, les cavités se forment et se développent préférentiellement à partir des interfaces ( joints de grains, joints de phases ) parallèles à l'axe de compression c.a.d. celles qui supportent des contraintes de traction. Ici, les propriétés du composite qui conduisent au renforcement de sa ténacité à l'ambiante, peuvent devenir nuisibles en fluage. Dans un tel matériau composite, élaboré par frittage vers  $1700^\circ\text{C}$ , comportant deux phases de coefficient de dilatation thermique et de module élastique différents, apparaissent inévitablement au cours de refroidissement des contraintes internes. Ici, le coefficient de dilatation thermique de TiN est de l'ordre de  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [ 29 ], tandis que celui de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est de l'ordre de  $3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [ 30 ]. Cet important différentiel de dilatation thermique conduit dans le cas de particules sphériques, à un champ de contrainte particulier au voisinage des particules : au voisinage de l'interface matrice/particule la matrice est soumise à une contrainte radiale de traction et à une contrainte tangentielle de compression ( Fig.25 ). Les interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  parallèles à l'axe de compression sont donc des sites privilégiés pour la nucléation des cavités et la propagation des microfissures.

Dans ces conditions, la vitesse de fluage stationnaire du composite sous la contrainte appliquée  $\sigma$  peut être analysée en termes de superposition de deux contributions de base:

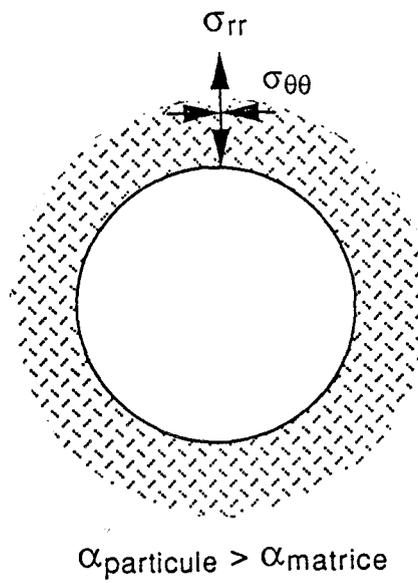


Figure 25 Présentation schématique du champ de contrainte au voisinage de l'interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

(i)  $\dot{\epsilon}_m = B \sigma$ , concernant l'accommodation diffusionnelle du fluage au niveau des joints de grains de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [ 31, 32 ]

(ii)  $\dot{\epsilon}_c = C \sigma^n$ , concernant l'accommodation cavitationnelle du fluage au niveau des interfaces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN [ 33]

La facilité de formation des cavités le long des interfaces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN, ainsi que celle de leur extension suivant l'axe de compression ont été montrées dans les figures 15 - 17. L'addition d'une importante fraction volumique de particules les plus fines doit introduire de nombreuses facettes Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN le long desquelles les cavités peuvent se développer, affectant ainsi à la fois la vitesse de fluage et la ductilité du composite. La variation observée de la vitesse de fluage du composite en fonction du rapport  $\phi/d$  peut donc être exprimée à l'aide de la fraction surfacique S des interfaces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN le long desquelles l'accommodation cavitationnelle du fluage a lieu. Cette fraction surfacique est reliée au rapport  $\phi/d$  par la relation :

$$S = (\phi/d)\delta \quad (4 - 2)$$

$$\delta = \{(\phi/d) + (1-\phi)/d_{SN}\}^{-1},$$

:  $d_{SN}$  est la taille de grain de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( voir Annexe 3, A.3 ).

Donc, la vitesse de fluage stationnaire du composite peut s'exprimer en première approximation comme la somme pondérée des deux contributions

$$\dot{\epsilon}_s = (1-S)\dot{\epsilon}_m + S\dot{\epsilon}_c \quad (4 - 3)$$

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_m \left\{ 1 + S \left[ \frac{C}{B} \sigma^{n-1} - 1 \right] \right\} \quad (4 - 4)$$

Le paramètre  $\delta$  étant sensiblement constant ici, la vitesse de fluage peut s'écrire :

$$\dot{\epsilon}_s = \dot{\epsilon}_m \left\{ 1 + \frac{\phi}{d} \left[ \frac{C}{B} \sigma^{n-1} - 1 \right] \delta \right\} \quad (4 - 5)$$

Pour des essais à contrainte constante et à température constante on retrouve la forme de la loi empirique ( 4 - 1 ) mise en avant précédemment :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_m [1 + \alpha(\phi/d)]$$

Ce mécanisme de déformation correspond au cas où les particules de TiN restent bien dispersées et isolées au sein de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

L'étude de la conductivité électrique des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  a montré que le seuil de percolation pour la conduction a lieu pour une fraction massique de particules d'environ 40 à 45% ( soit de l'ordre de 30% en fraction volumique ) [ 2 ]. Si la fraction volumique dépasse le seuil de percolation, la probabilité de former des agglomérats tridimensionnels de particules de TiN augmente rapidement. Il en résulte de plus grandes tailles apparentes de particules de TiN, introduisant de grandes facettes le long desquelles des fissures de taille critique peuvent se développer, affectant fortement les propriétés mécaniques. Dans ce dernier cas, on peut penser que le fluage des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  doit se produire par un mécanisme de développement de fissures, semblable à celui observé dans les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  avec une grande taille de particules de SiC ( $>13\mu\text{m}$ ) [ 7 ], et donc très différent de celui de la matrice.

## Bibliographie

1. E.Kamijo, M.Honda, M.Higuchi, H.Takeuchi and T.Tanimura, Sumitomo Elec. Tech. Rev., 1985, 183
2. C.Martin, B.Cales, P.Vivier and P.Mathieu, Mater.Sci.Eng., **A109**, 1989, 351-56
3. A.Bellosi, A.Fiegna and G.N.Babini, Euro-Ceramics, **Vol.3**, Elsevier Science Publishers LTD (1989), 389-93
4. N.F.Petrofes and A.M.Gadalla, Am.Ceram.Soc.Bull., **67 (6)**, 1988, 1048-52
5. R.F.Firestone, in the Science of Ceram. and Machining and Surface Finishing II, Edited by B.J.Hockey and R.W.Rice, N°562 (1979) 261-81
6. N.F.Petrofes and A.M.Gadalla, Advanced Manufacturing Processes, **3 [1]**, 1988, 127-55
7. J.M.Birch and B.Wilshire, J.Mat.Sci., **13**,1978, 2627
8. M.Tanari, I.Kondo, K.Keno and Y.Toihana, J.Ceram.Soc.Jpn, **12**, 1986, 1231
9. M.A.Kuzenkova, P.S.Kislyi, Poroshkovaya Metalurgiya, **Z[98]**, 1971, 52
10. J.Hojo, O.Iwamoto, Y.Maruyama, A.Kato, J.Less-Common Met., **53**, 1977, 265
11. T.Yamada, M.Shimada, M.Koizumi, Am.Ceram.Soc.Bull., **59[6]**, 1980, 611 - 616
12. E.Kapoprt, C.Brodhag, F.Thevenot, Rev.Chim.Minér., **22[4]**, 1985, 456
13. T.Yamada, M.Shimada, M.Koizumi, Y.Kyokaishi, Am.Ceram.Bull., **89[11]**, 1981, 621
14. E.Rapoport, C.Broadhag, F.Thevenot, Rev.Chim.Miner., **22 (4)**, 1985, 456
15. P.T.B.Shaffer, Plenum Press Handbooks of High Temp. Mater., Mat.Index, Plenum Press, New York, 1, 1964, 292
16. ASM International, Eng. Mater. Handbook, Vol.4, Ceramic and Glasses, 1991, 30
17. MCIC Report, Metals and Ceramics Inf. Center, Battelle, Columbus, 1, 1979, 5.3.4.1/9
18. J.Hojo, O.Iwamoto, Y.Maruyama, A.Kato, J.Less.-Common Met., **53**, 1977, 265
19. J.Desmaison, P.Lefort, M.Billy, Oxid. Met., **13**, 1979, 505
20. S.T.Buljan and J.G.Baldoni, Mat.Sci.Forum, **Vol.47**, 1989, 249 - 266
21. R.W.Rice, Ceram.Eng.Sci.Proc., **2**, 1981, 661
22. N.L.Parr, G.F.Martin and Z.R.May, In special ceramics, Vol.1, Br. Ceram. Res. Assoc., Stoke-on-Trent (1960), 102
23. N.L.Parr and G.F.Martin, Idem, p.76
24. K.R.Badache, Doctorat és-Sciences Physiques, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 1989
25. M.Patel, F.L.Riley and B.Cales, in Conf. on Nitrides, Saint-Etienne 11-12 oct., (1990) 17

26. J.Zarzycki, Les verres et l'état vitreux, Masson, 1982, 128
27. Idem, 154
28. K.Ch.Yoou and I.W.Chen, J.Amer.Ceram.Soc., **73** (6), 1990, 1555 - 65
29. L.E.Toth, Refract.Mater., **Vol.17**, Transition metal carbides and nitrides, Acad.Press, New-York (1971)
30. G.Ziegler, J.Heinrich and G.Wotting, J.Mat.Sci., **22**, 1987, 3041
31. N.S.Rakotoharisoa, Thèse de doctorat, U.S.T.L.F.A., Villeneuve d'Ascq (1988)
32. J.Crampon, R.Duclos, N.Rakotoharisoa, Y.Bigay, B.Cales, J.P.Torre, In Science of Ceramics 14, Stoke-on-Trent (1988), 575-80
33. A.G.Evans and A.Rana, J.Mat.Sci., **28**, 1980, 129

**CHAPITRE V**

**FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU COMPOSITE  
SI<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TIC PRESSE A CHAUD**



## I. INTRODUCTION

Comme nous l'avons vu, l'utilisation des particules réfractaires et conductrices a pour but d'améliorer non seulement la ténacité du nitrure de silicium, mais aussi sa conductivité électrique [1-3].

Combinant la stabilité thermique et les bonnes propriétés mécaniques du nitrure de silicium avec la dureté élevée du carbure de titane, les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  ont été développés en vue d'améliorer leur résistance à l'abrasion [4-7]. Ils sont utilisés avec succès comme matériaux de revêtement ou comme outil de coupe, par exemple dans l'usinage de la fonte grise [6, 8]. En général, les applications thermomécaniques ont orienté les travaux de recherche vers l'étude mécanique de la ténacité à l'ambiante et à haute température [1, 3, 9, 10].

Du point de vue électrique, l'introduction de particules de TiC contribue à une augmentation de la conductivité électrique de ces composites de façon plus marquée que dans le cas des particules de TiN.

La microstructure du nitrure de silicium est fortement influencée par les interactions physico-chimiques des divers constituants durant le frittage. Dans le cas des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , les particules conductrices peuvent réagir chimiquement avec la matrice et influencer l'évolution de sa microstructure, donnant ainsi des constituants interfaciaux complexes et modifiant éventuellement la composition de la phase vitreuse intergranulaire. Il est évident que ces modifications doivent influencer les propriétés électriques des composites, ainsi que leurs caractéristiques mécaniques en fluage.

Ce chapitre consacré à l'étude des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , aborde donc les problèmes concernant l'influence des particules de TiC "chimiquement" et "mécaniquement" actives sur la microstructure, ainsi que sur la tenue au fluage.

## II. LE CARBURE DE TITANE

Le carbure de titane (TiC) a une dureté et un point de fusion très élevés. Ces caractéristiques en font un excellent candidat comme matériau de renfort dans la mise au point des composites à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> pour des applications de type outils de coupe et pièces d'usure.

### II-1 Caractéristiques principales du carbure de titane

Outre son caractère réfractaire, le carbure de titane, comme les carbures de métaux de transition, présente des propriétés comparables aux métaux : aspect métallique, conductivité électrique.

La composition du carbure de titane peut être représenté par la formule chimique non stoechiométrique de la forme TiC<sub>x</sub> ( x = 0,5 à 0,97 ) sans modification de sa structure cristalline. Celle - ci, de type NaCl, est isomorphe à celle de TiN<sub>x</sub>.

Les principales caractéristiques du TiC sont :

- Densité : 4,9gr/cm<sup>3</sup> [ 11 ]
- Point de fusion très élevé : > 3100°C [ 12 ],
- Dureté très élevée : Vickers 3200 [ 12 ],
- Coefficient de dilatation thermique : 7,4 - 8,6 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> [ 11 ],
- Conductivité électrique moins élevée que celle de nitrure de titane (TiN) [ 13 ],
- Stabilité thermique plus grande que celle de TiN [ 14 ].

### II-2 Influence du TiC sur la conductivité électrique du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> /TiC

Pour une incorporation de particules conductrices de tailles comparables, les composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC présentent, au seuil de percolation, une conductivité électrique supérieure à celle des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN. Ceci semble être lié à la décomposition thermique des particules de TiC, pendant le frittage sous atmosphère d'azote, et à une possibilité de diffusion plus uniforme et plus rapide de l'espèce Ti dans toute la matrice [15].

Des réactions chimiques entre la seconde phase TiC et la matrice, pouvant donner des constituants interfaciaux complexes, sont aussi parfois invoquées pour expliquer ces différences de conductivité électrique [ 16 ].

### II-3 Déformation plastique à haute température du TiC

Au voisinage de  $800^\circ\text{C}$ , les polycristaux de TiC présentent une transition fragile - ductile et se déforment plastiquement en compression uniaxiale [ 17 ]. La limite d'élasticité, activée thermiquement, chute de 2 ordres de grandeur suivant une allure exponentielle, de la température ambiante à la température athermique ( $1600^\circ\text{C}$ ) [ 18 ]. Bien qu'à l'ambiante l'analyse des essais de microindentation suggère que le glissement des dislocations s'effectue selon le système  $\{ 110 \} < 110 >$ , à hautes températures le système de glissement actif devient  $\{ 111 \} < 110 >$  [ 19 ].

