

50376
1994
273-1

20 102 570

50376
1994
273-1

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE

THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DES MATÉRIAUX

par Guillaume BERNARD-GRANGER

Dévittrification de la phase intergranulaire du nitrure de silicium. Influence sur les propriétés mécaniques à haute température.

Texte

Soutenance le 29 septembre 1994, devant la commission:

P. PERROT (UST Lille)	Président
J.L. BESSON (ENSCI Limoges)	Rapporteur
J. VICENS (ISMRA Caen)	Rapporteur
J. CRAMPON (Université d'Artois)	Examineur
R. SCHALLER (EPF Lausanne)	Examineur
B. CALÈS (Céramiques Desmarquest)	Examineur
R. DUCLOS (UST Lille)	Directeur de thèse

"Il y a pour moi un principe essentiel: au travers du rugby, j'ai connu ma deuxième famille. J'ai vécu des moments extraordinaires grâce à ce sport qui m'a fait roi, mais je n'ai jamais oublié que j'étais issu de la base. Je n'ai jamais renié mes racines. Ce sport est extraordinaire. Avec des qualités moyennes comme les miennes, je ne suis ni un athlète, ni un sauteur en hauteur, ni un patineur artistique, j'ai pourtant eu la possibilité de m'exprimer."

Jean-Pierre Garuet, pilier de l'équipe de France de rugby, finaliste de la Coupe du Monde 1987 en Nouvelle-Zélande.

A Frédérique,
à mes parents et à ma sœur,
à mes grands parents.

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE

page 1

CHAPITRE I

Le nitrure de silicium dense. Importance de la phase aux joints de grains.

I. Structure cristallographique du nitrure de silicium	page 7
I.1. Phases β -Si ₃ N ₄ et β -SiAlON	page 7
I.2. Phases α -Si ₃ N ₄ et α -SiAlON	page 8
II. Ajouts de frittage et frittage en phase liquide	page 9
II.1. Le frittage en phase liquide	page 9
II.1.1. Réarrangement	page 9
II.1.2. Solution-diffusion-reprécipitation	page 10
II.2. Les ajouts de frittage	page 12
III. Phase intergranulaire-Influence sur les propriétés mécaniques	page 13
III.1. Distribution de la phase aux joints de grains	page 14
III.1.1. Distribution du verre lorsque $\theta = 0$	page 15
III.1.2. Distribution du verre lorsque $0 < \theta \leq 30^\circ$	page 17
III.1.3. Distribution du verre lorsque $30 < \theta < 90^\circ$	page 18

III.1.4. Distribution du verre lorsque $\theta = 90^\circ$	page 18
III.2. Propriétés mécaniques du nitrure de silicium dense	page 18
III.2.1. Propriétés mécaniques à basse température	page 18
III.2.2. Propriétés mécaniques à haute température	page 20
III.2.2.a. Flexion à chaud	page 21
III.2.2.b. Fluage	page 22
III.2.2.c. Oxydation à haute température	page 23
III.3. Comment diminuer l'influence de la phase aux joints	page 24
IV. Conclusion	page 25

CHAPITRE II

Dispositif expérimental:

- 1) Caractérisations mécaniques
- 2) Recuits des échantillons
- 3) Investigations microstructurales

I. Techniques de caractérisation mécanique	page 26
I.1. Essais de fluage	page 26
I.1.1. Préparation des échantillons de déformation	page 27
I.1.2. Description du dispositif de fluage	page 27
I.2. Essais de flexion	page 28
I.3. Essais de ténacité et de dureté	page 29

II. Recuits des échantillons	page 30
III. Techniques de caractérisation microstructurale	page 31
III.1. Observations en MET	page 32
III.1.1. Prémincissement mécanique	page 32
III.1.2. Bombardement ionique	page 32
III.1.3. Microscopes électroniques et microanalyses EDS	page 33
III.2. Observations au MEB	page 33
III.3. Analyse par diffraction des rayons X	page 34
IV. Conclusion	page 34

CHAPITRE III

Dévitrication de la phase intergranulaire du nitrure de silicium

I. Elaboration des nuances utilisées-Choix des additifs de frittage	page 35
I.1. Phase J	page 35
I.2. Phase K	page 36
I.3. Phase $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$	page 36
I.4. Phase H	page 36
I.5. Elaboration des nuances	page 37
II. Nuances brutes de frittage: microstructure et propriétés mécaniques	page 38

II.1. Nuance NSC9	page 38
II.1.1. Echantillons A	page 39
II.1.2. Echantillons B	page 40
II.2. Nuance NSC9-S	page 40
II.3. Nuance SiAlON	page 41
II.4. Caractéristiques mécaniques des nuances brutes de frittage	page 42
III. Dévitrification de la phase aux joints de grains des nuances NSC9 et NSC9-S	page 43
III.1. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9. Recuits classiques	page 43
III.1.1. Echantillons A	page 44
III.1.1.a. Recuit de 72 heures à 1340°C	page 44
III.1.1.b. Recuit de 24 heures à 1340°C	page 45
III.1.1.c. Recuit de 5 heures à 1340°C	page 45
III.1.1.d. Recuit de 72 heures à 1280°C	page 46
III.1.1.e. Recuit de 24 heures à 1280°C	page 46
III.1.1.f. Recuit de 5 heures à 1280°C	page 47
III.1.1.g. Recuit de 72 heures à 1150°C	page 47
III.1.2. Echantillons B	page 48
III.1.2.a. Recuit de 72 heures à 1340°C	page 48
III.1.2.b. Recuit de 72 heures à 1150°C	page 49

III.2. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9. Frottement intérieur	page 49
III.3. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9-S. Recuits classiques	page 50
III.4. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9-S. Frottement intérieur	page 51
IV. Discussion	page 52
IV.1. Matériaux bruts de frittage	page 52
IV.2. Dévitrification de la phase intergranulaire des nuances NSC9 et NSC9-S	page 55
IV.2.1. Nuance NSC9	page 56
IV.2.2. Nuance NSC9-S	page 61
IV.3. Recristallisation de la phase aux joints-Problème des contraintes internes	page 62
IV.3.1. Formulation mathématique	page 62
IV.3.2. Application numérique	page 66
V. Conclusion	page 68

CHAPITRE IV

Résistance au fluage. Influence d'une recristallisation de la phase aux joints de grains

I. Mécanismes de déformation des polycristaux à grains fins	page 70
I.1. Modèle de Nabarro-Herring	page 71

I.2. Modèle de Coble	page 72
I.3. Nécessité du glissement aux joints de grains	page 73
I.4. Mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation	page 74
I.5. Modèle de la déformation viscoélastique	page 76
I.6. Modèles de déformation faisant intervenir la cavitation	page 77
I.6.1. Phase vitreuse ségrégée aux nœuds triples	page 78
I.6.2. Phase vitreuse enrobant les grains	page 79
II. Courbes de fluage à haute température du nitrure de silicium	page 80
II.1. Nuance NSC9 brute de frittage	page 80
II.1.1. Echantillons de type A	page 81
II.1.2. Echantillons de type B	page 81
II.2. Nuance NSC9-S brute de frittage	page 82
II.3. Nuance SiAlON	page 82
II.4. Nuance NSC9 recuite sous air à 1340°C pendant 72 heures	page 84
II.4.1. Echantillons de type A	page 84
II.4.2. Echantillons de type B	page 85
II.5. Nuance NSC9-S recuite sous air à 1340°C pendant 72 heures	page 86
III. Détermination des paramètres de fluage	page 86
III.1. Détermination de l'exposant de contrainte	page 87

III.1.1. Nuance NSC9	page 88
III.1.2. Nuance SiAlON	page 88
III.2. Détermination de l'énergie d'activation	page 89
III.2.1. Nuance NSC9	page 89
III.2.2. Nuance SiAlON	page 90
IV. Observations par MET des échantillons déformés à haute température	page 90
IV.1. Nuance NSC9 brute de frittage	page 90
IV.2. Nuance NSC9 recuite 72 heures à 1340°C sous air	page 91
IV.3. Nuance NSC9-S brute de frittage	page 91
IV.4. Nuance NSC9-S recuite 72 heures à 1340°C sous air	page 92
IV.5. Nuance SiAlON	page 92
V. Discussion	page 93
V.1. Comparaison des nuances NSC9 et NSC9-S brutes de frittage	page 93
V.2. Influence d'une cristallisation de la phase aux joints	page 95
V.2.1. Nuance NSC9	page 95
V.2.2. Nuance NSC9-S	page 96
V.2.3. Nuance NSC9-Différences suivant le type d'échantillons	page 97
V.3. Nuance SiAlON	page 98
V.4. Mécanismes de déformation à haute température	page 98

V.4.1. Nuance NSC9	page 99
V.4.2. Nuance SiAlON	page 101
VI. Conclusion	page 103

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

page 104

ANNEXE 1

ANNEXE 2

ANNEXE 3

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les céramiques techniques sont les plus durs des solides. L'alumine (Al_2O_3), le carbure de silicium (SiC) et, bien sur, le diamant (C) sont utilisés comme abrasifs: ils peuvent couper, meuler ou polir à peu près tout, y compris le verre, qui est lui même un solide très dur.

Le tableau ci-dessous donne un aperçu de cette propriété. Il présente, pour un certain nombre de métaux purs, d'alliages et pour quatre céramiques, la valeur de la dureté Vickers (H_v exprimée en GPa) rapportée au module d'Young (E également exprimé en GPa).

Métaux purs	H_v/E	Alliages métalliques	H_v/E	Céramiques techniques	H_v/E
Cuivre	$1,2 \cdot 10^{-3}$	Laiton	$9 \cdot 10^{-3}$	Diamant (C)	$1,5 \cdot 10^{-1}$
Aluminium	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Dural (Al + 4%Cu)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Alumine (Al_2O_3)	$4 \cdot 10^{-2}$
Nickel	$9 \cdot 10^{-4}$	Acier inox	$6 \cdot 10^{-3}$	Nitrure de silicium (Si_3N_4)	$5 \cdot 10^{-2}$
Fer	$9 \cdot 10^{-4}$	Acier bas carbone	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Carbure de silicium (SiC)	$6 \cdot 10^{-2}$
Moyenne métaux	$1 \cdot 10^{-3}$	Moyenne alliages	$1 \cdot 10^{-2}$	Moyenne céramiques	$8 \cdot 10^{-2}$

Les métaux purs (première colonne du tableau) ont des duretés et des limites d'élasticité très faibles (il est utile de rappeler que $H_v \approx 3 \sigma_e$) et l'accroissement de ces caractéristiques est un des principaux intérêts des alliages.

Comme le montre la seconde colonne, la dureté a pu être ainsi accrue de $10^{-3}E$ à $10^{-2}E$.

Si nous considérons maintenant la troisième colonne, on constate que même les céramiques pures, non alliées, ont une dureté qui excède largement celle des meilleurs alliages métalliques. Quelle en est la raison ?

Lorsqu'un matériau se plastifie au cours d'un essai de traction ou quand on lui applique un pénétrateur de dureté, des dislocations se déplacent à l'intérieur des cristaux qui le constituent. Chaque essai mécanique mesure, à sa manière, la difficulté de déplacer les dislocations dans le matériau.

Les métaux sont intrinsèquement ductiles. Lorsque des atomes s'assemblent pour former un solide métallique, chacun d'entre eux perd un électron (ou plus) au bénéfice du gaz d'électrons libres qui circulent autour des noyaux ioniques (figure 1a). L'énergie de liaison provient de l'interaction électrostatique générale entre les ions positifs et le gaz d'électrons négatif, et les liaisons ne sont pas localisées.

Si une dislocation traverse cette structure, elle déplace les atomes situés au dessus de son plan de glissement par rapport à ceux qui sont en dessous, mais elle n'a qu'un faible effet sur les liaisons électrons-ions. Pour cette raison, il n'existe qu'une légère force de traînage sur les dislocations mobiles. On pourrait comparer cela à une promenade à travers des herbes hautes.

Par contre pour les céramiques, les choses sont bien différentes. En premier lieu, une distinction capitale doit être faite: c'est celle qui existe entre les céramiques à caractère ionique et celles à caractère covalent au niveau des liaisons atomiques.

Les céramiques ioniques sont typiquement des composés d'un métal et d'un non métal: le chlorure de sodium NaCl, la magnésie MgO, l'alumine Al₂O₃ et la zircone ZrO₂ en sont quelques exemples. La liaison ionique, comme la liaison métallique, est de type électrostatique: la force d'attraction entre un ion sodium (Na⁺) et un ion chlore (Cl⁻) est simplement proportionnelle à q^2/r , où q est la charge d'un électron et r la distance entre les deux ions.

Si le cristal est cisailé selon des plans à 45°, comme sur la figure 1b, les ions de même signe demeurent séparés: par exemple, les ions Na⁺ ne passent pas à proximité immédiate d'autres ions Na⁺. Ce type de cisaillement est relativement aisé et la résistance que lui oppose le réseau est faible.

Si nous envisageons l'autre cas, celui du cisaillement horizontal (figure 1b), il fait effectivement se rapprocher les ions Na⁺ et la répulsion électrostatique entre ions de même signe s'y oppose violemment. La résistance du réseau est alors très élevée. Pour déformer un polycristal, de nombreux systèmes de glissement sont nécessaires, et certains d'entre eux sont les systèmes "durs".

Ainsi, la dureté d'une céramique ionique polycristalline est généralement élevée, bien qu'un monocristal du même matériau puisse présenter une limite d'élasticité assez basse, si on le sollicite dans la bonne direction.

Les céramiques covalentes sont des composés de deux non métaux, comme la silice SiO_2 ou le nitrure de silicium Si_3N_4 , ou à l'occasion, simplement des éléments purs, comme le diamant C ou le silicium Si.

La liaison covalente est localisée: les électrons qui la constituent sont concentrés dans la région située entre les deux atomes qu'elle relie; ils se comportent comme des barres élastiques reliant les atomes (figure 1c).

Quand une dislocation se déplace dans une telle structure, elle doit casser et reconstituer ces liaisons au cours de son mouvement: la force de friction de réseau qui s'oppose à son déplacement est alors énorme. C'est comme si on devait traverser une forêt en arrachant et en replantant tous les arbres que l'on rencontre sur son passage.