Selon la température, trois mécanismes pouvant contrôler le mouvement des dislocations ont été proposés pour rendre compte de la plasticité du TiC :

- (i) le franchissement thermiquement activé des vallées de Peirls ( $<1200^\circ\text{C}$ ) [ 20, 21 ],
- (ii) la diffusion du Carbone ( entre  $1200$  et  $1400^\circ\text{C}$  ) [ 17, 22 ],
- (iii) la diffusion du Titane ( $>1500^\circ\text{C}$ ) [ 23 ].

### III. CARACTERISTIQUES DU COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ PRESSE A CHAUD

Le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , contenant 40% en poids de particules de TiC et élaboré avec des ajouts de  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{AL}_2\text{O}_3$ , a été préparé par C.T.Desmarquest.

Dans le cas des particules de TiC des difficultés se présentent, dues à leur décomposition dans les conditions de frittage naturel utilisées ( haute température, atmosphère d'azote, présence d'une phase liquide de type oxynitruure ). De plus, il est difficile de fabriquer un matériau dense, lorsque le pourcentage de particules de TiC est supérieur à 10% (en poids). Pour résoudre ces problèmes la fabrication du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  s'est faite par pressage uniaxial à chaud. La force motrice du frittage augmente et la densification du matériau se fait aux températures plus basses et dans un temps plus limité.

Une densité finale supérieure à 99% de la densité théorique a été obtenue dans ces conditions pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ .

## III-1 Dénomination du matériau étudié

Index de l'échantillon	Méthode de mise en forme	Ajouts de frittage:%poids	TiC (% en poids)	TiC (% en volume)
NSTC-36/2	Pressage:HPSN	2,5:Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,5:Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40:TiC	30:TiC

Notons que la taille des poudres de départ de TiC est 2,5 $\mu\text{m}$ .

## III-2 Analyse des phases par diffraction de rayons -X

Les identifications des phases cristallines par diffraction de rayons-X ont montré que le matériau brut de frittage contient du  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$  et du TiC ( Annexe 2, Fig.A.2.5 ). La sensibilité limitée du diffractomètre utilisé n'a pas permis de détecter les traces de phases mineures.

IV. ETUDE DU FLUAGE EN COMPRESSION DU COMPOSITE  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ 

## IV-1 Présentation de courbes de fluage

La Figure 1 présente les courbes de fluage du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200 MPa en compression. On observe que la déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  est caractérisée par un stade de fluage qui demeure stationnaire tout au long de la durée de l'essai limitée à 200 heures. La déformation maximale atteinte dans ces conditions est de l'ordre de 15%.

## IV-2 L'exposant de contrainte n

Les valeurs de l'exposant de contrainte déterminées à partir des sauts de contrainte à 1300 et 1340°C sont résumées dans le tableau 1.

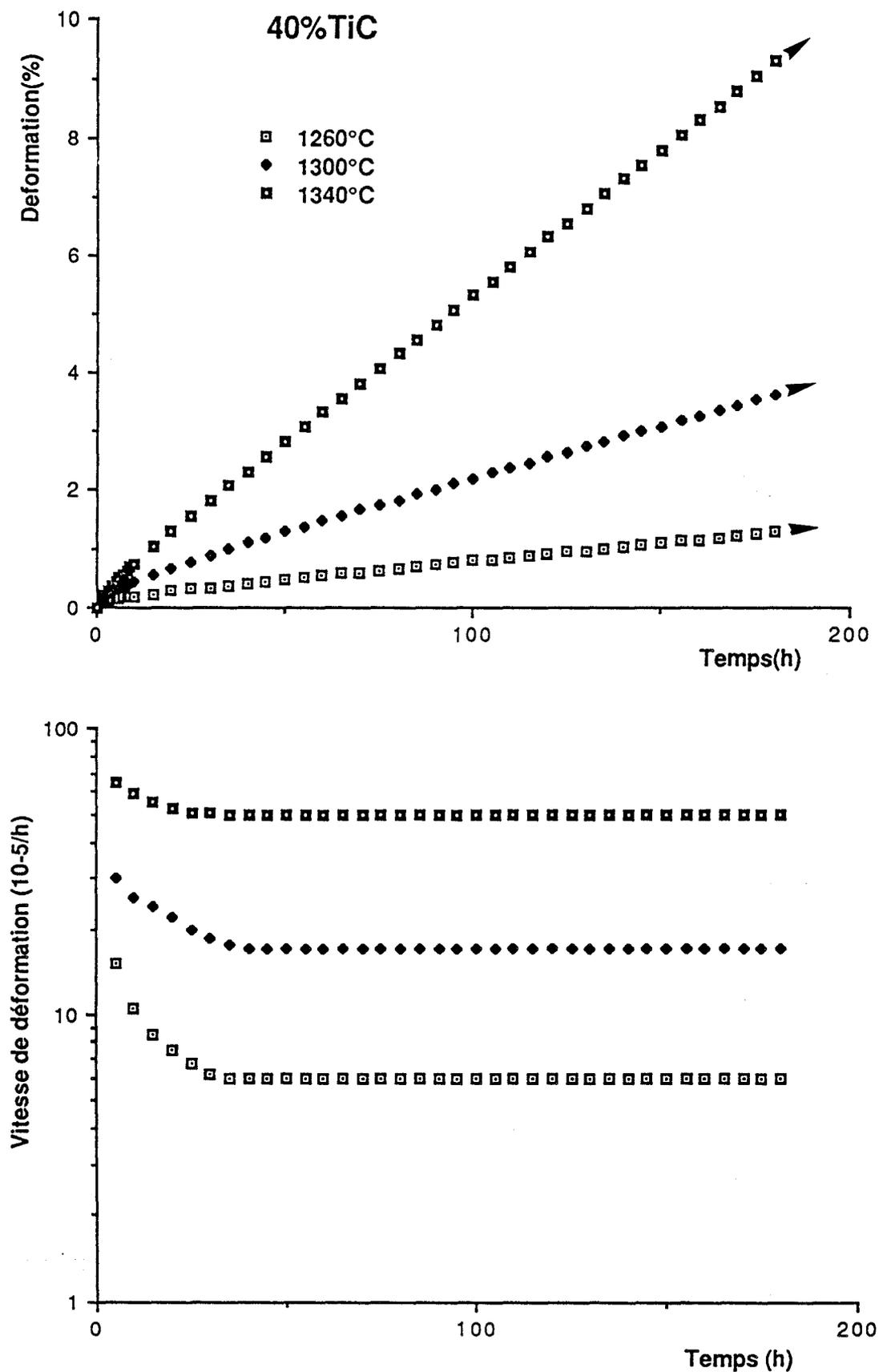


Figure 1 Courbes de fluage en compression du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200MPa

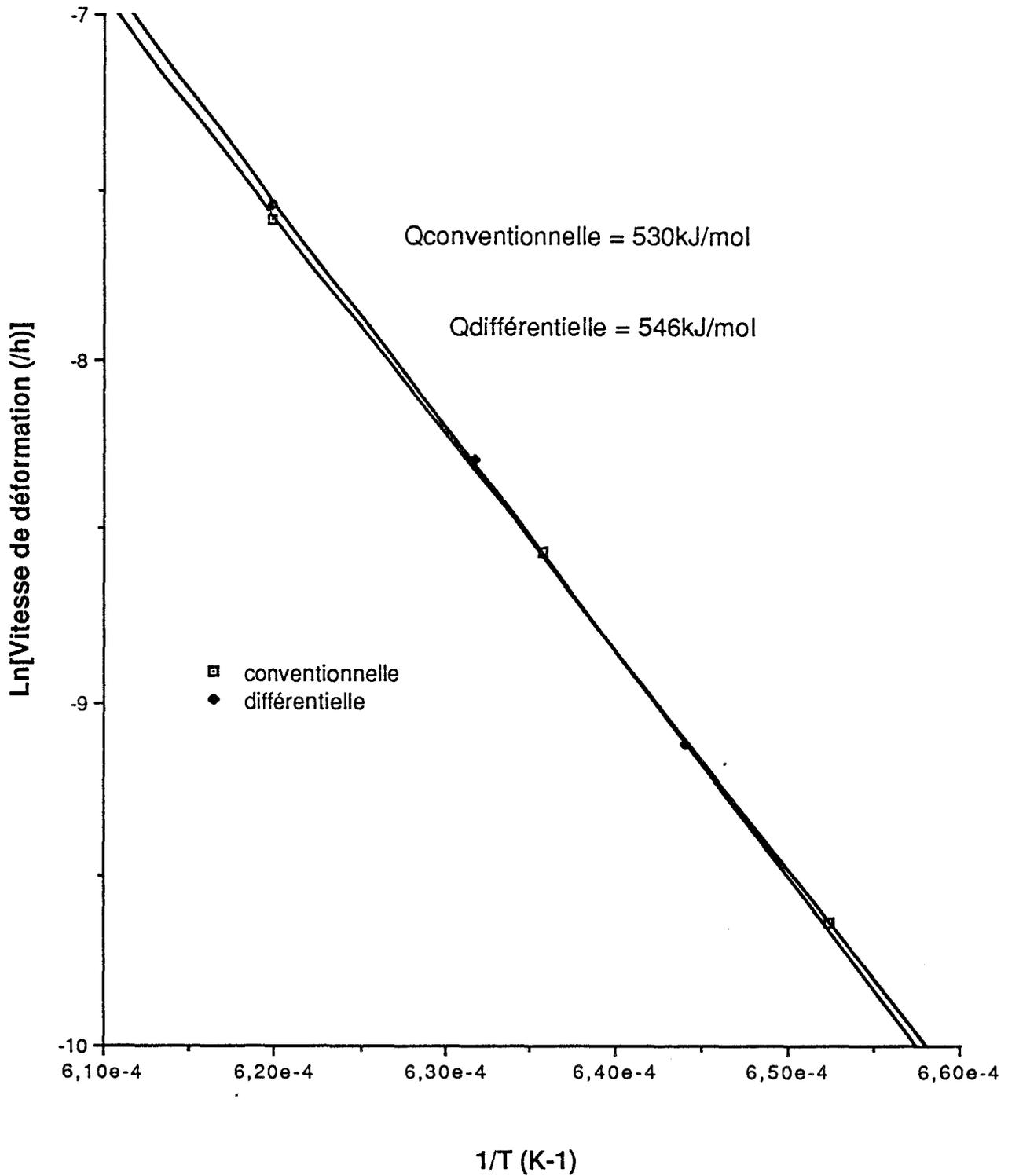


Figure 2 Diagramme d'Arrhenius  $\dot{\epsilon} - 1/T$  pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  sous une contrainte de 200MPa

Tableau 1 Détermination de l'exposant de contrainte  $n$ 

TiC (% en poids)	$\sigma$ (MPa) T(°C)	150 -> 200	200 -> 250	250 -> 300
40 : TiC	1300	1	1	1
	1340	1	1	1

On observe un exposant de contrainte  $n = 1$  même à forte contrainte. Cela suggère que le fluage du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC est dominé par le fluage diffusionnel dans tout le domaine de température et de contrainte étudié.

#### IV-3 L'énergie d'activation

La Figure 2 présente les droites d'Arrhenius à partir desquelles  $Q$  a été déterminée par les deux méthodes habituelles:

(i) conventionnelle

(ii) différentielle, par des sauts de température 1280 -> 1310 -> 1340°C sous une contrainte de 200 MPa.

Les valeurs de l'énergie d'activation  $Q$  ainsi obtenues sont :

$$Q_{\text{con.}} = 530 \text{ kJ/mole}$$

$$Q_{\text{diff.}} = 546 \text{ kJ/mole}$$

## V. OBSERVATIONS MICROSTRUCTURALES

### V-1 Microscopie électronique en transmission ( MET )

La microstructure du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC pressé à chaud est nettement différente de celle de la matrice seule et de celle du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN. Ainsi, ce matériau présente-t-il une diminution de la taille des grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ( Fig.3 ). Les interfaces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC ne sont pas nettement discernables ( Fig.4 ), et l'observation révèle la présence de produits de réaction autour de particules de TiC ( Fig.5, 6 ), ainsi que celle de petites poches vitreuses ( Fig.7 ). Les produits de réaction sont identifiés comme étant des cristaux de SiC et de TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> formés à haute température sous charge suivant la réaction :



Figure 3 Image en M.E.T. de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ .  
Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

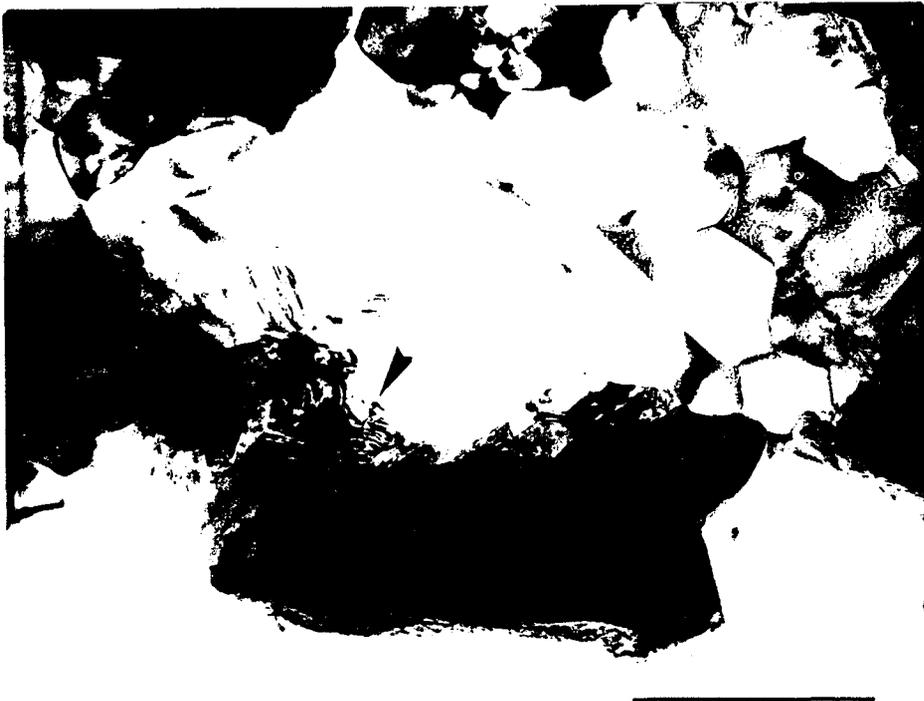


Figure 4 Image en M.E.T. des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 5 Micrographie en M.E.T. montrant la distribution des produits de réaction près d'une interface  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . Echelle =  $0,2\mu\text{m}$

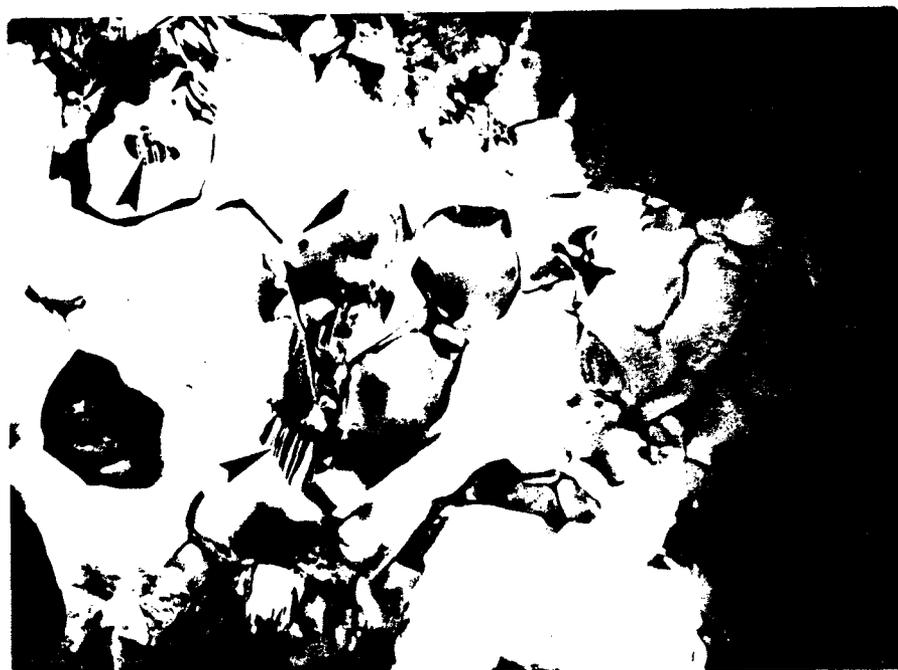


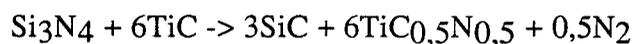
Figure 6 Micrographie en M.E.T. montrant des cristaux de  $\text{SiC}$  dans la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 7 Micrographie en M.E.T. du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  montrant de petites poches vitreuses. Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 8 Image en M.E.T. du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  montrant un microprécipité de  $\text{SiC}$  de l'ordre de  $0,05\mu\text{m}$ , noyé dans le grain de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Echelle =  $0,1\mu\text{m}$



Ces nouveaux constituants sont généralement disposés à proximité des interfaces Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC. Les grains de SiC, au voisinage des particules de TiC, sont de diverses formes et tailles ( de 0,1µm à 0,2µm ) et se distinguent des grains de la matrice Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> par une forte densité de macles. Par ailleurs, on trouve aussi des grains de SiC sous forme de microinclusions de l'ordre de 0,05µm à l'intérieur des grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (Fig.8). Les grains de TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub> sont plus gros et généralement juxtaposés aux grains de TiC.

Contrairement aux observations dans les composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN déformés, on n'observe ici aucune cavité ou microfissure jusqu'à 15% de déformation ( Fig.9 ). Le matériau déformé est caractérisé par de nombreux contrastes viscoélastiques le long des joints de grains ( Fig.10 ).

Finalement, le composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC déformé montre une activité importante des dislocations dans les grains de TiC ( Fig.11 ).

## V-2 Microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X

La microanalyse par dispersion en énergie de rayons-X permet d'identifier qualitativement les produits de réaction et les modifications de la microstructure, et particulièrement de la phase vitreuse intergranulaire. Ainsi, les spectres de microanalyse des grains de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> témoignent de la formation d'un sialon-β, comme dans le cas de la matrice et des composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN. Une petite quantité de Titane est aussi présente dans la maille de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> et dans la phase vitreuse ( Fig.12a,b ).

Cependant, les spectres de la phase vitreuse montrent une modification de sa composition. Cette modification de la phase vitreuse du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC est caractérisée par une concentration quasi-nul en Aluminium ( Fig.12b ).

En fin, la figure13a,b présente les spectres obtenus respectivement dans les grains de SiC et de TiC<sub>0,5</sub>N<sub>0,5</sub>.

## VI. OXYDATION DU COMPOSITE Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC

Le spectre de diffraction par rayons-X ( Annexe 2 , Fig.A.2.6 ) montre que les phases cristallines de la couche d'oxyde sont qualitativement les mêmes que celles obtenues pour les composites Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN.

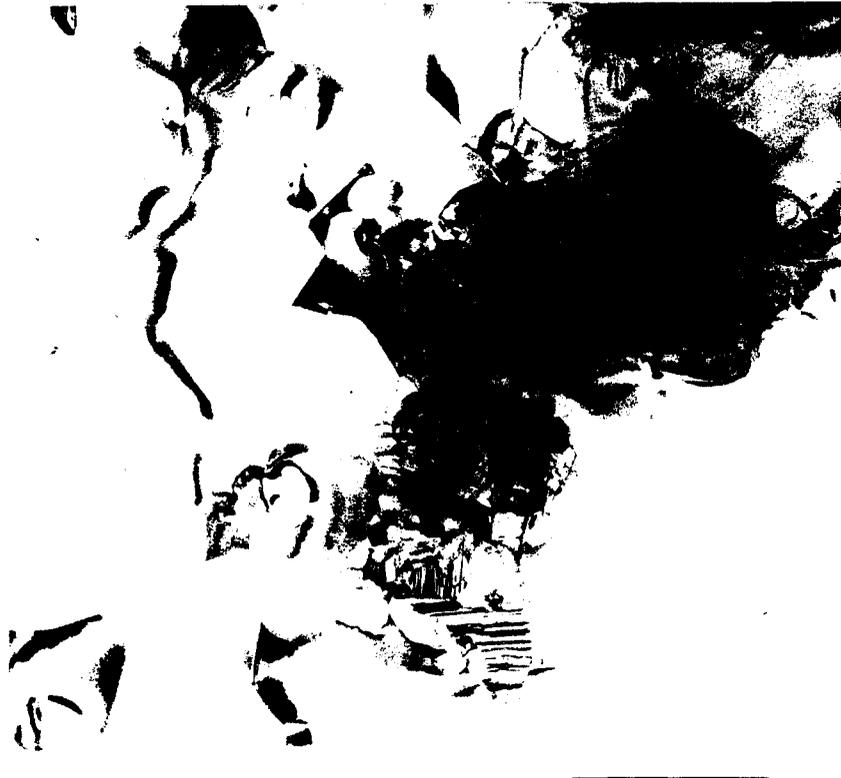


Figure 9 Micrographie en M.E.T. du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  déformé jusqu'à 15% montrant absence de cavités. Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

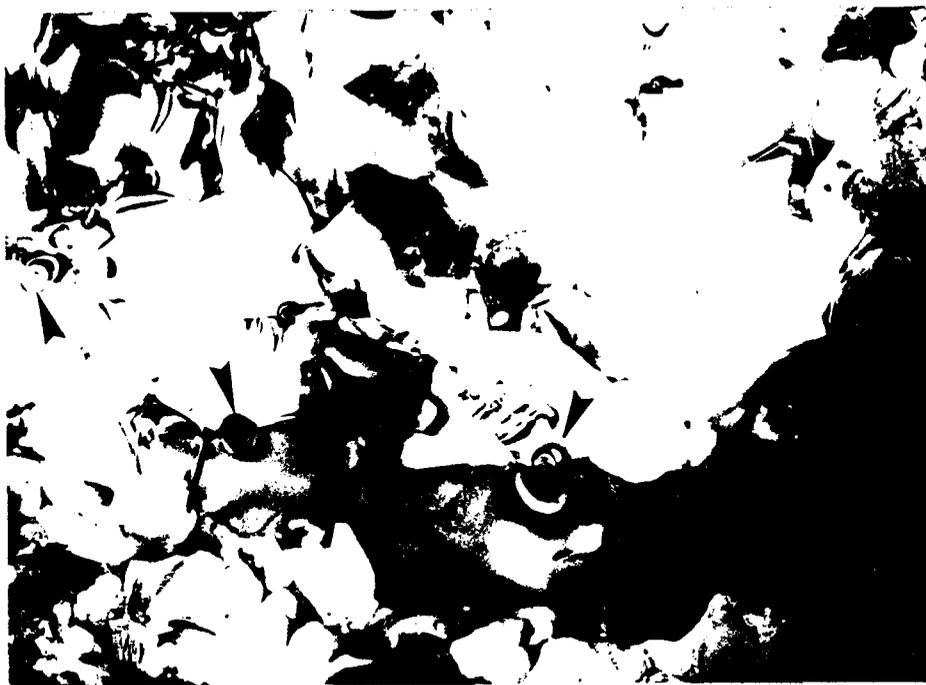


Figure 10 Micrographie en M.E.T. montrant des contrastes viscoélastiques dans le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  déformé à  $1340^\circ\text{C}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 11 Image en M.E.T. d'un grain de  $\text{TiC}$  déformé à  $1340^\circ\text{C}$  montrant une activité importante des dislocations. Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

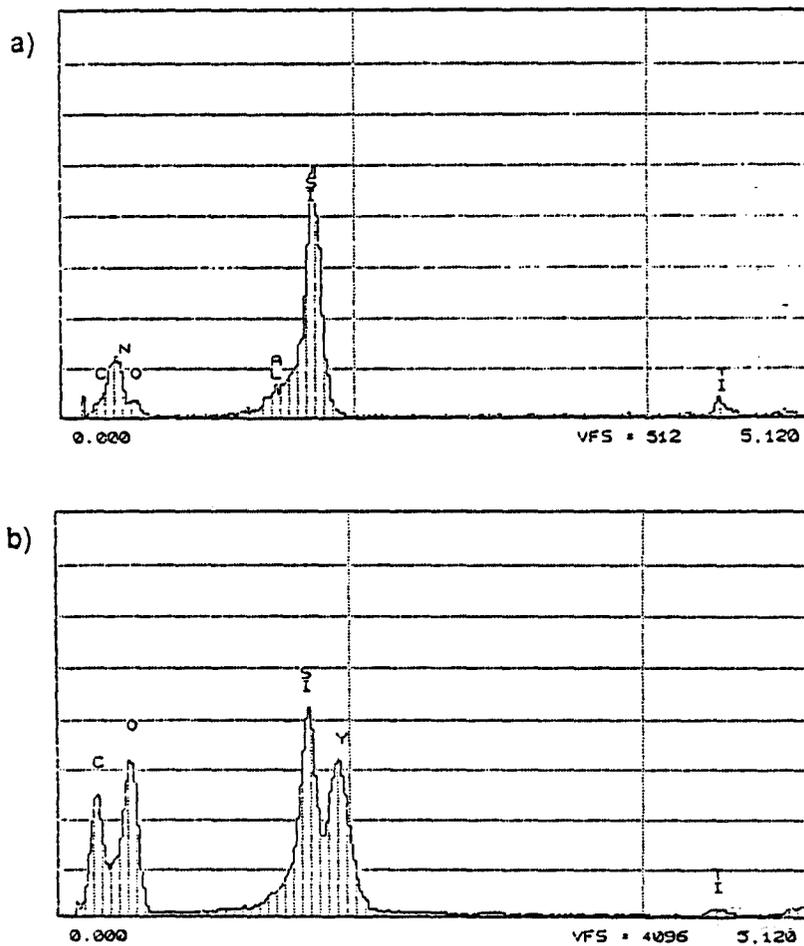


Figure 12 Microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie de rayons-X faite sur le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  montrant (a) spectre caractéristique des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , (b) spectre caractéristique de la phase vitreuse.