Ainsi, à température ambiante, les céramiques techniques présentent d'une manière générale une friction de réseau importante. La contrainte nécessaire pour y déplacer des dislocations est une fraction importante du module d'Young: typiquement $E/30$, comparée à $E/1000$ au moins pour des métaux mous comme le cuivre ou le plomb. Ceci confère aux céramiques techniques des limites d'élasticité si élevées, de l'ordre de 5 GPa, que le seul moyen de les mesurer consiste à indenter la céramique avec un pénétrateur en diamant et à mesurer la dureté.

De ce fait, les céramiques techniques possèdent une haute résistance à l'usure: elles sont utilisées pour revêtir les tranchants d'instruments agricoles tels que les herse, multipliant ainsi par 10 leur durée de vie. Elles sont également utilisées pour faire des outils de coupe, qui peuvent usiner plus vite et plus longtemps que les meilleurs en alliage métallique.

Elles sont de plus chimiquement inertes et biocompatibles, ce qui permet d'en faire des prothèses articulaires (où l'usure est un problème capital) et des implants.

Enfin, en raison de leurs points de fusion très élevés, elles peuvent supporter des températures beaucoup plus élevées que les métaux (jusqu'à 1300°C). Au Japon, aux Etats-Unis et en Europe, d'importants programmes de développement ont pour objectif d'incorporer des quantités croissantes de céramiques dans les moteurs à pistons, les moteurs à turbines et les turbo-compresseurs.

Les céramiques techniques présentent donc des potentialités suffisantes pour remplacer avantageusement les métaux dans de nombreuses applications très exigeantes.

En vue d'applications telles que: outils de coupe, filières, surfaces résistantes à l'usure, paliers, pièces de moteurs et turbines, blindages, le nitrure de silicium (Si_3N_4) est une céramique technique qui subit actuellement un développement constant.

Cependant, à cause de ses liaisons Si-N très fortement covalentes, on ne peut le densifier par les méthodes classiques de frittage et il est nécessaire de faire intervenir des facteurs mécaniques ou chimiques pour activer la densification.

La solution, baptisée "frittage naturel", consiste à ajouter à la poudre de nitrure de silicium des additifs de frittage. Ce sont également des poudres, souvent des oxydes métalliques tels MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 qui à haute température forment un eutectique avec la silice se trouvant à la surface des grains de Si_3N_4 . Il y a alors formation d'une phase liquide, qui par le mécanisme de "frittage en phase liquide" décrit par Kingery [1], va favoriser la densification du matériau. Le nitrure obtenu est dénommé de manière générale, quelle que soit la nature des ajouts, SSN (pour Sintered Silicon Nitride).

Afin d'augmenter le caractère dense du nitrure de silicium fritté naturellement, diverses techniques ont été récemment mises au point. Parmi celles-ci, on peut citer le pressage à chaud, ou "frittage sous charge". Une aide à la densification supplémentaire est apportée par l'intermédiaire d'une contrainte de pressage uniaxiale. Elle est de l'ordre de 20 MPa et est appliquée pendant au moins 30 minutes à la température de frittage [2-3]. Il y a cependant un inconvénient à cette technique, le matériau final pouvant présenter une anisotropie importante [4]. De plus, la cadence de travail est lente et seules des pièces de formes simples sont obtenues. La dénomination générale des nitrures de silicium obtenu par cette voie est HPSSN (pour Hot Pressed Sintered Silicon Nitride).

Récemment, la technique du "pressage isostatique à chaud" a été développée. Elle peut être envisagée sous deux aspects:

i) à partir d'un cru gainé [5-6]. On peut tenter, par cette technique, de densifier le matériau sans l'aide d'ajouts de frittage. Cependant, là aussi la cadence de travail est faible et limitée par le coût honnérable de la gaine (du nitrure de bore en général).

ii) Après frittage classique sous la forme d'un traitement thermomécanique de post densification [6].

Dans ces deux cas de figure, une contrainte isostatique est appliquée par l'intermédiaire d'un gaz, à une température comparable à celle de frittage. Elle est de l'ordre de 200 à

500 MPa, ce qui est relativement important et influe sur la microstructure finale du matériau [6]. HIPSN (pour Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride) et HIPSSN (pour Hot Isostatic Pressed Sintered Silicon Nitride) sont les dénominations correspondant aux échantillons ayant subi ces types de traitements.

En utilisant les différentes méthodes de compaction faisant intervenir des additifs de frittage, si la densité obtenue avoisine la densité théorique, lors du refroidissement la phase liquide se fige en une phase généralement amorphe répartie entre les grains de nitrure de silicium.

L'influence de cette phase aux joints de grains sur les propriétés mécaniques du matériau est très forte, surtout à haute température. On constate une chute de la résistance à la flexion et au fluage avec l'augmentation de la température de déformation [7-8]. On attribue généralement cet effet au ramollissement de la phase vitreuse intergranulaire, ce qui permet par exemple le glissement aux joints de grains, phénomène néfaste car engendrant la création de cavités et donc une fissuration du matériau pouvant mener à la rupture [8].

Afin d'atténuer le rôle néfaste de la phase aux joints et donc de tenter d'augmenter les propriétés mécaniques à haute température du nitrure de silicium dense, il est essentiel de réduire au maximum le taux de phase vitreuse résiduelle.

Une solution consiste à favoriser sa dévitrification au moyen de traitements thermiques post-frittage. Cette solution a été récemment étudiée par différents auteurs [9-18].

La société Céramiques Techniques Desmarquest (groupe Saint-Gobain) s'est intéressée à ce problème. Afin d'étudier l'influence d'une recristallisation de la phase aux joints, sur les propriétés mécaniques à haute température de certaines de ces nuances, une bourse CIFRE m'a été attribuée.

Lors de cette étude, j'ai eu tout d'abord à cerner les conditions de dévitrification de la phase intergranulaire présente dans plusieurs nuances de nitrure de silicium, densifiées par la méthode du frittage naturel.

Son influence a ensuite été étudiée sur les propriétés mécaniques à haute température, par des essais de fluage essentiellement.

Ce travail de recherche a fourni de nouveaux résultats intéressants, dont certains n'avaient jamais été observés par le passé. Les différents chapitres de ce manuscrit sont un résumé de ceux-ci.

Le premier chapitre est consacré à des rappels sur la structure cristalline du nitrure de silicium et le processus de frittage en phase liquide. Le rôle important de la phase aux joints de grain sur les propriétés mécaniques à basse et haute température, ainsi que sur les phénomènes d'oxydation, y est souligné.

Dans le deuxième chapitre, les diverses techniques expérimentales utilisées dans cette étude sont décrites.

Au cours du troisième chapitre, après avoir précisé les nuances utilisées et leur mode d'élaboration, nous étudions les possibilités de dévitrification de la phase vitreuse intergranulaire.

C'est au cours du quatrième chapitre que sera exposée la caractérisation mécanique de nos différents matériaux, en particulier l'influence de la cristallisation de la phase aux joints sur le comportement en fluage.

Enfin, le cinquième chapitre est une conclusion générale.

Bibliographie de l'introduction générale

- [1] W. D. Kingery: J. Appl. Phys., vol. 30, p301, (1959)
- [2] L. J. Bowen, T. G. Carruthers, R. J. Brook: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 61, p335, (1978)
- [3] T. Yamada, M. Shimada, M. Koizumu: Ceram. Bull., vol. 60, p1281, (1981)
- [4] G. Ziegler, L. D. Bentsen, D. P. H. Hasselman: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 64, pC35, (1981)
- [5] K. Homma, H. Okada, T. Fujikawa, T. Tatuno: J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., vol. 95, p195, (1987)
- [6] L. Themelin: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux Céramiques - Université de Limoges, (1989)
- [7] A. Thorel: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1988)
- [8] N. S. Rakotoharisoa Rasoldier: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1988)
- [9] D. A. Bonnel, T. Y. Tien, M. Rühle: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, p460, (1987)
- [10] C. F. Chen, T. Y. Tien: Mater. Sci. For., vol. 47, p204, (1989)
- [11] L. K. L. Falk, G. L. Dunlop: J. Mater. Sci., vol. 22, p4369, (1987)
- [12] W. E. Lee, G. E. Hilmas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 72, p1931, (1989)
- [13] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2037, (1992)
- [14] M. M. Chadwick, D. S. Wilkinson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 76, p376, (1993)

[15] W. E. Lee, C. H. Drummond, G. E. Hilmas, S. Kwan: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p3575, (1990)

[16] L. A. Pierce, D. M. Mieskowski, W. A. Sanders: J. Mater. Sci., vol. 21, p1345, (1986)

[17] M. K. Cinibulk, G. Thomas, S. M. Johnson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p1606, (1990)

[18] T. Chartier, J. L. Besson, P. Goursat, W. Mustel: J. Phys., vol. 47, pC₁-673, (1986).

CHAPITRE I

Le nitrure de silicium dense.

**Importance de la phase aux joints
de grains.**

Au cours de ce premier chapitre, nous présentons le matériau nitrure de silicium. Tout d'abord, nous décrivons ses différentes structures cristallographiques. Nous insistons tout particulièrement sur les possibilités de substitution atomique propres à cette céramique. Ensuite, nous exposons le processus de frittage en phase liquide en indiquant les étapes le gouvernant. Enfin, après avoir discuté des possibilités de répartition de la phase intergranulaire, nous précisons son influence sur les propriétés mécaniques à basse et haute température, ainsi que sur les phénomènes d'oxydation.

I. Structure cristallographique du nitrure de silicium.

Le nitrure de silicium est formé d'un assemblage tridimensionnel de tétraèdres SiN_4 où chaque atome d'azote est relié à trois atomes de silicium (figure 1a).

Il existe deux variétés cristallographiques allotropiques de Si_3N_4 , les phases α et β .

I.1. Phases $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\beta\text{-SiAlON}$.

Elles sont de structure hexagonale, le groupe d'espace étant $P6_3$. Les paramètres de maille sont les suivants: $a=0,7595$ nm et $c=0,2902$ nm.

La maille primitive Si_6N_8 comporte deux unités formulaires. Sa structure est constituée de plans de silicium et d'azote empilés suivant la séquence AB-AB (figure 1b). Les tétraèdres SiN_4 sont liés de telle manière qu'une structure analogue à celle de la phénacite (Be_2SiO_4) est formée, les atomes de béryllium étant remplacés par des atomes de silicium et les atomes d'oxygène par des atomes d'azote.

La projection de la structure sur le plan de base met en évidence l'existence de tunnels hexagonaux selon la direction de l'axe c, perpendiculaire au plan de la figure (figure 1b).

Des atomes de petites tailles peuvent ainsi entrer en solution solide dans les grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Si les ajouts de frittage contiennent de l'aluminium et de l'oxygène (Al_2O_3 , $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{AlN}$, ...), on peut constater une substitution de Si^{4+} par Al^{3+} et de N^{3-} par O^{2-} . On ne parle donc plus de grains $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans ce cas, mais $\beta\text{-SiAlON}$. Si z est le taux de substitution, défini comme le nombre d'atomes d'aluminium qui s'insèrent dans une maille à la place des atomes de silicium, on peut décrire le matériau substitué par la formule générale $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, z compris entre 0 à 4,2.

I.2. Phases α -Si₃N₄ et α -SiAlON.

Ces phases sont également hexagonales, le groupe d'espace étant cette fois P31_c. Les paramètres de maille sont: a=0,7818 nm et c=0,5591 nm.

La maille primitive Si₁₂N₁₆ comporte quatre unités formulaires. L'empilement des plans de silicium et d'azote se fait selon la séquence ABCD-ABCD, les plans CD se déduisant des plans AB de la structure β par une inversion miroir par rapport au plan {110} (figure 1c).

La structure en forme de tunnels hexagonaux, décelée pour la phase β , a ici disparue au profit de cavités.

Comme pour la phase β -Si₃N₄, on peut observer, en fonction des ajouts de frittage, la substitution de n(Si⁴⁺+N³⁻) par n(Al³⁺+O²⁻). Mais en plus, en raison des cavités liées à la structure cristallographique de la phase α et du fait d'un environnement électronique favorable, l'incorporation de cations métalliques Me^{P+} tels Li⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ ou Y³⁺ est possible: pmSi⁴⁺ sont remplacés par pmAl³⁺, la balance électronique étant maintenue par une incorporation de mMe^{P+} dans la structure α . Le matériau est alors constitué de grains de MeSiAlON et peut être décrit par la formule Me_mSi_{12-(pm+n)}Al_{pm+n}O_nN_{16-n}. Cependant, comme pour la variété β , il existe une taille limite de rayon ionique et n'importe quel cation ne peut pas entrer en solution solide dans les grains de nitrure.

Il est généralement admis que la phase α est métastable à basse température, en raison de sa structure cristallographique fortement énergétique, et se transforme en phase β avec l'augmentation de température (au dessus de 1400°C) [1]. Par contre la réversibilité de la transformation n'a été que très rarement observée [2].

Mandal et al ont mis en évidence le premier exemple de réversibilité de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$, soit $\beta \rightarrow \alpha$ [2].

Des nuances α -MeSiAlON à base de terres rares (Me = Yb, Dy et Sm) sont obtenues par frittage à 1775°C.

Lors de traitements thermiques, à des températures comprises entre 1000 et 1400°C, la phase α -MeSiAlON se transforme en β -SiAlON plus une phase intergranulaire riche en terre rare.

Si après ces recuits, un traitement supplémentaire à une température de 1580°C est effectué, alors les auteurs constatent qu'à partir des deux phases précédentes, il se reforme de l' α -MeSiAlON. Ils ne donnent cependant pas de réelles explications sur ce phénomène.

II. Ajouts de frittage et frittage en phase liquide.

II.1. Le frittage en phase liquide.

Lors de l'élaboration du matériau, afin d'activer le frittage, des ajouts (généralement sous forme de poudres) sont mélangés à la poudre de nitrure de silicium. De plus, malgré toutes les précautions que l'on peut prendre, diverses impuretés se trouvent également incorporées.

Les additifs de frittage et les impuretés forment alors un eutectique avec la silice présente à la surface des grains de nitrure de silicium. Lorsque la température de frittage sera supérieure à la température de l'eutectique, il y aura apparition d'une phase liquide. Si ce liquide vérifie les conditions de bonne mouillabilité et bonne solubilité des grains de Si_3N_4 , la densification du matériau s'effectue alors par le mécanisme de frittage en phase liquide décrit par Kingery [3].