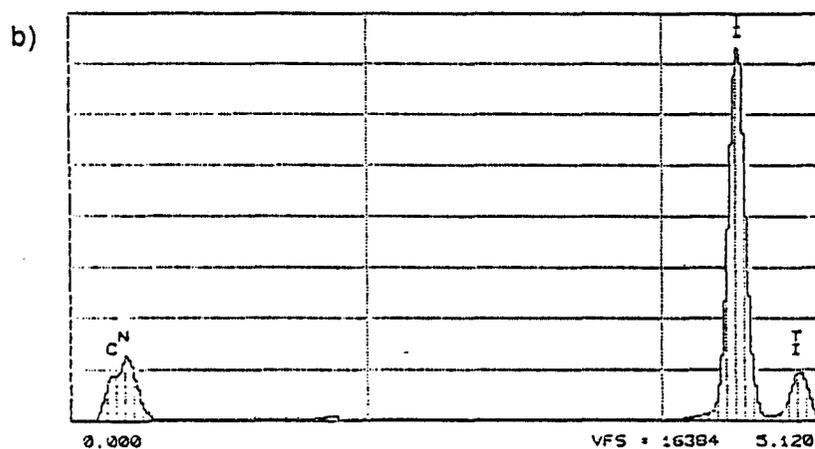
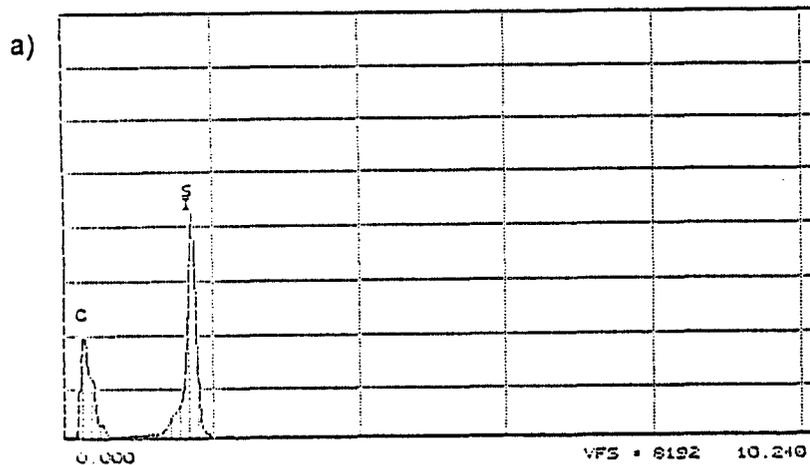


Figure 13 Spectres S.D.E. obtenus sur les cristaux de (a)  $\text{SiC}$ , (b)  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ .

En MEB, la couche d'oxyde a la même morphologie que celle des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , composée par des cristaux de  $\text{TiO}_2$  entourés par une couche vitreuse (Fig.14). L'examen en microscopie électronique ( Fig.15 ) et les microanalyses par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X révèlent la même démixtion de la phase vitreuse que celle mise en évidence dans le cas des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ .

## VII. DISCUSSION

Buljan et Zilberstein [ 3, 9 ] ont montré que l'addition de particules de  $\text{TiC}$  modifie la microstructure de la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du composite obtenu sous pressage à chaud. Cette modification se traduit en particulier par une diminution importante de la taille des grains, comme on l'observe dans notre étude. Ce phénomène a été également observé dans des composites à base de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  renforcé par des particules de  $\text{SiC}$  [ 24 ]. Cette influence du  $\text{SiC}$  sur le frittage naturel de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  peut avoir deux origines :

- (i) un blocage de la croissance des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par encombrement stérique,
- (ii) une modification chimique importante, durant le frittage, de la phase d'oxydes liquides qui entraînerait un ralentissement des mécanismes de dissolution - précipitation de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans la phase liquide.

Il semble, d'après les observations microstructurales et les microanalyses chimiques effectués sur ces composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ , que la première hypothèse ne soit pas valable [ 24 ].

Dans le cas de nos composites, l'hypothèse de la réduction de la taille de grain de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  due à un encombrement stérique par les particules de  $\text{TiC}$  semble également pouvoir être écartée. Cet effet ne peut expliquer pourquoi la taille moyenne des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est plus petite dans les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  que dans les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , dont les particules ajoutées sont de taille comparable.

Les spectres de microanalyse de la phase intergranulaire du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , nettement différents de ceux obtenus précédemment sur la matrice seule et sur les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , soutiennent la seconde hypothèse d'un ralentissement des mécanismes de dissolution - précipitation de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans la phase liquide. Les spectres caractéristiques de cette phase indiquent clairement la présence du Carbone comme élément chimique supplémentaire et un appauvrissement très notable en Aluminium. Cet appauvrissement en Aluminium de la phase intergranulaire n'a pu être expliqué à partir de ces seules microanalyses. Une des hypothèses pourrait être un plus grand taux de substitution du Silicium par une mise en solution de l'Aluminium dans les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sous l'effet de la pression hydrostatique.

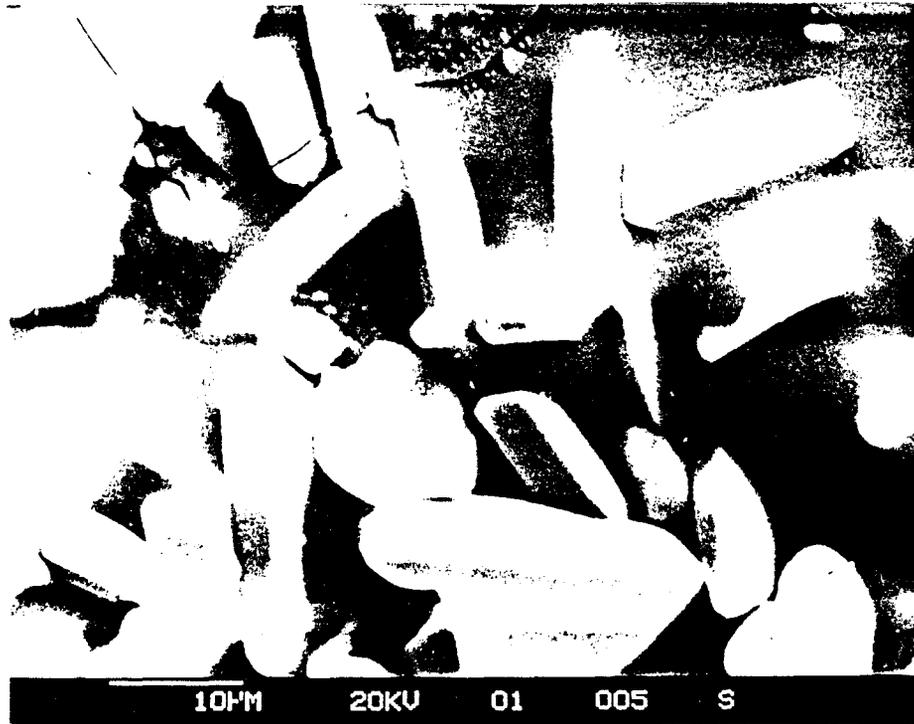


Figure 14 Image en M.E.B. montrant la morphologie de la couche oxydée pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$

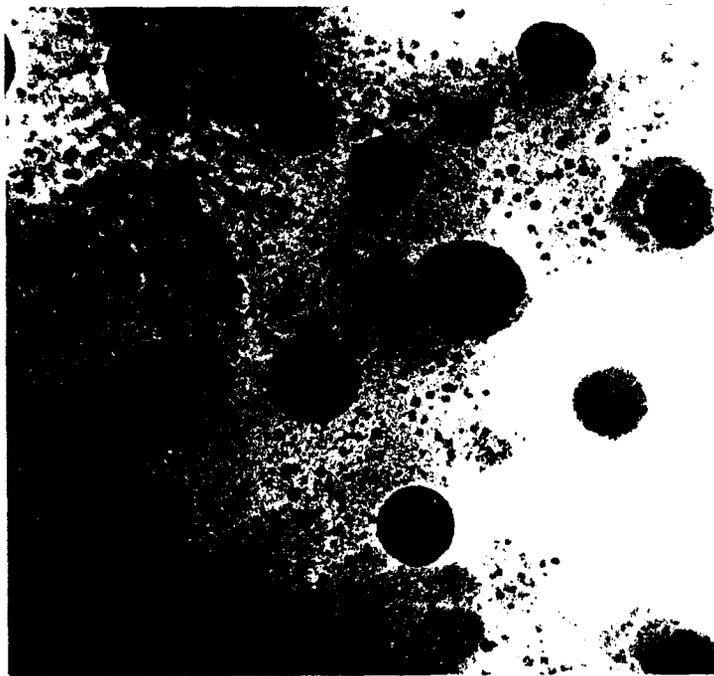


Figure 15 Image en M.E.T. montrant une séparation des phases dans le film vitreux de la couche d'oxyde pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

Dans les composites, comme dans la matrice pure, les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  se sont formés au cours du frittage en phase liquide par un mécanisme de dissolution - précipitation. Dans le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , les particules de  $\text{TiC}$ , "chimiquement actives", participent à ce mécanisme qui conduit alors à la précipitation de particules de  $\text{SiC}$  dans une quantité insuffisante pour altérer les propriétés mécaniques du composite. Ceci est prouvé par la présence de très petits grains de  $\text{SiC}$  parmi les grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , de même que la présence du Carbone et du Titane dans la phase intergranulaire. De même qu'il a été montré qu'une augmentation du rapport N/O relève la viscosité à haute température de la phase vitreuse intergranulaire et en améliore les propriétés mécaniques [25], il est établi que la dissolution du Carbone dans le réseau vitreux produit des oxycarbures vitreux dont la rigidité est supérieure à celles des oxynitrures vitreux [ 26 ]. Le changement de composition de la phase intergranulaire entraîne donc une augmentation de sa viscosité, rendant ainsi plus lente l'étape limitante du processus de dissolution -diffusion - précipitation du  $\text{Si}_3\text{N}_4$  au cours du frittage en présence de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Cette diffusion plus difficile des espèces à travers la phase liquide d'oxycarbonitride peut donc ralentir la croissance des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

Les modifications microstructurales dont on vient de discuter ont un retentissement sur le comportement en fluage du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  pressé à chaud. Dans la plage de température étudiée 1260 - 1340°C, l'augmentation de ductilité est significative, le fluage demeurant dans le stade stationnaire jusqu'à 15% de déformation sans amorce de fluage tertiaire. Nous savons que le rôle de la phase intergranulaire est déterminant en fluage du fait du ramollissement qu'elle subit lorsque la température s'élève. L'atténuation de la sensibilité du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  à l'endommagement par cavitation au sein de la phase vitreuse jusqu'à 1340°C, est en bon accord avec une augmentation de la viscosité de cette phase vitreuse, de structure et de composition modifiées.

On a montré au chapitre III que la déformation de la matrice de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  est déterminée par un glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion au sein de la phase vitreuse. L'absence de cavités et de microfissures au niveau des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  montre que le glissement interfacial est accommodé plastiquement sans difficulté. La raison en est sans doute double : d'une part, la composition varie de façon continue au niveau des interfaces ce qui réduit d'autant le différentiel de dilatation thermique et d'autre part, les particules de  $\text{TiC}$  sont "plastiquement actives", comme l'attestent les structures de dislocations observées en M.E.T. ( Fig.11 ). Ces observations sont conformes à la transition fragile - ductile du carbure de titane qui se produit au voisinage de 800°C [ 17 ].

L'addition des particules de TiC chimiquement et plastiquement actives influence l'énergie d'activation  $Q$  du fluage du composite. Sa valeur de 546kJ/mole est inférieure à celles de la matrice et des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . Elle est du même ordre de grandeur que celle déterminée après recuit dans un composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  élaboré avec le même type d'ajouts et dont la phase vitreuse résiduelle contient également du Carbone. Alors que cette valeur a été attribuée dans le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  à la réaction aux interfaces [24], il nous semble qu'ici la diffusion dans le film vitreux interfacial de grande viscosité, contrôle encore le fluage.

## BIBLIOGRAPHIE

1. S.T.Buljan and J.G.Baldoni, *Mat. Sc. Forum*, **47**, 1989, 249-66
2. S.T.Buljan, J.G.Baldoni and V.K.Sarin, In *Science of Hard Materials*, Adam Hilger Ltd, 1986, pp.427-38
3. S.T.Buljan and G.Zilberstein, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.* **78**, 1987, pp.273-81
4. S.T.Buljan and S.F.Wayne, *Adv.Ceram.Mat.*, 2 [4], 1987, 813
5. R.A.Page, C.R.Blanchard-Ardid and Wei W, *J.Mat.Sci.*, **23**, 1988,946-57
- 6.S.T.Buljan and V.K.Sarin, In *Proc.of Int.Conf. on Cutting Tool Materials*, ASM 1980, pp.335-47
7. Ch.R.Blanchard and R.A.Page, *J.Am.Ceram.Soc.*, 73 [11], 1990, 3442-52
- 8.S.T.Buljan and V.K.Sarin, *Proc.Int.School on Composite Materials*, Bombay, India,1984
9. G.Zilberstein and S.T.Buljan, In *Advances in Mat.Charact.II*, **Vol.19**, ed. R.L.Snyder, R.A.Condrate and P.F.Johnson, Plenum Press New York, 1985, pp.389-402
10. J.G.Baldoni, S.T.Buljan and V.K.Sarin, In *Science of Hard Materials*, Adam Hilger, 1986, pp.427-38
11. ASM International, *Eng. Mater. Handbook*, Vol.4, *Ceramic and Glasses*, 1991, 30
12. H.Endo, MUeki, H.Kubo, *J.Mat.Sci.*, **25**, 1990, 2503-506
13. M.Shimada, T.Suzuki and M.Koizumi, *J. Mat. Letters*, **Vol.1**, Nr.5-6, 1983, 175-77
14. H.Wiedemeir, M.Singh, *J. Mat. Sci.*, **26**, 1991, 2421 - 30
15. B.Cales, C.Martin, J.P.Torre, *Compte rendu de fin d'étude, Décision d'aide Nr.86 D0219*, 1988
16. A.Bellosi, A.Fiegna and G.N.Babini, *Euro-Ceram.*, **Vol.3**, Elsevier Science Publishers, 1989, 389 - 93
17. W.S.Williams, *L.Appl.Phys.*, **35**, 1964, 1329-38
18. W.S.Williams, *Mat. Sci. and Engin.*, A **105/106**, 1988, 1 - 10
19. G.Das, K.S.Mazdiyasn and H.A.Lipsitt, *J.Amer.Ceram.Soc.*, **65**, 1982, 104-10
20. W.S.Williams and R.D.Shaal, *J.Appl.Phys.*, **33** [3], 1962, 955-62
21. G.E.Hollox and R.E.Smallman, *J.Appl.Phys.*, **37** [2], 1966, 818-23
22. D.J.Rowliffe, *Ph.D.Thesis*, University of Cambridge, England, 1965
23. F.Keihn and R.Kebler, *J.Less-Common Met.*, **6** [6], 1964, 484 - 85
24. K.R.Badache, *Doctorat és-Sciences Physiques*, Université de Paris Sud, Centre d'Orsay, 1989
25. K.H.Jack, *Energy and Ceram.*, ed. by Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, 1980, 534
26. J.Homeny, G.G.Nelson, S.H.Risbud, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**[5], 1988, 386 -390



## CHAPITRE VI

### FLUAGE ET MICROSTRUCTURE DU COMPOSITE $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TIN}+\text{TIC})$ : COMPARAISON DES RESULTATS



## I. INTRODUCTION

Les chapitres précédents, consacrés à la caractérisation des propriétés mécaniques du nitrure de silicium dont la conductivité électrique est améliorée par l'incorporation de particules conductrices, ont montré les avantages et les inconvénients respectifs des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ .

Les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  présentent une bonne aptitude au frittage naturel, mais leur résistance à l'endommagement en fluage est assez limitée.

Le frittage des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  est beaucoup plus difficile que celui des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , et seul un pressage uniaxial permet d'atteindre des niveaux de densité élevés. En revanche, leurs propriétés mécaniques sont remarquables.

Il est donc naturel de tenter de tirer parti des avantages des particules de TiN et de TiC en développant des composites mixtes  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$ . Ces composites mixtes peuvent en effet présenter plusieurs propriétés de grand intérêt dont :

- (i) une grande résistance à l'abrasion,
- (ii) une conductivité électrique accrue et ajustable.

L'objet premier de ce chapitre est donc l'étude des propriétés mécaniques d'un composite mixte. Ensuite, en les comparant à celles de la matrice et des composites de base nous compléterons les discussions des chapitres précédents afin de préciser l'effet des particules sur les mécanismes de déformation mis en jeu.

## II. CARACTERISTIQUES DES MATERIAUX ETUDIES

Des composites mixtes renforcés à la fois par des particules de TiN et de TiC ont été frittés par C.T.Desmarquest, avec des ajouts  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  identiques à ceux des matériaux précédents.

### II-1 Influence des particules de TiN et de TiC sur la conductivité électrique des composites $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$

Le frittage des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  est d'autant plus difficile que le rapport TiC/TiN augmente. En revanche, l'introduction complémentaire de TiC contribue à une augmentation sensible de la conductivité électrique de ces composites au seuil de percolation. L'ajout de particules de TiC en faible concentration massique : 30% de TiN, 10% de TiC permet donc d'améliorer les caractéristiques électriques tout en conservant des niveaux de densité élevés.

### II-2 Dénomination des matériaux

Le composite mixte étudié contient donc des particules conductrices dans les proportions massiques optimales : 30% TiN, 10% TiC. Ce composite est comparé à la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et à leurs homologues  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  dans le tableau ci-dessous. La taille des particules de TiN et de TiC est ici la même : 2,5 $\mu\text{m}$ .

Tableau 1 Dénomination des matériaux

Index de l'échantillon	Méthode de mise en forme	Ajouts de frittage (% en poids)	TiC/TiN (% en poids)	TiC/TiN (% en volume)
NSC-15/2	Coulage(SSN)	2,5 : $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2,5 : $\text{Al}_2\text{O}_3$	0	0
NSTC-37/456	Coulage(SSN)	2,5 : $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2,5 : $\text{Al}_2\text{O}_3$	40 : TiN	28,5 : TiC
NSTC-36/2	Pressage(HPSN)	2,5 : $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2,5 : $\text{Al}_2\text{O}_3$	40 : TiC	30 : TiC
NSTC-45/234	Coulage(SSN)	2,5 : $\text{Y}_2\text{O}_3$ 2,5 : $\text{Al}_2\text{O}_3$	30:TiN + 10:TiC	21:TiN +7,5:TiC

### III. COMPARAISON DES PROPRIETES EN FLUAGE

#### III-1 Comparaison des courbes de fluage

La figure 1 présente les courbes de fluage à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200 MPa en compression des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  et de la matrice seule.

- (i) La déformation des composites à 1260°C présente un stade transitoire et un stade de fluage stationnaire.
- (ii) A 1300°C, les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  présentent un stade de fluage accéléré ( plus prononcé pour le  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  ), tandis que la déformation de la matrice et du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  restent dans le stade stationnaire.
- (iii) A 1340°C une très forte accélération de fluage conduit à la rupture des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  et de la matrice NSC-15/2, tandis que la déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  demeure dans le stade stationnaire.

Les déformations maximales atteintes dans le cas de la matrice, des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  , et de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  sont respectivement de l'ordre de 7, 5 et 15%.

#### III-2 Comparaison des exposants de contrainte

L'exposant de contrainte est déterminé par des sauts de contrainte 100 -> 150 -> 200 -> 250 -> 300 MPa ( Tab.2 ), effectués sur un essais de fluage isotherme. Ainsi, l'exposant de contrainte est de l'ordre de 1 pour les sauts 100 -> 150 -> 200 MPa pour l'ensemble des matériaux. Cependant, il augmente pour les sauts 200 -> 250 -> 300MPa, sauf dans le cas du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ , où il conserve la valeur 1. Ce tableau montre également que le composite mixte résiste mieux à l'endommagement que le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  jusqu'à 250 MPa.

#### III-3 Comparaison des énergies d'activation Q

L'énergie d'activation est déterminé par les sauts de température 1280 -> 1310 -> 1340°C, effectués sur un essais de fluage sous une contrainte de 200 MPa en compression. Les valeurs de l'énergie d'activation Q sont résumées dans le tableau 3.

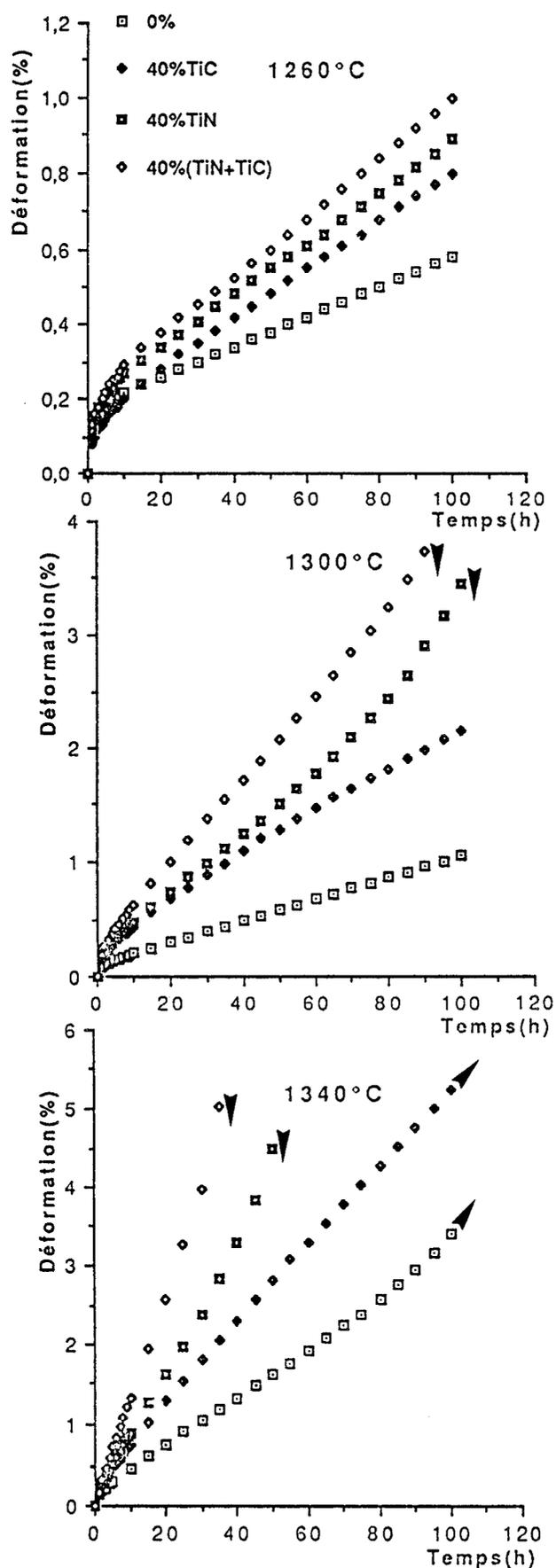


Figure 1 Réseau des courbes de fluage à 1260, 1300 et 1340°C sous une contrainte de 200 MPa

Tableau 2 Détermination de l'exposant de contrainte  $n$ 

TiN/TiC (% en poids)	$\sigma$ (MPa) T(°C)	100 -> 150	150 -> 200	200 -> 250	250 -> 300
0	1260	1	1	1,1	1,5
	1300	0,9	1	1,4	2,4
	1340	0,9	1,2	2,6	Rupture
40 : TiN	1260	1	1	1,4	2,6
	1300	1	1	2	3,5
	1340	0,8	1,1	2,5	Rupture
40 : TiC	1300		1	1	1
	1340		1	1	1
40 : TiN+TiC	1260	0,9	1	1,1	2,1
	1300	0,9	1	1,5	2,6
	1340	0,8	1,1	2	Rupture

Tableau 3 Valeurs de l'énergie d'activation déterminées par sauts de température

Composites (% en poids)	Valeurs de l'énergie d'activation Q (kJ/mole)
NSC-15/2	685
NSTC-37/456 (40:TiN)	633
NSTC-36/2 (40:TiC)	546
NSTC-45/234 (30:TiN + 10:TiC)	631

#### IV. DISCUSSION

L'addition simultanée de particules de TiN et de TiC ne change pas l'exposant de contrainte du fluage stationnaire qui demeure sensiblement égal à 1 à faible contrainte ( $\sigma \leq 200 \text{ MPa}$ ).

Nous avons vu précédemment que le comportement rhéologique des composites pouvait être analysé à partir des modèles continus [ 1 ], à condition toutefois de tenir compte des modifications microstructurales au niveau des différentes matrices et de considérer le rôle des interfaces.

Dans notre cas tous les matériaux analysés ont un comportement linéaire à basse contrainte, ce qui favorise la comparaison à 200 MPa.

Le rôle des interfaces a été mis en évidence dans les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ . En effet, le modèle continu, homogène et linéaire prévoit une diminution de la vitesse de fluage proportionnellement au facteur  $(1-\rho)^{2,5}$  [ 2 ], alors que la cavitation interfaciale annule complètement cet effet de renforcement.

Dans le cas du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  pressé à chaud (HPSN) nous avons vu que l'effet de l'introduction de particules "chimiquement et plastiquement" actives de TiC, contrairement aux particules "inertes et dures" de TiN ( Fig.2, 3 ), conduit d'une part, à une diminution de la taille des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  qui sont deux fois plus petits que ceux des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  et  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  ( Fig.4a,b,c ) et d'autre part, à une modification de composition de la phase vitreuse intergranulaire qui s'enrichit en Carbone et s'appauvrit en Aluminium et devient ainsi plus réfractaire ( Fig. 5a,b,c ). Ces deux effets sont antagonistes et la question se pose de savoir si la plus grande viscosité de la phase vitreuse l'emporte sur la diminution de taille de grain. En appliquant le modèle rhéologique pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  ( Annexe 4, A.4.1 ) on trouve une vitesse de fluage de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  du composite plus faible que celle de la matrice seule NSC-15/2, ce qui montre la prépondérance du caractère plus réfractaire de la phase vitreuse intergranulaire.

Dans le cas du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$ , la substitution des particules de TiN par celles de TiC à raison de 10% en poids modifie légèrement le comportement en fluage. Le composite mixte se déforme avec des vitesses légèrement plus rapides que celles du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , tandis que sa ductilité s'améliore par rapport à ce dernier. L'analyse des résultats présente ici une autre difficulté que nous pouvons contourner en considérant une matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  "endommagée" par des particules "dures" de TiN dans laquelle on ajoute 10% de particules "molles" de TiC. En comparant la vitesse de déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$ , déduite du modèle continu, avec la valeur expérimentale déduite de cette étude, on obtient un bon accord ( Annexe 4, A.4.2 ).