Le mécanisme de densification peut être essentiellement divisé en deux stades:

- un processus de réarrangement des particules
- le phénomène de solution-diffusion-précipitation.

Ces différentes étapes sont décrites plus en détail ci après.

II.1.1. Réarrangement.

Si la quantité de phase liquide est suffisante, et sa viscosité suffisamment faible à la température de frittage, les particules de nitrure de silicium glissent alors les unes sur les autres vers un arrangement de plus haute compacité.

Pour cette première étape, la force motrice est composée de l'ensemble des forces capillaires et le degré de densification dépend de:

- la taille des particules de Si_3N_4
- la forme de ces particules

- la quantité de phase liquide
- la viscosité de la phase liquide.

On peut calculer la force motrice provoquant le réarrangement pour différentes tailles de particules et différentes géométries de contact. Il est évident que le mouvement des particules sera gouverné par leur taille et par la viscosité de la phase liquide. Plus les particules seront petites et la viscosité faible, plus le réarrangement sera facilité. Si l'on suppose le liquide newtonien, la vitesse de densification dans le stade de réarrangement s'écrit alors [4]:

$$\frac{d(\Delta\rho/\rho_0)}{dt} = A(g) \frac{\gamma_{lv}}{\eta r_s} \quad (I.1)$$

où ρ est la densité instantanée, ρ_0 la densité finale, t le temps, $A(g)$ une constante géométrique, γ_{lv} la tension de surface à l'interface liquide-vapeur, η la viscosité du liquide et r_s le rayon des particules solides.

La valeur de $A(g)$ diminue lorsque la fraction volumique V_s de solide, et donc la densité, augmente. On observe ainsi un ralentissement continu de la vitesse de densification dans le stade de réarrangement au fur et à mesure de la densification du matériau.

II.1.2. Solution-diffusion-reprécipitation.

Cette seconde étape se superpose partiellement à la première. On y distingue trois niveaux:

- un phénomène de dissolution des grains de nitrure dans le liquide, au niveau des points de contact entre particules
- la diffusion ionique de l'azote et du silicium à travers la phase liquide
- la reprécipitation de ces espèces sur les particules à grands rayons de courbure.

La force motrice a ici deux origines. Tout d'abord les forces capillaires entraînent une plus forte solubilité aux points de contact. Ensuite, la différence de potentiels chimiques entre les atomes à la surface des petites particules et ceux à la surface des grandes particules fait que l'on a tendance à avoir dissolution et disparition des petites particules au profit des grosses.

De manière générale, deux phénomènes peuvent gouverner le processus de solution-diffusion-reprécipitation. Il existe donc deux expressions de la vitesse de densification au cours de ce stade.

Lorsque la diffusion à travers la phase liquide se fait difficilement, le transport de matière est alors limité par cette étape et la vitesse de densification s'écrit [5]:

$$\frac{d(\Delta\rho/\rho_0)}{dt} = B(g) \frac{\delta D_l C_l \gamma_{lv} \Omega}{k T} r_s^{-4} \quad (I.2)$$

où $B(g)$ est une constante géométrique qui dépend de la fraction volumique de particules, de la fraction volumique de liquide, de la densité ρ et de l'angle dièdre θ qui rend compte du mouillage des particules par le liquide (figure 2). δ est l'épaisseur du film liquide, D_l le coefficient de diffusion du soluté dans le liquide, C_l la solubilité du soluté dans le liquide, Ω le volume atomique du soluté, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Par contre, lorsque c'est, au niveau des interfaces, le transfert de matière des particules vers la phase liquide qui se fait mal, la vitesse de densification s'écrit [5]:

$$\frac{d(\Delta\rho/\rho_0)}{dt} = C(g) \frac{K C_l \gamma_{lv} \Omega}{k T} r_s^{-2} \quad (I.3)$$

où $C(g)$ est une constante géométrique et K la constante de la réaction d'interface.

Les équations (I.2) et (I.3) montrent que la vitesse de densification dépend fortement de la taille r_s des particules solides. On constate également que, plus les particules sont petites, plus la réaction d'interface va gouverner le processus de dissolution-diffusion-reprécipitation. De même, si au cours du frittage, il y a une forte augmentation de la taille de grains, alors on passera d'un mécanisme gouverné par la réaction d'interface à un mécanisme gouverné par la diffusion à travers la phase liquide.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques ultérieures du nitrure densifié, les proportions de phases α et β , présentes dans le mélange initial, jouent un rôle important.

Si la poudre de départ contient un taux important de variété β , les petites particules commencent à se dissoudre, du fait d'un potentiel chimique plus élevé des atomes présents à leur surface. Leurs constituants vont migrer par l'intermédiaire de la phase liquide et précipiter, de manière continue, sur les grosses particules, minimisant ainsi

l'énergie de surface du système. Cela conduit à une microstructure constituée de grains de phase β , ayant une forme sphérique ou equiaxe. Ce type de configuration structurale est favorable si l'on recherche une certaine plasticité du matériau. En effet, le glissement aux joints de grains et le mécanisme de "grain rolling" seront possibles. Certaines études ont même démontré le comportement superplastique de ce type de matériau à très haute température (1600-1750°C) [6-7].

Par contre, en utilisant une poudre de départ à forte teneur en α - Si_3N_4 ($\geq 95\%$), d'une part la phase liquide contiendra très peu de germes de phase β et d'autre part la phase α étant instable aux températures de frittage, elle favorisera alors une nucléation et une cristallisation spontanées de longues aiguilles de β - Si_3N_4 . Ceci est très bénéfique pour les futures propriétés mécaniques du matériau, comme la résistance à la flexion à chaud et la résistance au fluage [8-9]. En effet, les enchevêtrements de baguettes vont favoriser les mécanismes de déviation et pontage de fissures. Cette configuration limite également les possibilités de glissement aux joints de grains.

Au cours du refroidissement, une fois le frittage terminé, la phase liquide, qui a servi de chemin de diffusion lors du frittage, se solidifie selon les conditions de descente en température et les ajouts en une phase amorphe ou partiellement cristallisée, qui baigne les grains de nitrure de silicium [10, 11]. On parle alors de phase intergranulaire. Cette dernière phase contient les diverses impuretés ainsi que les éléments d'ajouts [12-15] et va régir les propriétés mécaniques du matériau. On voit donc l'importance de la quantité et du type d'ajouts introduits pour aider à la densification. Il est également indispensable de minimiser le taux d'impuretés.

Le processus complet de frittage en phase liquide est résumé sur la figure 3.

II.2. Les ajouts de frittage.

Ils sont introduits sous forme de poudres et trois catégories différentes peuvent être distinguées:

-les oxydes métalliques, simples ou mixtes, ne formant pas de solution solide avec Si_3N_4 . C'est le cas de MgO , Y_2O_3 , CeO_2 , La_2O_3 , ZrO_2 , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 . La phase intergranulaire résultante sera amorphe ou partiellement recristallisée.

-Les oxydes, les non-oxydes et les mélanges des deux qui forment des solutions solides avec Si_3N_4 . BeO , $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}$, $\text{AlN}+\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{AlN}$, BeSiN_2 en sont

quelques exemples. Il est théoriquement possible de faire passer une grande partie de ces ajouts en solution solide dans les grains de nitrure de silicium. On devrait donc pouvoir obtenir un matériau totalement dense avec un minimum de seconde phase intergranulaire. Cependant, jusqu'à présent, aucune étude n'a réellement abouti, une phase résiduelle amorphe étant détectée la plupart du temps. L'yttrium, même dans le cas de nuances à base α - Si_3N_4 ou α - SiAlON , reste en grande partie ségrégué dans la phase intergranulaire.

-La dernière catégorie d'ajouts concerne les additifs non-oxydes qui ne forment pas de solution solide avec le nitrure de silicium, comme Mg_3N_2 , Be_3N_2 , ZrN , ZrC , et les mélanges tel $\text{Zr}+\text{AlN}$. On constate alors l'existence d'une phase intercrystalline très visqueuse et très réfractaire.

Il est à noter qu'il existe une autre manière de procéder en ce qui concerne les ajouts de frittage. On peut dans un premier temps rechercher une composition chimique conduisant à un verre réfractaire de forte viscosité. Ensuite, le verre est réduit en poudre et incorporé directement en tant qu'ajout à la poudre de nitrure de silicium. On s'attend donc, en l'absence de toute interaction chimique entre verre et cristal, à ce que la phase intergranulaire résultante ait la même composition chimique que le verre. Toutefois, ceci n'a jamais été vérifié. Il est évident que la quantité de silice présente à la surface des grains de nitrure de silicium a une influence non négligeable sur la composition de la phase aux joints de grains. Il est donc essentiel de connaître précisément ce paramètre lors de l'élaboration du verre, mais ceci est fort difficile. Cependant, cette méthode tend à être développée [16].

Dans le paragraphe suivant, nous discutons des différentes possibilités de répartition de la phase intergranulaire, présente dans tout nitrure de silicium et cela quelle que soit la technique de compaction employée. Nous traitons de son influence sur les propriétés mécaniques à basse et à haute température.

III. Phase intergranulaire-Influence sur les propriétés mécaniques.

Lors du refroidissement depuis la température de frittage jusqu'à l'ambiante, la phase liquide qui a favorisé la compaction, se solidifie en une phase généralement amorphe. Grâce à la microscopie électronique en transmission, on constate qu'une forte proportion de celle-ci demeure ségréguée aux points triples et sous la forme de larges poches [10, 11-15]. Cependant, la présence de fins films vitreux, aux interfaces β - $\text{Si}_3\text{N}_4/\beta$ - Si_3N_4 est également détectée par microscopie électronique en haute résolution [14, 17-18].

L'origine de ces configurations est bien connue, ainsi que nous le détaillons ci après.

III.1. Distribution de la phase aux joints de grains.

La figure 4a représente la morphologie d'un nœud triple et la 4b la microstructure idéale, pour un matériau où toute la phase aux joints de grains est confinée aux nœuds triples.

L'équilibre des tensions de surface conduit à l'expression:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_j}{2\gamma_1} \quad (I.4)$$

On note:

- γ_1 , l'énergie d'interface verre-cristal
- γ_j , l'énergie du joint de grains
- θ , l'angle dièdre
- $r = f(\theta)$, le rayon de courbure de la poche.

Il est à noter que les valeurs de γ_j et γ_1 dépendent fortement de la nature de la phase ségrégée.

On peut avoir accès au rayon de courbure des poches, en supposant les grains de nitrure équiaxes, de taille d et une fraction volumique V_g de phase aux joints:

$$r = \sqrt{\frac{\pi d^2 V_g}{8 \left[2 \cos^2\theta \sin\frac{\pi}{3} - \frac{\pi}{2} + 3 \left(\theta - \frac{\sin 2\theta}{2} \right) \right]}} \quad (I.5)$$

La connaissance de la valeur de l'angle dièdre (soit en ayant accès directement aux valeurs de γ_j et γ_1 , soit en le mesurant directement sur des clichés de microscopie électronique en transmission), de la taille des grains de nitrure et de la fraction volumique de phase aux joints, permet de représenter de manière précise la morphologie des nœuds triples présents dans notre matériau.

On a représenté la variation du rayon de courbure des poches de phase intergranulaire ségrégée aux points triples, en fonction de la valeur θ de l'angle dièdre, pour différentes fractions volumiques de phase (figure 5a) et différentes tailles de grain (figure 5b). Dans

le cas particulier où $\theta=30^\circ$, le rayon de courbure des grains est infini et les poches ont la forme de triangles équilatéraux. Cela explique l'augmentation rapide de r quand θ tend vers 30° .

Ce calcul suppose que toute la phase intergranulaire est concentrée aux nœuds triples. En effet, selon la valeur respective des énergies de surface, ou de l'angle dièdre θ , la répartition de la phase aux joints peut être différente.

III.1.1. Distribution du verre lorsque $\theta=0$.

La balance énergétique (équation I.4) nous donne immédiatement la condition d'équilibre des énergies de surface. Ici:

$$\gamma_j = 2\gamma_l \quad (I.6)$$

Cela signifie que la phase vitreuse mouille parfaitement les grains de nitrure de silicium. Elle va pouvoir s'infiltrer dans les joints entre les grains. On pourra donc observer une microstructure mixte, constituée de poches aux points triples et de fins films vitreux aux interfaces $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (figure 6a).

En effet, en l'absence de toute contrainte extérieure, on peut montrer qu'il existe une épaisseur critique du film vitreux qui correspond à un minimum de l'énergie interfaciale.

Soit la configuration de la figure 6b qui représente deux phases α et β , séparées par un film amorphe d'épaisseur h .

L'énergie libre interfaciale s'écrit:

$$\sigma = \sigma_{\alpha v} + \sigma_{v\beta} \quad (I.7)$$

Lorsque le volume de phase amorphe diminue, l'épaisseur de l'interface décroît jusqu'à atteindre la longueur caractéristique de cohérence ξ , grossièrement la taille d'un tétraèdre de silice dans notre cas.

En tenant compte des interactions à longue distance (forces de Van der Waals par exemple), Widom et De Gennes [19-20] ont montré que l'énergie interfaciale a la forme suivante:

$$\sigma(h) = \sigma_{\infty} [1 + e^{-h/\xi}] + \sigma_{ILD} \quad (I.8)$$

avec:

- σ_{∞} l'énergie de l'interface lorsque $h \rightarrow \infty$
- σ_{ILD} la contribution des interactions à longue distance.

En fait, on a:

$$\sigma_{ILD} = - \frac{H}{12 \pi h^2} \quad (I.9)$$

avec H la constante de Hamaker.

L'énergie interfaciale s'écrit finalement:

$$\sigma(h) = \sigma_{\infty} [1 + e^{-h/\xi}] - \frac{H}{12 \pi h^2} \quad (I.10)$$

Si pour une épaisseur critique le verre est en équilibre avec les phases α et β , c'est qu'il existe un minimum d'énergie interfaciale. Cela se traduit par les relations suivantes:

$$\frac{\partial \sigma(h)}{\partial h} = 0 \quad (I.11) \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 \sigma(h)}{\partial h^2} > 0 \quad (I.12)$$

La relation (I.11) nous amène à:

$$h^3 e^{-h/\xi} = \frac{H \xi}{6 \pi \sigma_{\infty}} \quad (I.13)$$

soit en transformant cette expression:

$$\frac{h}{\xi} = \text{Ln} \left[\frac{162 \pi \sigma_{\infty} \xi^2}{H} \right] + \text{Ln} \left[\frac{h}{3 \xi} \right]^3 \quad (I.14)$$

La relation (I.12) nous permet de montrer que:

$$h > 3 \xi \quad (\text{I.15})$$

On peut donc négliger le terme $\text{Ln} [h/3\xi]^3$ par rapport à h/ξ dans la relation (I.14).

En précisant que σ_{∞} est de l'ordre de kT/ξ^2 , on arrive finalement à:

$$h \approx \xi \text{Ln} \left[\frac{162 \pi k T}{H} \right] \quad (\text{I.16})$$

Dans le cas d'un film vitreux de silice entre deux grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et en admettant que la longueur de cohérence est de l'ordre de la taille d'un tétraèdre de SiO_4 (environ 0,3 nm), la constante de Hamaker valant environ $76 \cdot 10^{-21}$ J, on montre que:

$$h \text{ (en nm)} \approx 0,3 \text{Ln} (0,0924 T) \quad (\text{I.17})$$

On peut voir sur la figure 6c la variation de h avec la température T . A température ambiante, l'épaisseur du film vitreux interfacial est de 0,1 nm. A 1320°C , elle est de l'ordre de 0,15 nm.

Du point de vue des propriétés mécaniques, la présence de ce film amorphe intergranulaire va avoir une influence néfaste, tout spécialement à haute température. Au delà de sa température de transition vitreuse, lorsque le matériau sera sollicité mécaniquement, le verre en se ramollissant va favoriser le glissement aux joints de grains et donc la formation de cavités. Cela peut conduire à la rupture de la pièce.

III.1.2. Distribution du verre lorsque $0 < \theta \leq 30^\circ$.

Dans ce cas, d'après l'équation I.4, il est plus favorable énergétiquement d'avoir des joints de grains propres, plutôt que des interfaces liquide-cristal. Il n'y aura donc pas de films vitreux intergranulaire et la phase amorphe sera uniquement ségrégée aux nœuds triples (figure 6d). Cependant, si l'on regarde la situation en trois dimensions, au niveau des poches les rayons de courbure des grains de nitrure de silicium sont convexes et il pourra exister un lien, sous la forme de tunnels amorphes, entre les points quadruples. Comme on l'a dit dans le paragraphe précédent, quand $\theta=30^\circ$, le rayon de courbure des grains est infini et les poches ont la forme de triangles équilatéraux.

III.1.3. Distribution du verre lorsque $30 < \theta < 90^\circ$.

Comme dans le cas précédent, la formation de joints de grains est moins coûteuse énergétiquement que l'apparition d'interfaces liquide-cristal. Cependant, dans ce cas de figure, les poches auront une forme convexe (figure 6e). La phase intergranulaire sera alors totalement confinée aux nœuds triples, sans possibilité d'interconnexion.

III.1.4. Distribution du verre lorsque $\theta = 90^\circ$.

On a dans ce cas de figure $\cos\theta = 0$. Pour vérifier l'équilibre des tensions de surface, il faut donc que γ_l tendent vers l'infini. La forme des poches de phase amorphe sera alors sphérique.

III.2. Propriétés mécaniques du nitrure de silicium dense.

Dans cette partie, nous différencions bien les propriétés mécaniques à basse et haute température. Nous verrons par la suite que la phase résiduelle aux joints de grains a une influence très importante sur les caractéristiques mécaniques à chaud, alors qu'elle influe de manière moins significative sur celles à basse température.

III.2.1. Propriétés mécaniques à basse température.

Pour les différents essais mécaniques réalisés (flexion, dureté, K_{IC} ...), la température est comprise entre l'ambiante et 800°C .

On peut voir dans le tableau ci-dessous différentes caractéristiques mécaniques à température ambiante, pour des nitrures denses élaborés par différentes voies [21].

Propriété/Matériau	SSN	HPSSN	HIPSSN	SiAlON
Porosité résiduelle	1-5%	0,5-2%	0-0,5%	1-3%
Module d'Young (GPa)	260-320	310-330	310-330	300
Coefficient de Poisson	0,25	0,27	0,23	0,23
Résistance à la flexion (MPa)	600-1200	450-1000	600-1200	750-950
Module de Weibull	10-25	15-30	20-30	15
Tenacité ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	5-8,5	4,2-7	4-8	6-8

Pour avoir un nitrure de silicium présentant de bonnes propriétés mécaniques, il est important d'avoir une teneur maximale en $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ dans le matériau. Cela est visible sur

les figures 7a et 7b [22], où l'on a représenté, pour une densité constante, l'évolution de la résistance à la flexion et du K_{1c} en fonction du temps de pressage. Pour ces deux caractéristiques, une augmentation de 50 % des valeurs est observée, lorsque la conversion $\alpha \rightarrow \beta$ est totale. Ceci doit résulter d'un changement de morphologie des grains que nous abordons au paragraphe suivant.

En effet, les grains de nitrure de silicium peuvent être caractérisés par deux paramètres:

- leur taille: d
- leur "rapport d'aspect": $\langle a \rangle$.

Ce dernier paramètre caractérise la forme des grains de Si_3N_4 (aiguilles ou grains equiaxes). On pose en général:

$$\langle a \rangle = \frac{\text{longueur des grains}}{\text{diamètre des grains}} \quad (\text{I.18})$$

Le fait d'avoir un matériau à forte teneur en aiguilles est très bénéfique pour les propriétés mécaniques. En effet celles-ci absorbent une énergie non négligeable lors de la propagation des fissures, par des processus analogues à ceux du renforcement par whiskers (déviations et pontage des fissures). On constate également l'existence d'effets de déchaussement. Quand la microstructure est constituée de grains équiaxes, ces mécanismes ne peuvent jouer un grand rôle sur les propriétés mécaniques et celles-ci sont moindres (figure 8) [22]. Le "rapport d'aspect" est donc un paramètre important ayant une influence significative sur les propriétés mécaniques à basse température.

L'influence de la taille de grains sur les propriétés mécaniques est plus limitée, ainsi que le montre la figure 9 [22]. Cependant, plus la taille de grains est grande, moins les propriétés mécaniques sont bonnes.

La microstructure idéale, conduisant à une optimisation des propriétés mécaniques, se doit donc d'allier des grains de phase β ayant un "rapport d'aspect" élevé et une faible taille.

En ce qui concerne la phase intergranulaire, trois paramètres doivent être distingués:

-la composition, qui est liée à la nature des ajouts. En fonction de ceux-ci, la viscosité de la phase aux joints permet plus ou moins bien la diffusion des espèces atomiques. Cela a

donc une action directe sur les valeurs de " $\langle a \rangle$ " et de la taille de grains " d ", ce qui gouverne donc les propriétés mécaniques du matériau.

-La quantité. Ce facteur n a pas d'influence réelle sur la résistance mécanique (figures 7a et 7b) [22].

-La structure de celle-ci: amorphe ou cristalline. Ce paramètre n'a pas encore été réellement étudié. Cependant, un travail récent a montré, dans le cas d'une phase aux joints de grains cristalline, que les propriétés mécaniques à basse température pouvaient évoluer de manière diamétralement opposée suivant le type de phase recristallisée [23].

Lorsque la phase recristallisée est du YAG ($Y_3Al_5O_{12}$), les auteurs constatent une diminution des caractéristiques mécaniques (du K_{1C} en particulier). Par contre, lorsque la dévitrification conduit à la formation de cordiérite ($Mg_2Al_4Si_5O_{14}$), ils constatent une augmentation significative des propriétés mécaniques.

Ils attribuent ce phénomène aux différences de coefficients de dilatation thermique des phases en présence. Lorsque phase recristallisée et nitrure de silicium ont des coefficients forts différents, de fortes contraintes internes apparaissent au cours du refroidissement jusqu'à la température ambiante, ce qui peut conduire à la création de fissures aux interfaces. Ce type d'endommagement a été rapporté par Thorel pour des interfaces YAG/ Si_3N_4 [17].

Ce qui nous intéresse beaucoup plus pour notre étude, ce sont les propriétés mécaniques à haute température, en particulier la résistance à la flexion et au fluage. Le rôle tenu par la phase intercrystalline est alors prépondérant.

III.2.2. Propriétés mécaniques à haute température.

Ces propriétés qui concernent la gamme des températures supérieures à 800°C, sont principalement fonction du comportement de la phase résiduelle aux joints de grains. De nature principalement amorphe, celle-ci ramollit lorsque la température dépasse sa température de transition v_i reuse. Quelle que soit la nature des ajouts de frittage, on constate alors une chute de la résistance à la flexion et au fluage [10, 17]. Parallèlement, l'augmentation de température favorise l'oxydation du matériau [24-26] et un changement de composition et même de structure, ce qui peut influencer sur les propriétés mécaniques.

En fonction des caractéristiques des poudres de nitrure de départ (pureté, taille de grains, taux d'oxygène...), du processus de densification, du type et du taux d'ajouts de frittage, une grande variété de propriétés mécaniques sont obtenues.

III.2.2.a. Flexion à chaud.

Comme le montre la figure 10, quels que soient le type de matériau et la nature des ajouts, à partir d'une température critique, la résistance à la flexion chute de manière drastique. Cependant, en fonction du type d'additif, la température critique est plus ou moins basse et la chute plus ou moins importante.

La température de transition vitreuse est plus faible pour les verres du type Mg-Si-O-N, que pour ceux du type Y-Si-O-N [27]. La chute de la résistance à la flexion apparaît donc à une température plus basse dans le cas des matériaux densifiés avec l'ajout MgO, par rapport à ceux obtenus avec Y_2O_3 (figure 10).

Dans le but de minimiser et de décaler cette chute de résistance vers les plus hautes températures, il est intéressant de réduire le taux d'ajouts et donc le taux de phase amorphe résiduelle. Dans ce cas, pour densifier totalement le matériau, on a souvent recours au HIP. La résistance à la flexion de ce type de matériau est alors bien meilleure (figure 10) [24, 28].

Dans le même but, le développement de nuances permettant une incorporation optimale en solution solide des additifs est étudié. Actuellement, pour ce type de matériau, la meilleure valeur de résistance à la flexion au dessus de 1350°C a été obtenue avec du SiBeON pressé à chaud et des nuances à base SiAlON (figure 10) [29-30].

Dans ces cas de figure, même si la valeur moyenne n'est pas excellente, lorsque l'on augmente la température, seule une faible chute de la résistance à la flexion est constatée (figure 10). L'avantage de ce type de matériau est donc l'absence d'une température critique, traduisant le passage directe d'un bon à un très mauvais matériau. On peut en effet concevoir qu'il soit préférable, pour certaines applications, d'avoir un matériau moyennement résistant sur toute une gamme de température, plutôt qu'un matériau passant d'une très bonne tenue mécanique à une très mauvaise lors d'une faible augmentation de la température.

III.2.2.b. Fluage.

Quand on augmente la température, pour des charges qui à la température ambiante ne produiraient pas de déformation permanente, les matériaux commencent à fluer. Le fluage est une déformation lente et continue dans le temps: la déformation, au lieu de dépendre seulement de la contrainte, devient aussi une fonction du temps et de la température:

$$\varepsilon = f(\sigma, t, T): \text{solide se déformant par fluage (I.19).}$$

La température à laquelle un matériau commence à fluer dépend de son point de fusion, T_f :

$$\begin{aligned} T &> 0,3 \text{ à } 0,4 T_f \text{ pour les métaux} \\ T &> 0,4 \text{ à } 0,5 T_f \text{ pour les céramiques.} \end{aligned}$$

En fluage haute température, le comportement des nitrures de silicium denses est généralement caractérisé par l'apparition du stade tertiaire [10, 15]. Il se produit alors une accélération continue du fluage, qui conduit irrémédiablement à la rupture de l'échantillon. On étudiera plus en détail les processus qui gouvernent le fluage du nitrure de silicium au cours du chapitre IV. Mais, il est possible de dire rapidement que le glissement aux joints de grains, favorisé par la présence d'une phase vitreuse, joue un rôle prépondérant [10, 15, 31-33]. L'accommodation de ce mécanisme se fait en partie par cavitation [10, 15, 31-33].

Là encore, la fraction volumique et la viscosité (directement liée à la composition chimique et donc à la nature des ajouts) de la phase amorphe intergranulaire sont des paramètres importants.

Par exemple, des essais effectués à 1260°C, sous une contrainte de 200 MPa, montrent qu'une nuance densifiée à l'aide d'un mélange $Y_2O_3 + Al_2O_3$ a une plus faible vitesse de déformation qu'une nuance densifiée avec $MgAl_2O_4$ (figure 11) [10]. Cela est lié à la plus faible viscosité des verres Mg-Al-Si-O-N, par rapport aux verres Y-Al-Si-O-N [10].

De même, dans le cas d'un nitrure densifié avec MgO et déformé à 1350°C sous 100 MPa, on constate que plus il y a d'ajouts, plus la vitesse de déformation est élevée (figure 11) [34]. La phase aux joints, qui a une faible viscosité à la température de fluage, va encaisser la majorité de la déformation. Plus il y en aura et plus la déformation sera facile et donc la vitesse de déformation élevée.

En ce qui concerne la taille des grains de nitrure de silicium, plus elle est petite et plus la déformation est facile et donc la vitesse de fluage importante. De même, des grains de forme equiaxe peuvent glisser plus facilement les uns sur les autres, contrairement à des longues aiguilles ayant un rapport d'aspect élevé.

Pour avoir une bonne tenue en fluage, il convient donc d'avoir une microstructure avec des grains en forme de baguettes, ayant une taille pas trop petite (de l'ordre du micromètre) et une quantité minimale de phase aux joints, qui soit très réfractaire.

III.2.2.c. Oxydation à haute température.

Selon la pression partielle d'oxygène, l'oxydation du nitrure de silicium pur se produit de deux manières [35].

Pour les faibles concentration en oxygène, une oxydation active se produit. On a alors sublimation du nitrure, avec rejet de gaz tel SiO. Ceci est associé à une perte de poids de l'échantillon.