Figure 2 Image en M.E.T. d'un grain de TiN déformé, libre de dislocation.  
 $\sigma = 200 \text{ MPa}$ ,  $T = 1340^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 4,5$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$



Figure 3 Image en M.E.T. d'un grain de TiC déformé, montrant une large activité de dislocations.  $\sigma = 200 \text{ MPa}$ ,  $T = 1340^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon = 3,5$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

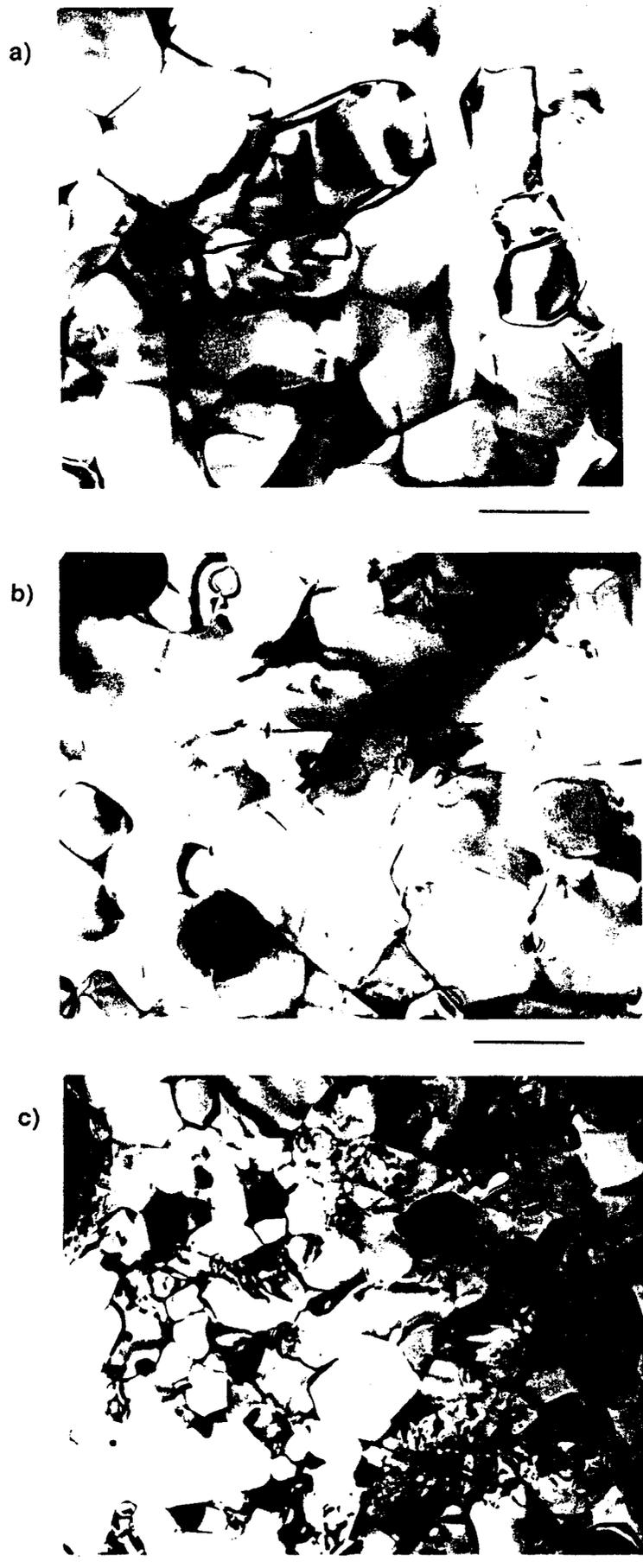


Figure 4 Image en M.E.T. de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  pour les composites (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$ , (c)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

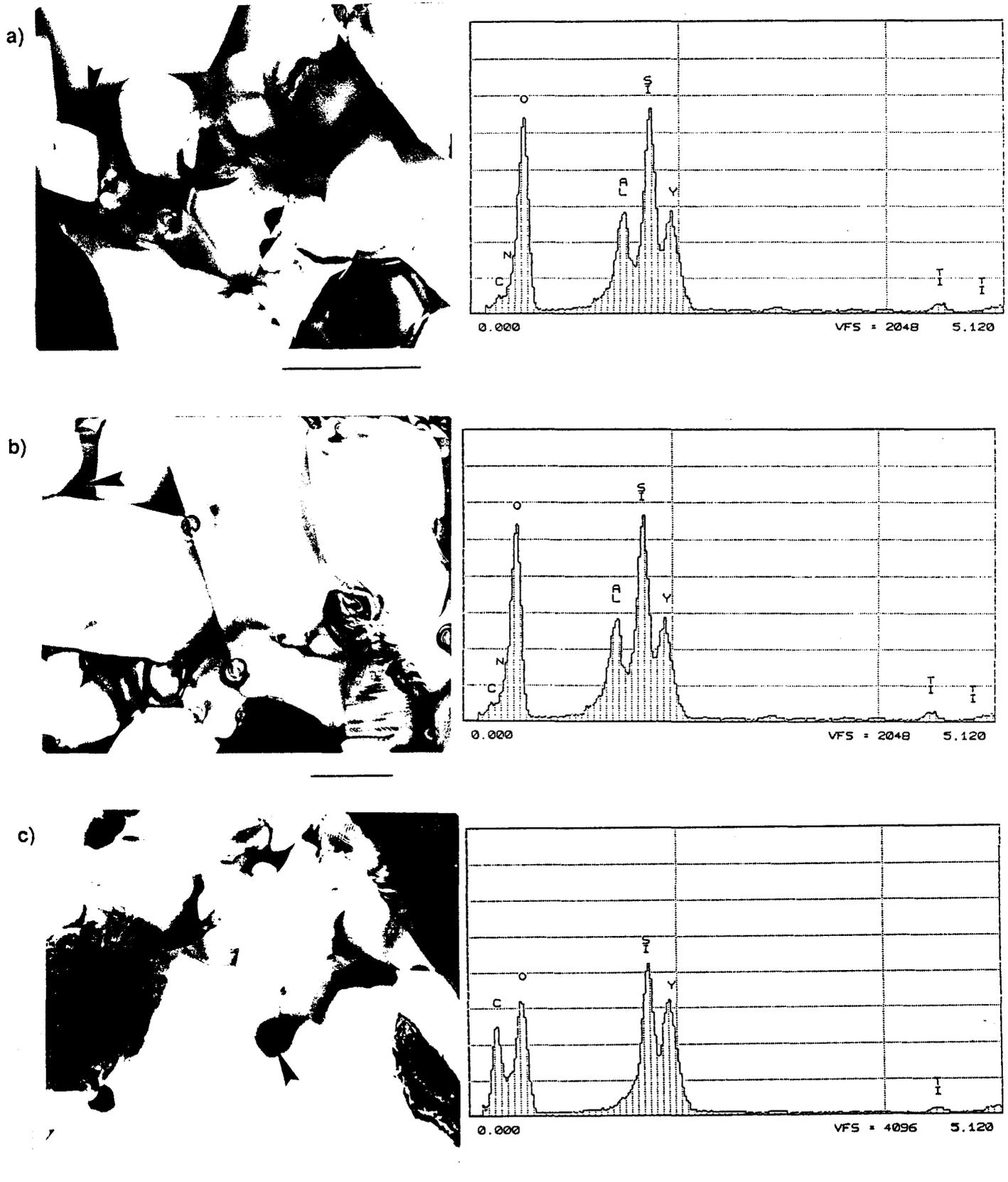


Figure 5 Spectres S.D.E. de la phase vitreuse intergranulaire obtenus pour les composites (a)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ , (b)  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$ , (c)  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . Echelle =  $0,5\mu\text{m}$

On voit donc que le remplacement des particules "dures" de TiN par les particules "molles" de TiC en petite quantité, accentue légèrement la vitesse de fluage, cependant la réduction de la fraction de surface S, le long de laquelle les cavités peuvent se développer améliore la ductilité du composite mixte.

La valeur de l'énergie d'activation  $Q = 631\text{kJ/mole}$  obtenue expérimentalement pour le composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  est proche de celle du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  et à celle de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( Tab.2 ). Cela suggère que le mécanisme de déformation du fluage stationnaire du composite mixte  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$  fritté naturel est dominé principalement par celui de la matrice, c.a.d. le glissement aux joints de grains accommodé par dissolution - diffusion - précipitation. Ce résultat est également en accord avec le modèle continu qui ne prévoit pas de différence d'énergie d'activation de fluage entre un composite particulaire et sa matrice.

## BIBLIOGRAPHIE

1. Chen.Wei.I, Inter.Conf.on superplasticity, Grenoble Sept.16-19, 1985, Edition du C.N.R.S, Paris, pp. 5.1-5.20
2. Yoou Chong.K. and Chen Wei.I., J.Amer.Ceram.Soc., 73[6], 1990, 1555-65



## CONCLUSION



La détermination des mécanismes de déformation à haute température de composites à matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , contenant des particules conductrices de TiN, de TiC et de (TiN+TiC), a été effectuée sur des matériaux bruts de frittage en fluage compression sous air, entre 1260 et 1340°C.

Effectuée majoritairement sur des nuances de nitrure de silicium frittées naturellement à l'aide d'ajouts de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , cette étude avait un double objectif : d'une part, permettre le développement d'une céramique électroéroderable de mise en oeuvre aisée et présentant les meilleures propriétés mécaniques possibles, d'autre part, déterminer les propriétés des phases secondaires selon le type de particules conductrices introduites dans la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et mieux comprendre le rôle des interactions particules/matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dans le comportement global de ces composites.

La matrice de nitrure de silicium ( nuance NSC-15/2 ) de densité finale supérieure à 99% de la densité théorique, présente une phase vitreuse résiduelle. La microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X confirme la formation d'une solution solide de substitution, dont la formule limite est :  $\text{Si}_{5,86} \text{Al}_{0,14} \text{O}_{0,14} \text{N}_{7,86}$

Ce matériau présente une bonne résistance en fluage aux températures inférieures à 1300°C et sous faible contrainte ( $\sigma \leq 200 \text{ MPa}$ ). A partir de cette température le fluage accélère. L'allure des courbes de fluage, le calcul des paramètres de fluage  $n$ ,  $Q$  et les observations microstructurales montrent que l'évolution du mécanisme de déformation en fonction de température et de contrainte passe par les étapes suivantes :

- mécanisme viscoélastique pendant le stade transitoire mise en évidence par les contrastes viscoélastiques.
- mécanisme diffusionnel ( $n = 1$ ) durant le stade stationnaire où le glissement aux joints de grains s'accommode par dissolution - diffusion - précipitation.
- mécanisme cavitationnel ( $n \approx 2$ ) caractérisé par la présence des cavités aux noeuds triples et des microfissures intergranulaires qui accommodent le glissement.

Bien que la ténacité à l'ambiante des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  frittés naturel soit identique à celle de la matrice NSC-15/2, l'addition de particules de TiN n'améliore pas les propriétés en fluage. En fait, l'addition de particules de TiN augmente la vitesse de déformation et provoque une diminution importante de la ductilité par rapport à la matrice. L'effet de la fraction volumique  $\phi$  et de la taille de particule  $d$  sur la vitesse de fluage stationnaire peut être décrit par l'équation :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_m [ 1 + \alpha ( \phi/d ) ]$$

$\dot{\epsilon}_m$  : est la vitesse de déformation de la matrice.

Dans le cas de la matrice  $\text{Si}_3\text{N}_4$  la vitesse de déformation est déterminée principalement par le glissement aux joints de grains accommodé par dissolution - diffusion - précipitation, tandis que dans le cas du composite le fluage cavitation devient particulièrement important aux interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ .

Le mécanisme de déformation proposé est en accord avec les observations microstructurales. Il décrit la vitesse de fluage stationnaire du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  en fonction du rapport  $\phi/d$  avec une dépendance relativement complexe, mais la tendance est telle que, plus le rapport  $\phi/d$  est grand, plus la vitesse de déformation est grande.

Contrairement à l'addition de particules "dures et inertes" de  $\text{TiN}$ , les particules "ductiles et actives" de  $\text{TiC}$  modifient la microstructure du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  pressé à chaud. D'une part, on observe une diminution de la taille des grains de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et la présence de produits de réaction composés par des cristaux de  $\text{SiC}$  et de  $\text{TiC}_{0,5}\text{N}_{0,5}$ , à proximité des interfaces  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$ . D'autre part, la microanalyse par spectrométrie dispersive en énergie des rayons-X témoigne d'une modification de composition de la phase vitreuse intergranulaire, qui s'enrichit en Carbone et s'appauvrit en Aluminium, devenant ainsi plus réfractaire. La plus grande viscosité de la phase vitreuse l'emporte sur la diminution de la taille de grain et par conséquent la vitesse de fluage du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$  est moins grande que celle du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ .

La comparaison des propriétés en fluage de ces composites nous a permis de montrer qu'on peut supprimer le fluage cavitationnel du nitrure de silicium jusqu'à 15% de déformation par addition de particules "actives et plastiques" de  $\text{TiC}$ .

L'addition de particules de  $\text{TiN}$ , de  $\text{TiC}$  et de  $(\text{TiN}+\text{TiC})$  ne change pas l'exposant de contrainte du fluage stationnaire. Ainsi, dans le cas des composites on trouve à faible contrainte la même valeur de  $n \approx 1$  que celle obtenue pour la matrice. Cela indique, qu'au point de vue microscopique, dans tous les composites le mécanisme de déformation reste sensiblement le même que celui de la matrice, c.a.d. glissement aux joints de grains accommodé par dissolution - diffusion - précipitation, tandis que l'énergie d'activation  $Q$  est sensible à l'addition de particules de  $\text{TiC}$ .

Ces composites sont en train de remplacer le nitrure de silicium conventionnel dans beaucoup d'applications exigeant des pièces complexes et des températures pas trop élevées.