Par contre, au dessus d'une teneur critique en oxygène ($P_{O_2} > 81 \text{ Pa}$ à 1330°C), une oxydation passive se produit. On a alors formation d'une couche protectrice de silice suivant la réaction:



Cependant, du fait des ajouts de frittage et donc de la composition de la phase intergranulaire, les mécanismes d'oxydation sont plus complexes.

Plusieurs études ont montré que la réaction d'oxydation passive du nitrure de silicium est en fait gouvernée par la diffusion de matière à travers la phase aux joints [35-36]. Elle peut être décrite par la fonction parabolique suivante:

$$\left(\frac{\Delta G}{A}\right)^2 = K_p t + B \quad (\text{I.23})$$

où $\Delta G/A$ est le gain de poids par unité de surface, t le temps d'oxydation, B une constante et K_p la constante de vitesse de la loi parabolique. Ce dernier terme est influencé principalement par la température, le type et la quantité d'additifs ainsi que par le taux d'impuretés.

Dans le cas des nitrures de silicium où l'ajout de frittage est MgO, il a été montré que c'est la diffusion des cations Mg^{2+} et des impuretés, du cœur de l'échantillon vers les surfaces, qui est le mécanisme contrôlant l'oxydation à haute température. La migration des différentes espèces chimiques se faisant par l'intermédiaire de la phase vitreuse intergranulaire [10, 36].

Ce résultat a été expliqué par l'existence de gradients de potentiel chimique entre la couche de silice, résultant de l'oxydation superficielle, et la phase intergranulaire au cœur de l'échantillon. On a donc diffusion vers les surfaces extérieures de cations métalliques, d'où un appauvrissement de la phase aux joints. L'oxygène libéré lors de la décomposition de MgO, ou qui s'est introduit dans l'échantillon lors d'une oxydation dans l'air, réagit avec Si_3N_4 pour former Si_2N_2O et des anions azote. Ces derniers diffusent également vers les surfaces extérieures par l'intermédiaire de la phase intergranulaire et provoquent des dégagements d'azote gazeux. Cela conduit à la formation de bulles sur la surface des échantillons. Le mécanisme général d'oxydation est représenté sur la figure 12.

On peut voir sur la figure 13 [34] que la vitesse d'oxydation est directement liée au taux d'ajouts. Plus il y en a et plus la vitesse est élevée. Cette même figure montre que la nature des ajouts est aussi un paramètre important. En effet, les nuances densifiées au moyen d' Y_2O_3 sont beaucoup plus résistantes à l'oxydation. Cela est lié au caractère beaucoup plus réfractaire et visqueux de la phase aux joints, qui limite de manière importante la vitesse de migration des cations et des impuretés vers les surfaces extérieures. Nous préciserons les processus d'oxydation dans la suite du texte, en fonction des besoins.

Afin d'atténuer le rôle néfaste de la phase vitreuse aux joints, différentes approches ont été envisagées. C'est ce que nous allons rapidement expliciter dans le paragraphe suivant.

III.3. Comment diminuer l'influence de la phase aux joints.

Afin d'augmenter les propriétés mécaniques à haute température et la résistance à l'oxydation du nitrure de silicium dense, il est essentiel de réduire au maximum le taux de phase vitreuse résiduelle. Pour cela, différentes méthodes sont envisageables:

- 1) réduction de la teneur en ajouts de frittage et en impuretés dans les poudres de départ. Pour compenser une éventuelle perte en densification (qui peut être importante lorsque la teneur en ajouts devient inférieure à 3-4 %), l'application d'une pression

pendant ou après le frittage est nécessaire (pressage à chaud-HP, pressage isostatique à chaud-HIP).

2) Mélanger des additifs de frittage formant une phase aux joints très réfractaire. Le verre résiduel a alors une température de ramollissement élevée et une forte viscosité.

3) Mettre au point une gamme de compositions pour lesquelles les additifs de frittage peuvent entrer en solution solide dans les grains de nitrure de silicium. On devrait ainsi favoriser la formation d'un matériau monophasé.

4) Favoriser la dévitrification de la phase intergranulaire au moyen de traitements thermiques post-frittage.

La dernière solution a été plus particulièrement étudiée par différents auteurs [23, 37-45]. Si pour certains une amélioration significative des caractéristiques mécaniques est constatée [37, 44-45], pour d'autres la dévitrification est néfaste [43].

Cependant, ces différents travaux n'ont été qu'exploratoires, ce qui laisse tout un créneau d'études à la disposition des chercheurs, dans lequel ils commencent à s'engager.

IV. Conclusion.

Au cours de ce chapitre, nous avons souligné le rôle important joué par la phase intergranulaire présente dans toutes les variétés de nitrure de silicium.

Celle-ci, résultant du mode d'élaboration du matériau, a une influence importante sur les propriétés mécaniques et la résistance à l'oxydation.

Cependant, en contrôlant la nature, la quantité des ajouts et de silice toujours présente à la surface des grains de nitrure, ainsi que la teneur en impuretés, il est possible de jouer sur la quantité et la viscosité de la phase intergranulaire résiduelle.

Il est donc possible de mettre au point différentes nuances de nitrure de silicium, en fonction des critères d'application.

Bibliographie du chapitre I

- [1] L. J. Bowen, T. G. Carruthers, R. J. Brook: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 61, p335, (1978)

- [2] H. Mandal, D. P. Thompson: Proceedings of the 3rd Conference of the European Ceramic Society, vol. 3, p385, (1993)

- [3] W. D. Kingery: J. Appl. Phys., vol. 30, p301, (1959)

- [4] O. H. Kwon: Ph.D Thesis - Pennsylvania State University, (1986)

- [5] O. H. Kwon, G. L. Messing: Acta. Metall., vol. 39, p2059, (1991)

- [6] T. Rouxel, F. Wakai: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2363, (1992)

- [7] I. W. Chen, L. A. Xue: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p2585, (1990)

- [8] L. J. Bowen, R. J. Weston, T. G. Carruthers, R. J. Brook: J. Mater. Sci., vol. 13, p341, (1978)

- [9] F. F. Lange: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 62, p428, (1979)

- [10] N. S. Rakotoharisoa Rasoldier: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1988)

- [11] D. R. Clarke: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 72, p1604, (1989)

- [12] O. L. Krivanek, T. M. Shaw, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 62, p587, (1979)

- [13] D. R. Clarke, N. J. Zaluzec, R. W. Carpenter: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 64, p601, (1981)

- [14] L. K. V. Lou, T. E. Mitchell, A. H. Heuer: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 61, p392, (1978)

- [15] F. Peni: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1992)
- [16] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p1606, (1990)
- [17] A. Thorel: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1988)
- [18] H. J. Kleebe, M. J. Hoffmann, M. Rühle: Z. Metallkd., vol. 83, p610, (1992)
- [19] B. Widom: J. Chem. Phys., vol. 68, p3878, (1978)
- [20] P. G. De Gennes: J. Phys. Lett., vol. 42, pL377, (1981)
- [21] S. Hampshire: Engineered Materials Handbook, vol. 4, p812, (1991)
- [22] G. Ziegler: Z. Weikstofftech., vol. 14, p147, (1983)
- [23] D. A. Bonnel, T. Y. Tien, M. Rühle: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, p460, (1987)
- [24] L. Themelin: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux Céramiques - Université de Limoges, (1989)
- [25] P. Andrews, F. L. Riley: J. Eur. Ceram. Soc., vol. 5, p245, (1989)
- [26] A. Bouarroudj, P. Goursat, J. L. Besson: J. Mater. Sci., vol. 20, p1150, (1985)
- [27] S. Hampshire, R. A. L. Drew, K. H. Jack: Phys. Chem. Glass., vol. 26, p182, (1985)
- [28] K. Homma, H. Okada, T. Fujikawa, T. Tatuno: J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., vol. 95, p195, (1987)
- [29] C. D. Greskovich, J. A. Palm: Rapport n° AMMRC TR 80-46, (1980)
- [30] M. Mitomo, Y. Hasegawa, Y. Bando, A. Watanabe, H. Suzuki: Yogyo Kyokai. Shi, vol. 88, p298, (1980)

- [31] F. F. Lange, B. I. Davis, D. R. Clarke: J. Mater. Sci., vol. 15, p601, (1980)
- [32] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2050, (1992)
- [33] J. A. Todd, Z. Y. Xu: J. Mater. Sci., vol. 24, p4443, (1989)
- [34] J. Heinrich, M. Böhmer: Ber. Dtsch. Keram. Ges., vol. 61, p399, (1984)
- [35] S. C. Singhal: J. Mater.Sci., vol. 11, p500, (1976)
- [36] M. H. Lewis, P. Barnard: J. Mater. Sci., vol. 15, p443, (1980)
- [37] C. F. Chen, T. Y. Tien: Mater. Sci. For., vol. 47, p204, (1989)
- [38] L. K. L. Falk, G. L. Dunlop: J. Mater. Sci., vol. 22, p4369, (1987)
- [39] W. E. Lee, G. E. Hilmas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 72, p1931, (1989)
- [40] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2037, (1992)
- [41] M. M. Chadwick, D. S. Wilkinson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 76, p376, (1993)
- [42] W. E. Lee, C. H. Drummond, G. E. Hilmas, S. Kwan: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p3575, (1990)
- [43] L. A. Pierce, D. M. Mieskowski, W. A. Sanders: J. Mater. Sci., vol. 21, p1345, (1986)
- [44] M. K. Cinibulk, G. Thomas, S. M. Johnson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p1606, (1990)
- [45] T. Chartier, J. L. Besson, P. Goursat, W. Mustel: J. Phys., vol. 47, pC₁-673, (1986).

Ouvrage de base:

G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting: J. Mater. Sci., vol. 22, p3041, (1987)

CHAPITRE II

Dispositif expérimental:

- 1) Caractérisations mécaniques**
- 2) Recuits des échantillons**
- 3) Investigations microstructurales.**

Dans ce second chapitre, les diverses techniques expérimentales, utilisées dans le cadre de notre étude, sont présentées.

Dans un premier temps, nous décrivons les différents essais mécaniques retenus pour caractériser nos nuances.

Afin de favoriser la dévitrification de la phase aux joints de grains, présente dans certaines de nos variétés de nitrure de silicium, nous avons effectué des recuits sous air. Dans un second temps, nous exposons donc rapidement les particularités de ce type d'essais.

Dans le troisième paragraphe, nous parlons des différentes techniques d'investigation microstructurale. Nous insistons sur la diffraction des rayons X, les microscopies électroniques en transmission et à balayage, ainsi que sur la possibilité de les coupler à des techniques d'analyse chimique.

I. Techniques de caractérisation mécanique.

Afin d'étudier le comportement mécanique de nos différentes nuances, deux types d'essais ont été retenus:

i) le premier est du type statique et de longue durée: c'est le fluage. Une contrainte constante est appliquée à un échantillon, à une température fixée, et la courbe déformation-temps est enregistrée.

ii) Le second est aussi du type statique, mais de durée beaucoup plus courte: ce sont les essais de flexion et de mesure de la ténacité et de la dureté par indentation.

Nous détaillons les modalités de ces essais dans les paragraphes suivants.

I.1. Essais de fluage.

La déformation sous charge uniaxiale permet l'obtention d'états de contrainte et de déformation bien homogènes au sein de l'échantillon. Aussi, nous avons choisi de caractériser nos différentes nuances de nitrure de silicium au moyen de la déformation par fluage en compression. De plus, pour cette méthode, la forme des éprouvettes et l'appareillage restent relativement simples.

Les essais mécaniques à haute température ont été effectués sous air, donc en atmosphère oxydante, selon un type de sollicitation proche des conditions d'utilisation de ce type de céramiques.

Lors d'une expérience de fluage en compression, on enregistre à tout instant la variation de longueur Δl de l'éprouvette. La déformation rationnelle ϵ est calculée point par point grâce à la relation:

$$\epsilon = \int_{l_0}^{l_t} \frac{dl}{l} = \text{Ln} \left(\frac{l_t}{l_0} \right) = \text{Ln}(1 - \epsilon_0) \quad (\text{II.1})$$

avec $\epsilon_0 = |\Delta l|/l_0$ la déformation rapportée à la longueur initiale de l'éprouvette.

Les dimensions finales de l'éprouvette sont mesurées afin de corriger la déformation enregistrée. La vitesse de déformation est elle aussi calculée point par point grâce à la relation:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta t} \quad (\text{II.2})$$

Puisque les taux de déformation ultimes de nos échantillons étaient faibles (au maximum 10 %), nous avons supposé que la contrainte demeurerait constante pendant toute la durée de l'essai.

I.1.1. Préparation des échantillons de déformation.

Les éprouvettes utilisées sont des parallélépipèdes de dimensions $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$. Cela représente un bon compromis entre le flambage et le poinçonnement, pour obtenir un essai uniaxial homogène. Elles sont prélevés au cœur des pastilles de nitrure densifiées, au moyen d'une découpe à la scie diamantée (figure 1).

I.1.2. Description du dispositif de fluage.

La machine utilisée est dérivée de celle mise au point initialement par Richard Duclos [1]. La figure 2a représente schématiquement le dispositif d'application de la charge. L'éprouvette est comprimée entre deux pistons en alumine polycristalline. Le piston inférieur (1) est fixe, tandis que le supérieur (2) est mobile et transmet la charge à

l'échantillon. Cette charge est matérialisée par des poids (3), suspendus à l'extrémité d'un bras de levier (4) de facteur multiplicatif 9. Sur la figure 2b, on peut voir une vue détaillée du montage au voisinage de l'éprouvette. Des sabots en nitrure de silicium (6), de section identique à celle des pistons en alumine et de hauteur 35 mm, évitent tout risque d'indentation de ceux-ci. Seule une très faible diffusion entre Si_3N_4 et Al_2O_3 a été détectée. Cependant, on décollait facilement les sabots après chaque essai et un léger polissage au papier carborundum suffisait pour éliminer tout produit de réaction. Trois pastilles de SiC, disposées en trèfle (7), permettent de réduire les contraintes transmises par l'éprouvette au niveau des sabots de nitrure de silicium. Lors des essais de fluage, nous n'avons pas remarqué de réaction entre le carbure et le nitrure de silicium. L'indentation éventuelle des pastilles est corrigée après comparaison de la déformation mesurée au micromètre à celle enregistrée lors des essais.

La variation de longueur de l'éprouvette est déterminée à l'aide d'un système d'extensométrie. Il est constitué d'une tige de rappel en alumine polycristalline (9), de 3 mm 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 différentes variations de longueur 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 au début et à la fin des essais.

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+30 % Rh / Pt+6 % Rh. La soudure chaude est placée à proximité immédiate de l'éprouvette et la température est enregistrée en continu. Dans ces conditions, elle est maintenue constante à $\pm 2^\circ\text{C}$ pendant toute la durée de l'essai. Ce dispositif permet d'atteindre une température maximale de 1450°C .

I.2. Essais de flexion.

La température des essais était comprise dans la fourchette ($20-1200^\circ\text{C}$). Les échantillons ont été caractérisés en flexion trois points. Ce sont des parallélépipèdes de dimensions $24 \times 4 \times 2 \text{ mm}^3$. Afin d'éliminer les amorces de rupture, les arêtes inférieures sont chanfreinées (figure 3). Les éprouvettes sont posées sur deux rouleaux dont l'écartement est de 20 mm. La charge est appliquée par l'intermédiaire d'un troisième rouleau identique aux premiers, placé en leur milieu. Le dispositif est placé à l'intérieur d'un four,

dont l'élément chauffant est en carbure de silicium et fonctionne sous air. Lors des essais, une vitesse de déformation constante de 0,5 mm/mn a été appliquée à l'éprouvette. La fin du test est effective lorsque la rupture de l'échantillon intervient. On mesure alors la force à la rupture sur l'enregistreur. La valeur de la résistance à la flexion, en Pascals, s'en déduit par la relation suivante:

$$\sigma_f = \frac{1,5 F L}{b h^2} \quad (\text{II.3})$$

où F est la force à la rupture (en Newtons) , L la distance entre appuis (en mètres), b la largeur de l'éprouvette (en mètres) et h sa hauteur (en mètres). Quatre essais par température ont été réalisés, afin d'obtenir une valeur moyenne de σ_f .

I.3. Essais de ténacité et de dureté.

Des séries d'indentation Vickers ont été réalisées sur des surfaces polies miroir de nos différentes nuances de nitrure de silicium, afin de déterminer les valeurs de ténacité et de dureté. Celles-ci sont obtenues en faisant la moyenne de cinq résultats d'empreintes effectuées tous les 1,5 mm, sous une charge de 20 kg, ce qui supprime tout phénomène d'interaction.

En définissant a (en mètres) comme sur la figure 4, la dureté H_v en Pascals, est donnée par:

$$H_v = 1,8544 \frac{F}{(2 a)^2} \quad (\text{II.4})$$

où F est la force appliquée en Newtons et a caractérise la taille de l'empreinte.

Pour des essais d'indentation sur des céramiques, on distingue essentiellement deux modes de fissuration (figure 4): le mode selon Palmqvist ($c/a < 3$) et la fissuration demi-circulaire ($c/a > 3$). Le passage d'un mode à l'autre dépend du matériau et de la charge d'indentation. Différentes formules ont été proposées pour calculer la ténacité à partir du type de fissure observée. Cependant, les valeurs de K_{1C} obtenues par indentation doivent être considérées plutôt à titre comparatif que de manière absolue. Afin de comparer les valeurs obtenues pour nos différentes nuances, il a été jugé préférable de calculer la ténacité avec une seule formule, indépendamment du rapport c/a. Pour nos matériaux, nous avons trouvé de manière générale $c/a < 3$ et avons donc utilisé la relation de Palmqvist:

$$K_{1C} = \frac{0,035}{3} (H_v \sqrt{a}) \left(\frac{3E}{H_v} \right)^{2,5} \left(\frac{1}{a} \right)^{-0,5} \quad (\text{II.5})$$

où E est le module d'Young, qui vaut environ 315 GPa, a et l caractérisant l'empreinte (figure 4) et étant mesurés sur des micrographies obtenues par microscopie électronique à balayage.

II. Recuits des échantillons.

Différents travaux ont montré que l'on peut faire recristalliser la phase intergranulaire du nitrure de silicium, par l'intermédiaire de recuits. Ceux-ci sont effectués généralement sous azote gazeux [2-7], sous argon [8] ou sous air [9]. Cependant, dans la plupart des applications du nitrure de silicium (pièces de moteurs à turbines, outils de coupe...) les conditions sont oxydantes. Dans la littérature, les conditions de recuit sont différentes suivant le type d'additif utilisé, la température étant généralement comprise dans l'intervalle 1100-1500°C et le temps entre 5 et 72 heures [2-9]. Pour notre part, les recuits ont été effectués sous air, la température variant entre 1150 et 1340°C et la durée entre 5 et 72 heures.

Dans le cadre de cette étude, les échantillons sont essentiellement des parallélépipèdes, de dimensions 4 x 4 x 8 mm³. Ils sont recuits, sous air, dans la machine de déformation. Pour les essais de fluage ultérieurs, afin d'observer l'influence de la recristallisation sur le comportement mécanique à haute température, la couche superficielle d'oxydation a été éliminée par polissage mécanique. Une épaisseur de 0,5 mm est enlevée sur chaque face, de sorte que la taille finale des échantillons recuits, qui sont ensuite déformés, est la même que celle des échantillons bruts de frittage, à savoir 3 x 3 x 7 mm³.

En collaboration avec l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (Equipe de Robert Schaller), des essais de frottement intérieur ont été réalisés sur nos nuances de nitrure de silicium (pour plus de détails sur cette technique, on peut se reporter à l'annexe 1). Ces essais peuvent être également regardés comme un type particulier de recuits. La température n'est pas constante, mais évolue régulièrement de 20 à 1330°C (à la vitesse de 1 °C/mn), une faible contrainte (de l'ordre de quelques MPa) est appliquée de manière cyclique à l'échantillon et tout cela se déroule sous un vide poussé (10⁻⁶ Torr). C'est surtout pour cet aspect que ces essais nous sont apparus intéressants. Les échantillons ont été dans ce cas des parallélépipèdes de dimensions 60 x 4 x 1 mm³.

III. Techniques de caractérisation microstructurale.

La microstructure des échantillons bruts de frittage ou recuits, non déformés ou déformés, a été caractérisée essentiellement par microscopie électronique en transmission conventionnelle (MET).

En combinant les fonctionnements en mode image et diffraction, cette technique permet de différencier facilement les phases présentes dans l'échantillon, ainsi que leur caractère cristallin ou vitreux. Lorsque les poches de phase aux joints étaient de dimensions réduites, la technique de la microdiffraction (MD) a été employée pour déterminer leur nature.

Parallèlement, pour faciliter l'identification des différentes phases et pour avoir accès à leur composition chimique, la spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) a été utilisée. Lorsque les plages à analyser étaient de petite taille, les mesures ont été effectuées par microscopie électronique en transmission et en balayage (METB) ou par la méthode de la sonde, afin d'avoir une taille de sonde réduite.

La présence ou non de fins films vitreux intergranulaires, d'épaisseur caractéristique 1 à 2 nanomètres, a été vérifiée par microscopie électronique en haute résolution (METHR). En effet, dans le cas où le matériau comporte une phase vitreuse répartie sous la forme de plages de taille importante (typiquement quelques micromètres), il est facile par la technique du champ noir de caractériser sa distribution. Cela se fait en sélectionnant le halo diffus de diffraction qui la caractérise. Par contre, dans le cas où les plages amorphes sont petites (inférieures à 0,5 μm), il n'est pas facile d'obtenir seulement le halo caractéristique. En effet, la taille du diaphragme de diffraction étant limitée, on incorpore, dans la majorité des cas, des grains de nitrure environnant. Cela conduit à des clichés de diffraction mixte, où le halo diffus est masqué par des spots relatifs à la matrice cristalline, ce qui empêche une sélection stricte de celui-ci. Les images en fond noir sont alors de mauvaise qualité. Par la METHR, en orientant de manière adéquate les grains de nitrure de part et d'autre du film supposé existant et en sélectionnant les taches de diffraction inhérentes à ceux-ci, on peut mettre en évidence l'empilement des colonnes atomiques dans les grains et ainsi la présence ou non du fin film vitreux intercristallin [10].

Lors des recuits ou des essais de déformation à haute température, nos différentes nuances de nitrure de silicium s'oxydent, ce qui provoque l'apparition de nouvelles phases, cristallines ou amorphes, à la surface des échantillons. Pour les identifier, nous

avons utilisé deux techniques: la microscopie électronique en balayage (MEB) combinée à l'analyse chimique par dispersion d'énergie (EDS) et la diffraction des rayons X (DRX).

III.1. Observations en MET.

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

III.1.1. Prémincissement mécanique.

On découpe dans l'échantillon à observer des lames à faces parallèles d'environ 300 μm d'épaisseur. Cette opération se fait à l'aide d'une scie diamantée. Le prémincissement par polissage mécanique se fait à l'aide d'une poudre abrasive de carbure de silicium, à grains très fins (la taille moyenne des grains est de 3 μm), humidifiée, reposant sur une plaque de verre. Une fois la première face de la lame polie, celle-ci est retournée et collée au fond d'une cuvette réalisée dans une lame de verre, par attaque à l'acide fluorhydrique. Cette méthode permet une bonne planéité et un contrôle de l'épaisseur finale qui est de l'ordre de 25 à 30 micromètres. On peut voir le dispositif de prémincissement mécanique sur la figure 5. La seconde étape consiste en un bombardement ionique pour atteindre une épaisseur inférieure à quelques centaines de nanomètres.

III.1.2. Bombardement ionique.

L'amincissement final par ce procédé fournit, grâce à des conditions bien contrôlées et reproductibles, des lames minces ayant de grandes régions transparentes et représentatives de l'échantillon massif. Il permet en outre de conserver une direction donnée, telle celle de déformation, en donnant une forme particulière à la lame.

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

Sur l'amincisseur ionique Gatan que nous avons utilisé, dans le cas d'un bombardement simultané sur les deux faces de la lame, les conditions les mieux adaptées aux différentes nuances de nitrure de silicium sont les suivantes:

- tension d'accélération de 5 kV
- courant ionique par canon de 50 mA
- angle du faisceau de 12°
- durée d'amincissement comprise entre 7 et 15 heures.

Afin d'éviter les problèmes d'accumulation de charges électriques au cours de l'observation, ce qui provoque des déflexions importantes du faisceau électronique, un film de carbone est vaporisé sur les lames amincies. Cela les rend conductrices en surface.

III.1.3. Microscopes électroniques et microanalyses EDS.

Les observations ont été effectuées sur un microscope Jeol 200CX fonctionnant sous une tension d'accélération de 200 kV et un microscope Philips CM30 opérant sous une tension de 300 kV. L'analyse chimique des différentes phases a été réalisée principalement à l'aide du Philips CM30 équipé d'un système de microanalyse X par dispersion d'énergie Tracor. Ce système tire son efficacité, pour l'analyse des éléments légers, d'un détecteur au germanium sans "fenêtre". Il est ainsi possible de détecter des photons de basse énergie, correspondant à des éléments dont le numéro atomique est supérieur à 5 (carbone, azote, oxygène...). Des analyses moins fines sont obtenues au moyen du Jeol 200CX, relié à un dispositif de microanalyse Link.

Les observations en haute résolution ont été effectuées avec le Philips CM30. La limite de résolution de ce microscope est de 0,26 nm.

III.2. Observations au MEB.

En ce qui concerne leur préparation, les échantillons de MEB ont été simplement métallisés par vaporisation d'un film de carbone, après collage sur un porte objet, sans attaque préalable. Les observations de la couche oxydée, présente à la surface des échantillons recuits ou déformés à haute température, ont été effectuées sur un microscope à balayage Cambridge, sous une tension d'accélération de 20 kV. Un système de microanalyse Link a permis d'avoir accès à la composition chimique des différentes phases en présence.

III.3. Analyse par diffraction des rayons X.

Pour confirmer les informations fournies par les observations au MEB, les surfaces des échantillons recuits ou déformés à haute température ont été analysées par la technique de diffraction des rayons X. Cette technique permet d'avoir accès au caractère, vitreux ou cristallin, des nouvelles phases qui apparaissent.

Les échantillons à analyser sont préalablement fixés sur un porte objet adapté au diffractomètre. Pour cela, nous avons utilisé de la cire amorphe, afin d'éviter que des pics de phases cristallines parasites ne viennent s'ajouter au spectre de l'échantillon. D'autre part, la malléabilité de la cire facilite l'ajustement du niveau de la surface cible (figure 6). Nous avons utilisé un diffractomètre Siemens Kristalloflex 810, équipé d'une anticathode au molybdène ($\lambda = 0,1790206$ nm) et d'un goniomètre horizontal. Les conditions d'excitation utilisées étaient une tension de 40 kV et une intensité de 20 mA.

IV. Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre les différentes techniques de caractérisation chimique, mécanique et microstructurale utilisées dans le cadre de notre étude.

Bibliographie du chapitre II

- [1] R. Duclos: Thèse d'Etat en Sciences Physiques - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1980)

- [2] D. A. Bonnell, T. Y. Tien, M. Rühle: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, p460, (1987)

- [3] W. E. Lee, G. E. Hilmas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 72, p1931, (1989)

- [4] J. S. Vetrano, H. J. Kleebe, E. Hampp, M. J. Hoffmann, R. M. Cannon: J. Mater. Sci. Let., vol. 11, p1249, (1992)

- [5] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p1606, (1990)

- [6] C. F. Chen, T. Y. Tien: Mater. Sci. For., vol. 47, p204, (1989)

- [7] M. K. Cinibulk, G. Thomas: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2037, (1992)

- [8] M. M. Chadwick, D. S. Wilkinson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 76, p376, (1993)

- [9] L. K. L.Falk, G. L. Dunlop: J. Mater. Sci., vol. 22, p4369, (1987)

- [10] A. Thorel: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1988)

CHAPITRE III

Dévittrification de la phase
intergranulaire du nitrure de
silicium.

Dans ce troisième chapitre, nous présentons les résultats concernant la dévitrification de la phase aux joints de grains de certaines de nos nuances de nitrure de silicium.

Dans un premier temps, nous décrivons rapidement le procédé d'élaboration des différents matériaux, en justifiant le choix des ajouts de frittage.