## **Annexe 1**

**Emplacement de la matrice NSC-15/2 dans le diagramme ternaire et calcul du taux de substitution du  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}\beta$**



Nous effectuons le calcul des pourcentages moléculaires en  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  pour la matrice NSC-15/2 dans le but de placer le point représentatif de ce matériau dans le diagramme ternaire correspondant ( Chap.III, Fig.1 ). Comme ce matériau contient de l'aluminium nous évaluons le taux de substitution maximum de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  par substitution (Si, Al) et (O, N) pour aboutir au Sialon.

#### AI.1 Détermination de la position de la matrice NSC-15/2 dans le diagramme ternaire

La matrice NSC-15/2, constituée de la poudre de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( Chap.III, Tab.4 ), est frittée en présence de 2,5% de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et 2,5% d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Le poids et le nombre d'atomes des éléments Si, N, O dans 100g de poudre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sont présentés dans le tableau A1.1.

Tableau A1.1. Poids et nombre d'atomes des éléments Si, N, O dans 100g de poudre  $\text{Si}_3\text{N}_4$  de la matrice NSC-15/2

Eléments	% en poids	Nombre d'atomes
Si	59,84	2,137
N	38,21	2,729
O	1,60	0,1

- Les ajouts contribuent à augmenter la quantité de Y et O.

Ainsi, 2,5g  $\text{Y}_2\text{O}_3$  contient :

$$2,5 / [ (2 \times 89) + (3 \times 16) ] = 0,011 \text{ molécules de } \text{Y}_2\text{O}_3$$

2,5g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  contient :

$$2,5 / [ (2 \times 27) + (3 \times 16) ] = 0,0245 \text{ molécules de } \text{Al}_2\text{O}_3$$

D'où le nombre d'atomes des éléments Y et O apportés par les ajouts sont :

$$- 2 \times 0,011 = 0,022 \text{ atomes de Y provenant des 2,5g de } \text{Y}_2\text{O}_3$$

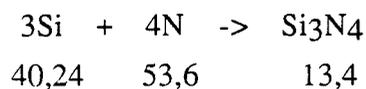
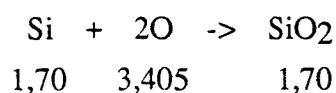
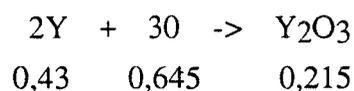
$$- ( 3 \times 0,011 ) + ( 3 \times 0,0245 ) = 0,106 \text{ atomes de O provenant des 2,5g de } \text{Y}_2\text{O}_3 \text{ et 2,5g de } \text{Al}_2\text{O}_3$$

On déduit alors le nombre total d'atomes de Si, N, O, Y et leur pourcentage atomique contenue dans le mélange ( Tab. A1.2 )

Tableau A1.2. Nombre total d'atomes et pourcentage atomique des éléments Si, N, O, Y dans le mélange  $\text{Si}_3\text{N}_4$  + ajouts

$\text{Si}_3\text{N}_4$ + ajouts	Si	N	O	Y
Nombre total d'atomes	2,137	2,729	0,206	0,022
Pourcentage atomique	41,94	53,57	4,05	0,43

En utilisant les réactions de synthèse de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et les pourcentages atomiques en Si, N, O, Y, on déduit le nombre de molécules des composés formés et par la suite leur pourcentage moléculaire :



Les pourcentages moléculaires sont alors :

$$\text{Si}_3\text{N}_4 = 87,5\%$$

$$\text{SiO}_2 = 11,1\%$$

$$\text{Y}_2\text{O}_3 = 1,4\%$$

#### AI.2 Calcul du taux de substitution du $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$

On calcule le taux de substitution  $z$  du  $\text{Si}_3\text{N}_4$ - $\beta$  en utilisant la formule du Sialon obtenu :



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

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

d'où l'expression de z :

$$z = \frac{6[Al]_T/[Si]_T}{1+[Al]_T/[Si]_T}$$

Les valeurs de  $[Al]_T$  et de  $[Si]_T$  apportés par 100g de poudre  $Si_3N_4$  et les ajouts de frittage, ainsi que le taux de substitution z sont présentés dans le tableau A1.3.

*Tableau A1.3. Valeurs des concentrations atomiques  $[Al]_T$  et  $[Si]_T$  et le taux de substitution z pour la matrice NSC-15/2*

$[Al]_T$	0,05
$[Si]_T$	2,137
z	0,14



## **Annexe 2**

### **Spectres de diffraction des rayons-X**



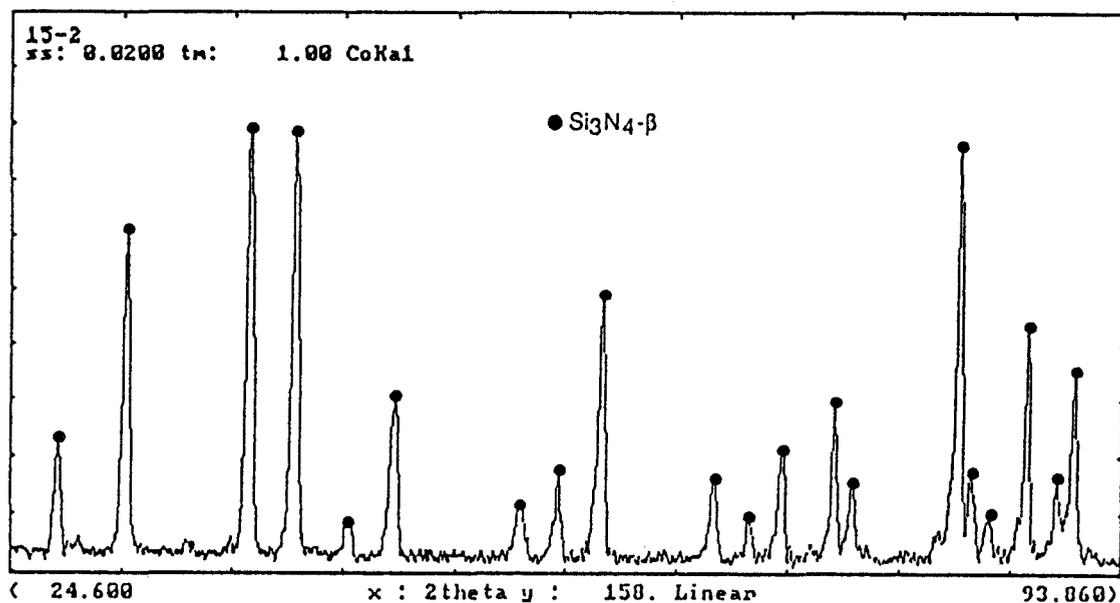


Figure A2.1. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans la matrice-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NSC-15/2) brut de frittage

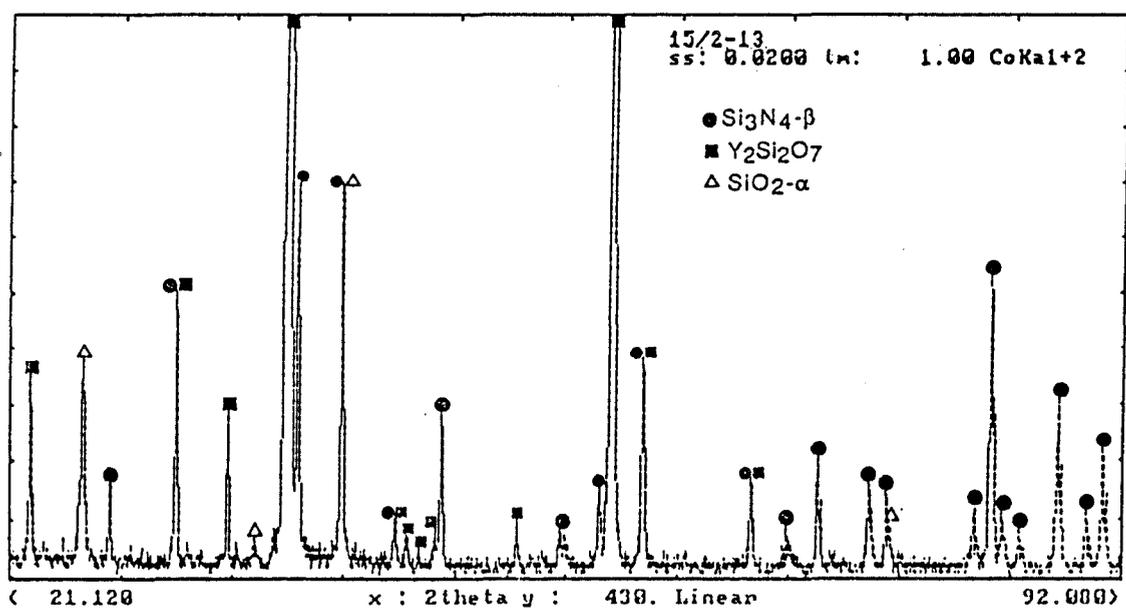


Figure A2.2. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans la matrice-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (NSC-15/2) oxydée dans l'air à 1300°C pendant 100h

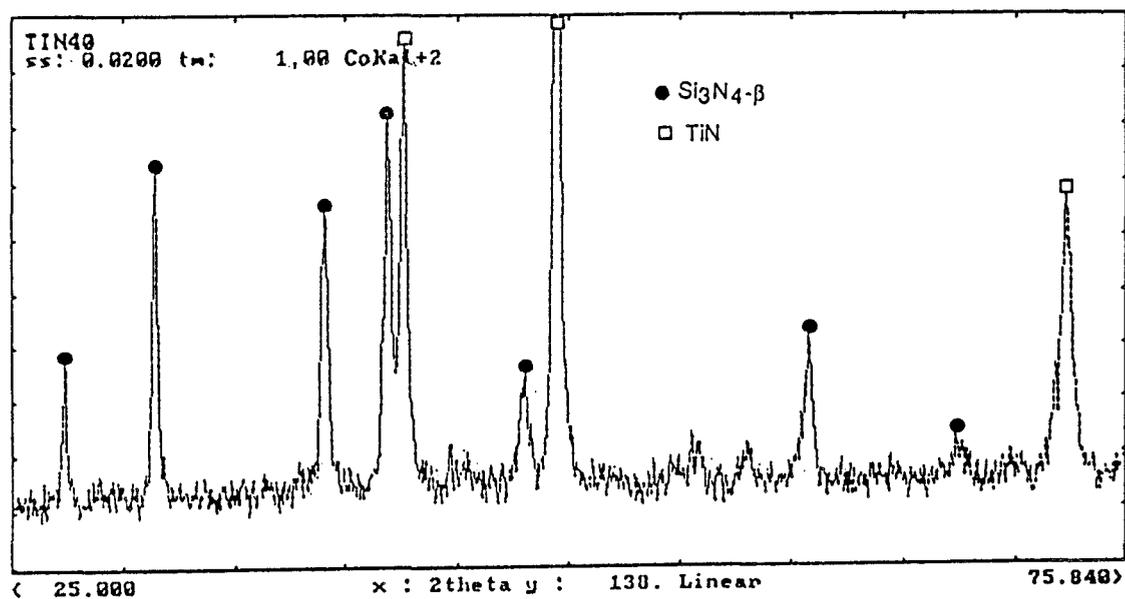


Figure A2.3. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans le composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN ( NSTC-37/456 ) brut de frittage

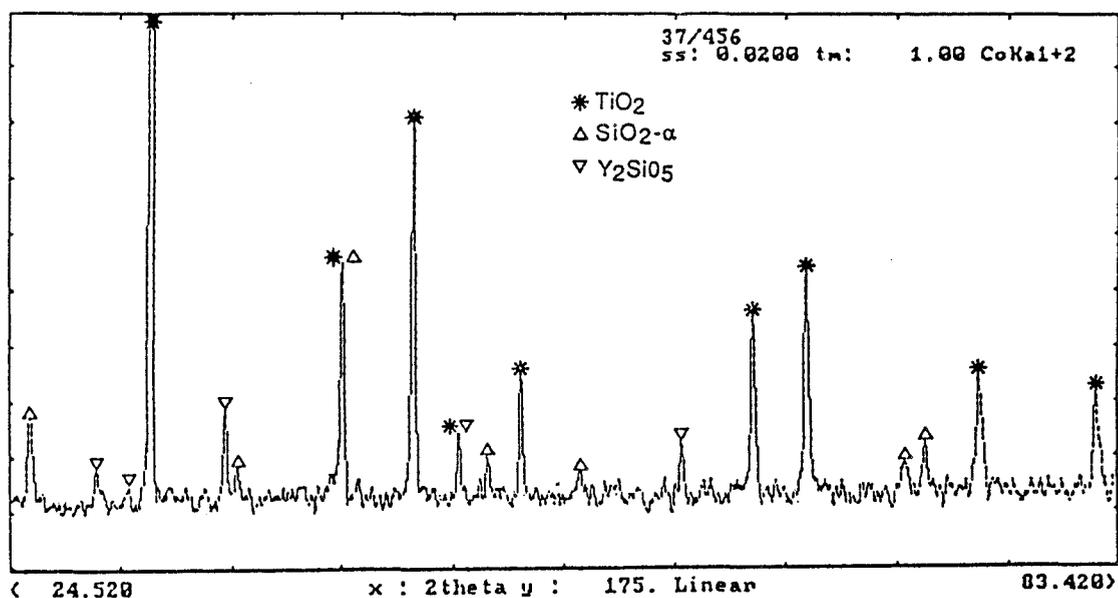


Figure A2.4. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans le composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiN ( NSTC-37/456 ) oxydée dans l'air à 1300°C pendant 100h