Ensuite, après une description de la microstructure des nuances brutes de frittage, nous étudions la recristallisation de la phase intergranulaire, par l'intermédiaire de recuits à haute température effectués sous air. L'influence de la température et du temps de recuit, sur la fraction de phase qui cristallise et sur les espèces qui apparaissent, est examinée. L'importance des impuretés est également soulignée. Parallèlement, on observe l'évolution de la surface des échantillons en fonction des mêmes paramètres.

Enfin, les résultats obtenus sont discutés.

I. Elaboration des nuances utilisées-Choix des additifs de frittage.

Gazza fut le premier à indiquer que les propriétés mécaniques à haute température du nitrure de silicium, fritté avec Y_2O_3 comme additif, étaient améliorées par rapport à celles des matériaux densifiés avec MgO [1].

L'oxyde d'yttrium a donc été couramment utilisé pour augmenter le caractère réfractaire de la phase vitreuse intergranulaire, présente dans le nitrure de silicium densifié par la technique du frittage en phase liquide [2-6]. Cependant, le nitrure de silicium et les phases oxynitrures formées à partir de SiO_2 , Si_3N_4 , Y_2O_3 , souffrent d'une trop grande sensibilité à l'oxydation [7-8]. Ces oxynitrures sont au nombre de quatre. Ils sont répertoriés sous les appellations suivantes: phase J, phase K, $Y_2O_3 \cdot Si_3N_4$ et phase H. Nous donnons, dans la suite, une brève présentation de ces différentes espèces.

I.1. Phase J.

Bien que différentes compositions lui aient été attribuées: $Y_4Si_3O_6N_4$ par Tsuge [9], $Y_6Si_3O_9N_4$ par Rae [10] et Wills [11], on admet désormais la formulation $Y_4Si_2O_7N_2$ ou $2Y_2O_3 \cdot Si_2N_2O$ [7, 12-13]. Cette phase est de structure cristallographique monoclinique et ses paramètres de maille sont les suivants: $a = 1,1038$ nm, $b = 1,0076$ nm, $c = 0,7552$ nm et $\beta = 228^\circ 46'$. Elle est isostructurale à la série des silicates de type Wöhlérite Cuspidine ($Ca_4Si_2O_7F_2$) [12]. C'est une phase stable jusqu'à $1750^\circ C$ sous une atmosphère d'azote.

Par contre, la phase J est très sensible à l'oxydation, ce qui conduit à la formation du monosilicate d'yttrium, Y_2SiO_5 , dès 800°C [14]. L'expansion volumique qui accompagne la réaction introduit des contraintes internes accommodées par fissuration sur les bords de l'échantillon. Il s'ensuit des fissures de corrosion en croix de malte lorsque les échantillons sont cubiques [14]. La couche corrodée n'étant pas protectrice, la cinétique d'oxydation obéit à un régime de réaction, c'est à dire un gain de poids linéaire en fonction du temps [14].

I.2. Phase K.

Lange a été le premier à montrer l'existence de cette phase [7]. Sa formulation $YSiO_2N$ ou $Si_2N_2O.Y_2O_3$ a été confirmée par Jack [15], Gauckler [16] et Goursat [14]. Elle est de structure hexagonale avec les paramètres de maille suivant: $a = 0,7021$ nm et $c = 0,9100$ nm. Elle est isostructurale à la Wollastonite (α - $CaSiO_3$) [17]. La sensibilité à l'oxydation de la phase K est voisine de celle de la phase J. Elle s'oxyde dès 800°C avec formation de disilicate d'yttrium $Y_2Si_2O_7$. Là encore, le revêtement d'oxyde n'est pas protecteur et l'attaque se propage linéairement en fonction du temps [14].

I.3. Phase $Y_2O_3.Si_3N_4$.

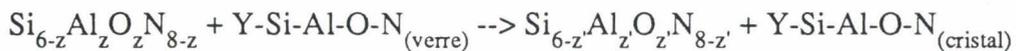
Rae a montré que cette phase est isostructurale à la série des silicates de type méililite: $CaMgSi_2O_7$ (Akermanite) et $Ca_2Al(SiAlO_7)$ (Gehlenite) [10]. Sa structure permet l'accommodation d'impuretés comme le calcium ou le magnésium. Une telle accommodation a pour effet de minimiser la quantité de phase vitreuse aux joints de grains. De structure cristallographique hexagonale, les paramètres de maille sont $a = 0,7603$ nm, $c = 0,4910$ nm pour Tsuge [9] et $a = 0,7598$ nm, $c = 0,4908$ nm pour Wills [12]. L'oxydation de cette phase est linéaire avec le temps dans l'intervalle de températures 1000-1300°C et conduit à la formation d' $Y_2Si_2O_7$ [7].

I.4. Phase H.

Des quatre oxynitrures, la formulation de cette phase a été la plus discutée. Elle est de structure hexagonale et ses paramètres de maille sont $a = 0,9436$ nm et $c = 0,6822$ nm [12]. Jack lui a attribué la composition $10Y_2O_3.9SiO_2.Si_3N_4$ [15], que Thompson écrit sous la forme $Y_5(SiO_4)_3N$ compte tenu de son isotypisme avec la fluoroapatite $Ca_5(PO_4)_3F$ [18]. Finalement Lange a proposé la formulation $Y_9(SiO_{3,5}N_{0,5})_6O_2$ pour répondre à la formulation générale des oxyapatites de terres rares [19]. Cet oxynitrure de structure lacunaire est stable jusqu'à 1750°C sous atmosphère d'azote. Au delà, il se

décompose lentement pour donner Y_2O_3 et Y_2SiO_5 [12]. Par contre, la réaction dans l'air de la phase H débute vers $770^\circ C$ [20]. Entre 800 et $1200^\circ C$, il se forme de l'apatite-oxygène $Y_{4,67}(SiO_4)_3$ et pour des températures supérieures, la réaction d'oxydation de la phase H conduit à la formation d' Y_2SiO_5 et d' $Y_2Si_2O_7$ [20]. Plus la température est élevée, plus la proportion de phase $Y_2Si_2O_7$ augmente au détriment de la phase Y_2SiO_5 [20].

Pour prévenir la formation de ces oxynitrides très fortement sensibles à l'oxydation, on ajoute généralement à l'oxyde d'yttrium, lors de l'élaboration du nitrure de silicium, une certaine quantité d'alumine (Al_2O_3). L'alumine se substitue aisément, sous la forme Al-O, aux groupements Si-N du réseau de nitrure et entre en solution dans la phase intergranulaire [3, 21-24]. Le produit final est une mosaïque de grains SiAlON plus ou moins substitués de formule générique $Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}$, scellés par une phase intergranulaire Y-Si-Al-O-N de viscosité et de tenue à l'oxydation très convenable [3, 21-23]. Par ailleurs, si la composition en est adaptée, la cristallisation de la seconde phase aux joints de grains peut être déclenchée par un traitement thermique post-frittage approprié, selon la réaction type [21-22, 25-27]:



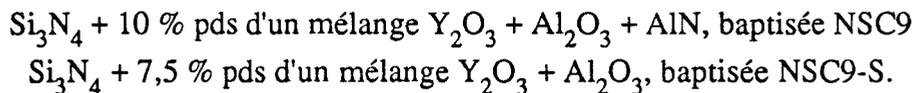
Cette dévitrification demeure cependant incomplète si la quantité d'alumine introduite ou le taux d'impuretés sont excessifs [28-29]. Lorsque celle-ci est suffisante, on détecte une amélioration de la résistance mécanique à haute température, en particulier en fluage [22, 30-32].

Pour notre étude, deux nuances de nitrure de silicium ont été élaborées par frittage en phase liquide. La première ne contient que de l'oxyde d'yttrium et de l'alumine comme additifs de frittage. La seconde contient ces mêmes ajouts plus du nitrure d'aluminium (AlN). Parallèlement, une troisième nuance, élaborée sans ajout de frittage, a également été développée dans le but d'obtenir un matériau avec une quantité minimale de phase vitreuse intergranulaire. Dans le paragraphe suivant, nous détaillons la préparation de ces nuances.

I.5. Elaboration des nuances.

Pour les deux variétés de nitrure élaborées par la technique du frittage en phase liquide, la méthodologie employée est la même. On prépare tout d'abord une barbotine. Dans une grande jarre, on mélange les poudres de nitrure de silicium (constituée de 80 % vol. de

phase α et 20 % vol. de β) et d'additifs de frittage. On ajoute de l'eau déminéralisée, un défloculant et des billes en nitrure de silicium destinées à homogénéiser et à broyer le mélange. On dispose ensuite l'ensemble sur un tourne-jarre pendant une durée adéquate. Après récupération et tamisage de la barbotine, on coule celle-ci dans des moules disposés sur une surface absorbant l'eau. Une fois celle-ci éliminée, les pièces moulées sont séchées à l'étuve avant d'être disposées dans un four, dans un lit de poudre de même composition que les pièces. La température de frittage est de l'ordre de 1750°C. Nos nuances élaborées par cette technique ont les compositions suivantes:



En ce qui concerne la nuance à bas ajouts, la technique de préparation est différente. On prépare un mélange constitué par de la poudre β - Si_3N_4 (60 % vol) et de la poudre α - YSiAlON (40 % vol). L'ensemble est atomisé. La fine poudre récupérée est pressée à froid pour obtenir un compact. Enfin, on dispose ce compact dans le four, dans un lit de poudre de même composition et on le fritte aux alentours de 1800°C, sous une pression d'azote de quelques bars. La nuance élaborée de cette manière est baptisée SiAlON .

Dans le paragraphe suivant, nous étudions la microstructure des différentes nuances brutes de frittage et leurs caractéristiques mécaniques principales.

II. Nuances brutes de frittage: microstructure et propriétés mécaniques.

La microstructure de nos trois nuances de nitrure de silicium brutes de frittage a été étudiée par MET. Des analyses complémentaires par METHR, MD, spectrométrie EDS et DRX ont également été effectuées. Enfin, des essais mécaniques nous ont permis d'avoir accès à la dureté, à la ténacité, à la résistance à la flexion à la température ambiante et à haute température (jusqu'à 1200°C).

II.1. Nuance NSC9.

En ce qui concerne cette nuance, deux types d'échantillons ont été utilisés par la suite:

-les premiers, appelés échantillons A, ne contiennent pas la croûte de frittage. On appelle croûte ou bogue de frittage, la zone affectée sur une certaine épaisseur par le contact direct de la pièce avec le lit de poudre dans le four. Ils proviennent de pastilles

volumineuses (7-8 mm de hauteur et 80 mm de diamètre) et ont une taille de $8 \times 4 \times 4 \text{ mm}^3$ (figure 1a).

-les seconds, baptisés échantillons B, proviennent d'une pastille beaucoup plus fine qui contient la bogue de frittage. Leur taille est typiquement celle de la pastille: $40 \times 4,5 \times 4,5 \text{ mm}^3$ (figure 1b).

La microstructure de ces deux types d'échantillons a été observée, alors que pour les propriétés mécaniques autres que le fluage, seuls les échantillons de type A ont été caractérisés.

II.1.1. Echantillons A.

Les observations de MET, réalisées dans un échantillon A brut de frittage, ont montré que le matériau est biphasé. Des grains de nitrure de silicium β ($d \approx 0,7 \mu\text{m}$) sont noyés au sein d'une phase amorphe distribuée aux joints de grains (figures 2a et 2b). La phase vitreuse apparaît sous différentes formes: localisée aux nœuds triples, larges et moyennes plages (figure 2a). La technique du champ noir a été une aide efficace pour caractériser sa répartition au sein du matériau (figure 2b). Grâce à la METHR, on a pu mettre en évidence la présence de fins films vitreux aux interfaces nitrure-nitrure (figures 3 et 4). L'épaisseur du film, quand il est présent, est constante dans tout l'échantillon et vaut environ 1 nm (figures 3 et 4). Cependant, pour certains de ces interfaces, aucun film amorphe n'a été détecté (figure 5). La METHR a également montré la présence de marches atomiques à la surface des grains de nitrure de silicium (figure 3). Des petits grains $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, de forme plus ou moins arrondie, ont été observés dans certaines poches de phase amorphe (figures 6a et 6b). Enfin la présence de rares plages cristallines de phase aux joints a été notée (figure 7).

La DRX n'a fait apparaître que les pics de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, confirmant ainsi l'absence de seconde phase cristalline en quantité appréciable et le caractère amorphe de la phase intergranulaire (figure 8).

Les analyses chimiques par EDS ont montré, que la phase intergranulaire est essentiellement un verre à base Y-Si-Al-O (figure 2a). Aucune évidence de la présence d'azote dans la phase aux joints n'a pu être détectée. Cependant, il est à souligner que le pic de carbone, dû à la contamination de l'échantillon lors de l'analyse, peut masquer le pic d'azote. Par intégration de l'aire sous les pics du spectre, faisant l'hypothèse que la phase intergranulaire est formée de composés oxydes stoéchiométriques, nous avons pu

évaluer sa composition. Elle est la suivante et a été placée dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 9):

$$46,4 \text{ \% pds } \text{Y}_2\text{O}_3 - 24,9 \text{ \% pds } \text{Al}_2\text{O}_3 - 28,7 \text{ \% pds } \text{SiO}_2$$

Une légère substitution de Si par Al et N par O ainsi que la présence de Mg a également été détectée dans les grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (figure 2a).

Enfin, nous avons pu également constater que les rares plages cristallines de phase aux joints étaient à base des éléments Y, Si, Al, Mg et O (figure 7).

Il est à noter que l'on détecte du magnésium dans notre matériau, alors qu'aucun ajout le contenant n'a été introduit.

II.1.2. Echantillons B.

D'une manière générale, la microstructure de ce type d'échantillon est identique à celle des échantillons A (figure 10). La microdiffraction confirme le caractère vitreux de la phase aux joints (figure 10). Celle-ci est distribuée de la même manière que dans les échantillons A, à savoir: nœuds triples, petites et moyennes poches, fins films intercrystallins. On détecte également la présence de rares grains de SiC (figure 11). Aucune autre phase cristalline n'est observable.

Par contre, les résultats obtenus par EDS font apparaître deux différences importantes par rapport aux échantillons A. Si la phase intercrystalline est toujours un verre Y-Si-Al-O et si on ne peut toujours pas affirmer que de l'azote y soit incorporé (figure 10), cette phase contient en plus l'élément Mg sous forme d'impureté (figure 10). Quant aux grains $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, ils sont toujours substitués en Al et O, mais ne contiennent plus de magnésium (figure 10). Là encore, il est important de souligner l'importance de l'impureté Mg, dont la distribution est différente de celle des échantillons A.