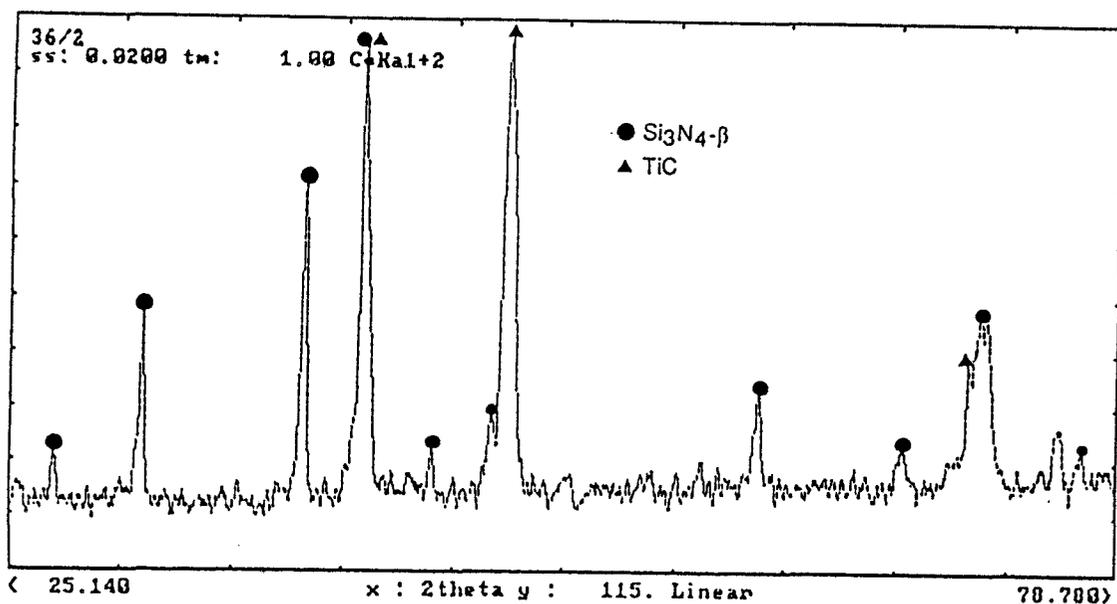


Figure A2.5. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans le composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC ( NSTC-36/2 ) brut de frittage

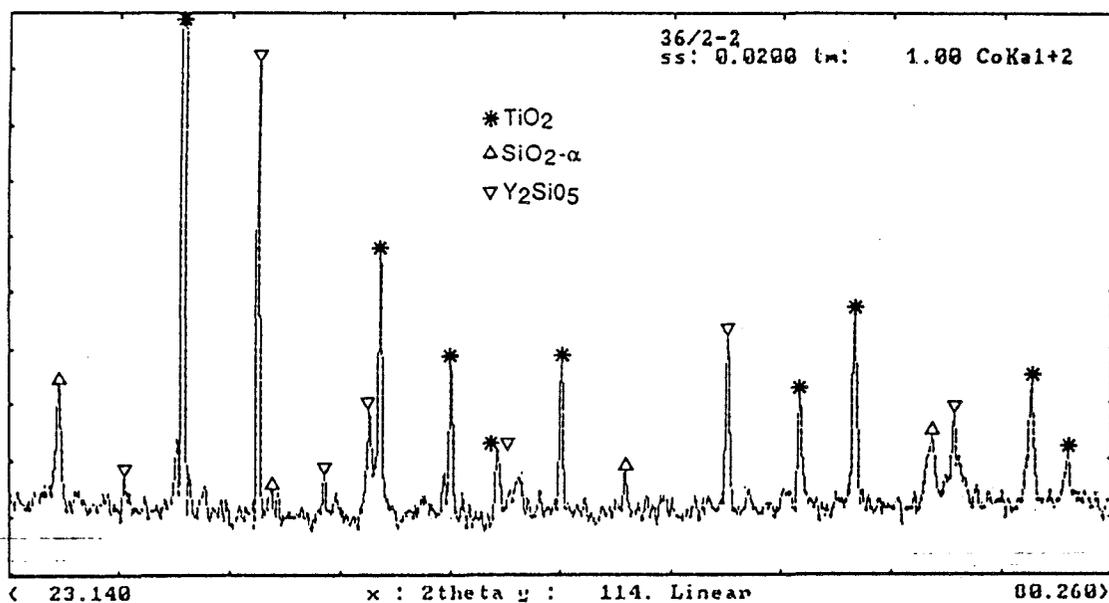


Figure A2.6. Spectre de diffraction de rayons-X obtenu dans le composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC ( NSTC-36/2 ) oxydée dans l'air à 1300°C pendant 100h



### Annexe 3

#### Détermination de la fraction surfacique S en fonction de $\delta$



A.3 Détermination de la fraction surfacique S en fonction de  $\delta$ 

Dans le cas d'un mélange de deux phases :  
 $\text{Si}_3\text{N}_4$  (1) et  $\text{TiN}$  (2) avec un volume total  $V_T$ , la fraction volumique et la fraction de surface pour chaque phase du composite sont respectivement :

$$- \phi^* = V_1/V_T \quad \phi = V_2/V_T \quad \text{avec} \quad \phi^* + \phi = 1$$

$$- S^* = S_1/S_T \quad S = S_2/S_T \quad \text{avec} \quad S^* + S = 1$$

Pour les particule sphériques (  $V = 4/3\pi r^3$  ) on sait que :

$$- S_1 = 6V_1/d_{NS} \quad S_2 = 6V_2/d$$

D'où on obtient :

$$- S = S_2/S_T = \phi/d \times 6V_T/S_T \quad S^* = \phi^*/d_{NS} \times 6V_T/S_T$$

De l'expression  $S^* + S = 1$  nous pouvons déterminer le rapport :

$$6V_T/S_T = \delta = [\phi^*/d_{NS} + \phi/d ]^{-1}$$

Finalement, la fraction surfacique S est :

$$S = \phi/d \times \delta$$

Le diagramme S -  $\phi/d$  pour une taille de grain  $d_{NS}$  fixée 0,5 ou 1 $\mu\text{m}$ , montre une relation quasi-linéaire dans la plage de  $\phi$  et d étudiée.



## **Annexe 4**

**Application du modèle de Chen aux composites à base de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>**



Dans cette annexe nous appliquons le modèle de Chen, déjà présenté au chapitre I, aux composites contenant des particules de TiN et de TiC. Ensuite, nous allons comparer les valeurs de la vitesse de déformation obtenues grâce à ce modèle avec les valeurs expérimentales. Dans ce but, quelques vitesses de déformation obtenues expérimentalement à 1300°C sont présentées dans le tableau A4.1.

Tableau A4.1. Les valeurs expérimentales de la vitesse de déformation dans le stade stationnaire à 1300°C

Index de l'échantillon	TiN/TiC ( % en poids )	TiN/TiC ( % en volume )	Vitesse de déformation ( 10 <sup>-5</sup> /h )
NSC-15/2	0	0	9,2
NSTC-26/3	30 : TiN	20 : TiN	22
NSTC-37/456	40 : TiN	28,5: TiN	25,5
NSTC-45/234	30:TiN + 10:TiC	21:TiN + 7,6:TiC	32
NSTC-36/2	40 : TiC	30 : TiC	18

#### AIV.1 Application du modèle pour calculer la vitesse de déformation de la matrice du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC

Comme on l'a déjà vu, cette matrice est caractérisée par une phase vitreuse plus réfractaire. Par conséquent, on doit attendre une vitesse de déformation plus faible que celle de la matrice-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> : 9,2 x 10<sup>-5</sup>/h.

Appliquons le modèle :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (1 - \rho)^{-q} = \frac{\dot{\epsilon}_0}{(1 - \rho)^q}$$

$\dot{\epsilon}$  : la vitesse de déformation du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC obtenue expérimentalement (18x10<sup>-5</sup>)

$\dot{\epsilon}_0$  : la vitesse de déformation de la matrice du composite Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiC

$\rho$  : la fraction volumique des particules de TiC ( 0,3 )

$q$  : 2,5 pour les particules sphériques

Finalement, on obtient :

$$\dot{\epsilon}_0 = \dot{\epsilon} (1 - \rho)^q = 18 \times 10^{-5} (0,7)^{2,5} = 7,4 \times 10^{-5}/h$$

AIV.2 Application du modèle pour calculer la vitesse de déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN}+\text{TiC})$

Dans ce cas nous considérons le composite : ( 60% $\text{Si}_3\text{N}_4$ + 30%TiN + 10%TiC ) où (60% $\text{Si}_3\text{N}_4$ + 30%TiN) constitue une nouvelle matrice qui correspond à un composite contenant 33% de TiN en poids, soit 22,5% en volume. Ensuite, à partir des valeurs expérimentales obtenues pour les composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$  ( Fig.A4.2 ) on détermine la vitesse de déformation de cette matrice nouvelle :  $23 \times 10^{-5}/h$ .

En appliquant le modèle pour une fraction volumique  $\rho = 0,076$  de particules "molles" de TiC, on obtient :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 (1 - \rho)^{-q} = \frac{23 \times 10^{-5}}{(1 - 0,076)^{2,5}} = 29 \times 10^{-5}/h$$

Donc, on obtient une valeur de la vitesse de déformation du composite  $\text{Si}_3\text{N}_4/(\text{TiN} +\text{TiC})$  de l'ordre de  $29 \times 10^{-5}/h$ , proche à celle obtenue expérimentalement.

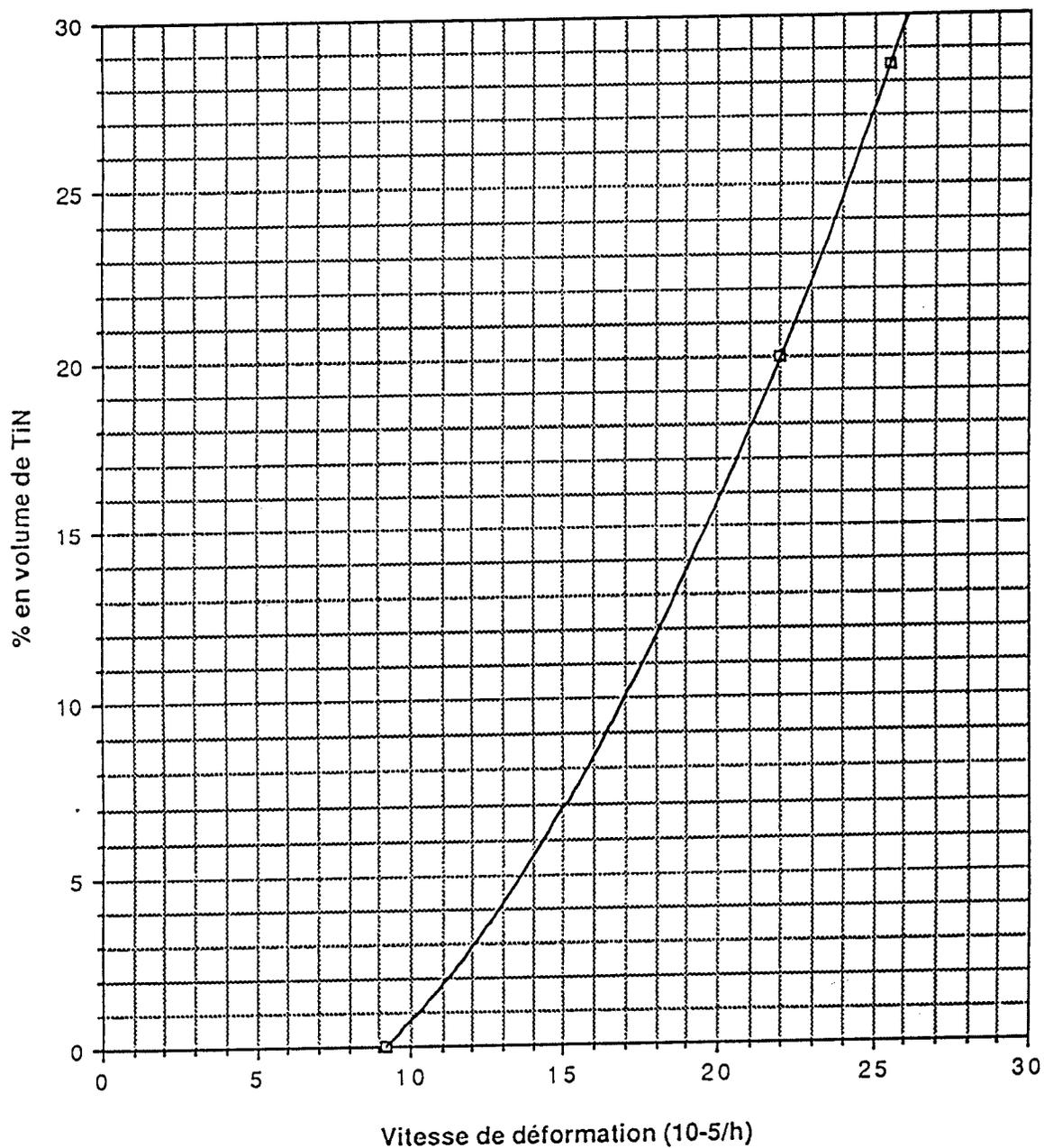


Figure A4.2. Diagramme  $\dot{\epsilon}$  - % volumique des composites  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$