II.2. Nuance NSC9-S.

Comme pour la nuance NSC9, ce matériau est biphasé et constitué de grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ baignant dans une phase amorphe intergranulaire (figure 12). La taille des grains est plus faible ($d \approx 0,5 \mu\text{m}$) ainsi que celle des plages vitreuses. Cependant la phase intercrystalline est distribuée de manière identique à celle de la précédente nuance: plages, points triples, films.

La phase aux joints est un verre Y-Si-Al-O avec un taux d'Al plus faible que pour la nuance NSC9 en raison de l'absence de l'ajout AlN (figure 12). Aucune évidence de la présence d'azote dans la phase intercrystalline n'a été détectée. De la même manière que pour la nuance NSC9, nous avons évalué la composition de la phase vitreuse. Elle est la suivante et a été placée dans le diagramme ternaire SiO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ (figure 9):

$$50,2 \text{ \% pds } Y_2O_3 - 18,9 \text{ \% pds } Al_2O_3 - 30,9 \text{ \% pds } SiO_2$$

Les grains de β -Si₃N₄ sont également substitués en Al et O, mais plus faiblement (figure 12).

Aucune présence de magnésium n'a été enregistrée. Aucune autre phase cristalline que les grains de nitrure n'a été détectée.

II.3. Nuance SiAlON.

Cette dernière nuance brute de frittage est très différente des deux autres. Les diagrammes de DRX font apparaître non seulement les pics de β -Si₃N₄, mais aussi ceux de α -Si₃N₄ (figure 13). On y note également la présence de faibles pics d'une phase inconnue (figure 13). La quantité de phase α a été déterminée par la méthode de Yeheskel [33]:

$$\frac{\alpha}{\alpha + \beta} = \frac{I_{(210)}^{\alpha} + I_{(201)}^{\alpha}}{I_{(210)}^{\alpha} + I_{(201)}^{\alpha} + I_{(101)}^{\beta} + I_{(210)}^{\beta}} \quad (\text{III.1})$$

Pour notre nuance, on obtient:

$$\frac{\alpha}{\alpha + \beta} \approx 20 \text{ \%}$$

Les observations de MET, couplées à l'analyse EDS, montrent que le matériau est constitué de quatre phases différentes. Tout d'abord, on détecte les phases β -Si₃N₄ et α -Si₃N₄. Les grains de la première sont de forme régulière, hexagonale ou baguette selon le plan de coupe (figure 14). Elle est légèrement substituée en Al et O (figure 14). Les grains de la seconde ont l'allure typique des poches de phase amorphe détectées dans les nuances NSC9 et NSC9-S (figure 14). Ils sont cependant bien cristallins et également substitués en Al et O, mais plus fortement que ceux de la phase β (pic d'Al plus élevé). De plus ils contiennent l'élément Y (figure 14). Une troisième phase cristalline est visible.

Elle est ségréguée aux nœuds triples ou sous la forme de petites poches (figures 15 et 16) et localisée préférentiellement au voisinage des grains β - Si_3N_4 (figure 16). Si l'on étudie les résultats obtenus par EDS, cette phase, qui peut être dite intergranulaire, contient une forte teneur en Y (ce qui explique sa teinte très sombre) et O, ainsi que de plus faibles concentrations en Al et Si (figure 15). De la même manière que pour les nuances NSC9 et NSC9-S, nous avons déterminé sa composition. Elle est la suivante et est également placée dans le diagramme ternaire SiO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 (figure 9):

$$60,2 \text{ \% pds } \text{Y}_2\text{O}_3 - 16,8 \text{ \% pds } \text{Al}_2\text{O}_3 - 23,0 \text{ \% pds } \text{SiO}_2$$

Enfin, une très faible quantité de phase amorphe résiduelle est détectée sous la forme de petites poches, localisées au voisinage des grains α - Si_3N_4 (figure 17).

La figure 18 présente une photo de MEB obtenue en électrons rétrodiffusés. On y distingue bien trois phases en présence. Une phase sombre, plutôt en forme de baguettes, qui est la phase β - Si_3N_4 et qui ne contient pas d'yttrium. Une phase un peu plus claire, car contenant une petite quantité d'yttrium, dont les grains ont une forme complexe. C'est la phase α - Si_3N_4 . Enfin une phase très claire, car très chargée en yttrium, localisée en de petites plages au voisinage des étendues légèrement claires. C'est la phase cristalline aux joints. Par contre, on ne détecte pas les petites poches de phase vitreuse.

II.4. Caractéristiques mécaniques des nuances brutes de frittage.

Nous avons caractérisé mécaniquement les nuances brutes de frittage. Pour cela, nous avons dans un premier temps mesuré, à température ambiante, la densité, la dureté Vickers, la ténacité et la résistance à la flexion. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous:

Nuance	Densité (g.cm^{-3})	H_v (GPa)	K_{1C} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	σ_f (MPa)
NSC9	3,2	15,0	6,6	863
NSC9-S	3,2	14,2	6,3	850
SiAlON	3,2	15,5	6,1	904

On peut voir que les propriétés mécaniques à froid sont similaires, même si la nuance SiAlON présente des valeurs de dureté et de résistance à la flexion légèrement meilleures. Par contre, sa valeur de ténacité est un peu plus faible que celles des deux autres variétés de nitrure.

Dans un second temps, nous avons étudié la résistance à la flexion à chaud des nuances NSC9 et NSC9-S. Les températures d'essai ont été de 800, 1000 et 1200°C. Comme le montre la figure 19, jusqu'à 1000°C le comportement demeure correct et est similaire pour les deux nuances, même si on détecte déjà une faible diminution de la résistance à la flexion. Par contre, pour des températures supérieures, on observe une nette diminution de la valeur de σ_f avec l'augmentation de la température d'essai. Cette chute de résistance mécanique est plus marquée pour la nuances NSC9-S que pour la nuance NSC9.

Dans le paragraphe suivant, nous étudions en détail la dévitrification de la phase aux joints de grains présente dans les nuances NSC9 et NSC9-S. La variété SiAlON n'a pas fait l'objet d'une telle étude, car ne contenant qu'un pourcentage infime de phase amorphe résiduelle.

III. Dévitrification de la phase aux joints des nuances NSC9 et NSC9-S.

Afin d'étudier la cristallisation de la phase aux joints de grains de nos nuances de nitrure de silicium, nous avons effectué des recuits à haute température. Deux types de traitement thermique ont été réalisés:

-le premier type concerne des recuits effectués sous air. La température de traitement est atteinte après une période de chauffage et est maintenue constante pendant la durée souhaitée.

-Le deuxième type concerne des recuits effectués, à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, dans un dispositif destiné à l'étude du frottement intérieur. La température évolue constamment depuis l'ambiante jusqu'à 1230°C. Une fois cette dernière température atteinte, l'échantillon est refroidi, à la même vitesse que lors du chauffage, jusqu'à l'ambiante. Ces essais sont effectués sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr et une contrainte cyclique de quelques MPa est appliquée à l'échantillon (annexe 1).

III.1. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9. Recuits classiques.

Cette étude a été effectuée sur les échantillons A, comme sur les échantillons B. Cependant, elle a été nettement plus approfondie sur les éprouvettes de type A.

III.1.1. Echantillons A.

Les recuits sous air ont été principalement réalisés à 1280 et 1340°C. Trois durées différentes ont été choisies: 5, 24 et 72 heures. Un traitement thermique complémentaire de 72 heures à 1150°C a également été effectué. Dans la suite, nous exposons recuit par recuit les résultats obtenus.

III.1.1.a. Recuit de 72 heures à 1340°C.

Les diagrammes de DRX montrent la cristallisation en surface des phases $Y_2Si_2O_7$ (disilicate d'yttrium) et $\alpha-SiO_2$ (cristoballite) (figure 20). Il est à noter que les pics relatifs au disilicate d'yttrium sont plus intenses que ceux relatifs à la silice (figure 20). Il y a également des pics provenant des grains de nitrure de silicium sous la surface (figure 20).

Par MEB, couplée à la microanalyse EDS, on confirme effectivement la présence de cristaux à forte teneur en Y, Si et O (figure 21). Ceux-ci, comme tout le reste de la surface, sont recouverts d'un film vitreux contenant de l'aluminium (figure 21). On ne voit pas, par contre, de cristaux de silice. Ils sont probablement en dessous de la couche superficielle. On note également la présence de bulles qui font que la surface est boursouflée (figure 22).

Par MET, on observe une dévitrification de la phase intergranulaire. Deux phases cristallines sont identifiées au moyen de l'EDS et de la diffraction: la phase YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) légèrement substituée en Si et N (figures 23a et 23b) et la phase $Y_2Si_2O_7$ (figure 24). Ces deux phases ont déjà été couramment observées dans d'autres études sur le nitrure de silicium [21-22, 26-27]. Au premier abord, ces deux phases ne peuvent pas être distinguées l'une de l'autre. Dans l'échantillon, il y a environ 50 % de YAG et 50 % de disilicate d'yttrium. Un champ noir nous montre que la phase recristallisée est monocristalline sur de vastes étendues (figure 23b).

Cependant, de rares petites poches résiduelles de phase vitreuse, localisées aux nœuds triples, sont également visibles (figure 25). Leur composition chimique, obtenue par EDS, laisse supposer qu'il s'agit de silice amorphe contenant une faible proportion d'yttrium et d'aluminium (figure 25). La METHR montre également qu'il existe un fin film vitreux intergranulaire aux interfaces nitrure-phase recristallisée (figure 26). Son épaisseur est de l'ordre de 1nm et est donc comparable à celle des films observés dans le matériau brut de frittage.

Toutes ces observations nous permettent d'affirmer que la recristallisation de la phase intergranulaire est complète à 98 %.

111.1.1.b. Recuit de 24 heures à 1340°C.

Comme pour le recuit précédent, les diagrammes de DRX montrent qu'il existe une cristallisation superficielle de disilicate d'yttrium et de α -SiO₂ (figure 27). D'une manière générale, les pics de diffraction sont moins intenses que ceux observés lors du recuit précédent. On détecte toujours la présence de pics imputables au nitrure de silicium (figure 27). Comparativement au recuit précédent, ils ont des intensités similaires et semblent donc plus importants par rapport aux pics dûs au disilicate d'yttrium et à la silice. L'oxydation de l'échantillon est donc moins importante qu'après un recuit de 72 heures. Cependant, il est intéressant de noter que le pic principal lié à la silice est, cette fois, plus important que ceux liés à la phase Y₂Si₂O₇ (figure 27).

Après observation en MET, pour ce recuit, on peut chiffrer à 88 % la fraction de phase aux joints qui a cristallisé. Même si on détecte de larges plages monocristallines sur une grande étendue (figures 28a et 28b), on observe également des poches de phase vitreuse résiduelle, comme le confirme la MD (figure 29). Leur composition est identique à celle du verre aux joints dans le matériau brut de frittage. La dévitrification conduit à la formation de trois phases différentes. On observe en effet dans tout l'échantillon 50% d'Y₃Al₅O₁₂ (YAG), 20 % d'Y₂Si₂O₇, mais également 30 % d'une nouvelle phase qui est identifiée par EDS comme étant le monosilicate d'yttrium, Y₂SiO₅. Comme pour le recuit précédent, au premier abord, ces trois phases ne peuvent être distinguées les unes des autres.

111.1.1.c. Recuit de 5 heures à 1340°C.

Grace à la DRX, on détecte toujours la présence de disilicate d'yttrium et de silice à la surface de l'échantillon (figure 30). D'une manière générale, les pics relatifs à ces phases sont faibles. On observe toujours la présence de pics dûs au nitrure de silicium. Ils ont une intensité comparable à ceux observés après un recuit de 72 ou 24 heures (figure 30). Ils semblent donc importants, comparativement à ceux imputables aux deux autres phases. Cela traduit une plus faible oxydation de l'échantillon par rapport aux précédents recuits effectués pendant 24 et 72 heures. Cette fois, il est intéressant de remarquer que les pics liés à la phase fortement chargée en yttrium (Y₂Si₂O₇) sont de nouveau plus importants que ceux liés à la silice (figure 30).

La MET montre que 60 % de la phase aux joints de grains est dévitrifiée et qu'il reste encore 40 % de phase amorphe aux joints, dont la composition est identique à celle de la phase présente dans le matériau brut de frittage. On observe en effet des zones monocristallines sur de grandes distances (figures 31a et 31b). Cette fois, une seule phase a été identifiée: c'est le monosilicate d'yttrium, Y_2SiO_5 (figure 31a). On note par endroit des plages présentant des fronts de cristallisation (figure 32). De même, à l'intérieur de certaines poches vitreuses et au voisinage des grains $\beta-Si_3N_4$, on observe la présence de petits cristaux ayant la forme de langues triangulaires, présentant un front de cristallisation identique à ceux précédemment rapportés (figure 33). Cette configuration nous fait penser que ce pourrait être des germes.

III.1.1.d. Recuit de 72 heures à 1280°C.

Par rapport au recuit effectué pendant la même durée, mais à 1340°C, la DRX révèle essentiellement la présence de la phase $Y_2Si_2O_7$. Seul un très faible pic d' $\alpha-SiO_2$ est visible (figure 34). Le pic [220] relatif au disilicate d'yttrium est très fort, comparativement aux pics d' $Y_2Si_2O_7$ obtenus pour les autres recuits (figure 34). Cela fait penser à une texture, les cristaux d' $Y_2Si_2O_7$ pouvant s'arranger sous la forme d'aiguilles. Cependant, nous n'avons pas vérifié cette hypothèse par MEB. Les pics relatifs aux grains de nitrure de silicium sont également bien présents (figure 34). Le matériau semble moins oxydé qu'après recuit à 1340°C pendant la même durée.

Les investigations en MET montrent que la dévitrification de la phase aux joints de grains est quasiment totale. En effet, 96 % de celle-ci est maintenant cristalline. On observe de grandes étendues monocristallines (figure 35). La phase intergranulaire est composée de 20 % de YAG et de 80 % de disilicate d'yttrium. Comme lors du recuit de 72 heures à 1340°C, on constate la présence de petites poches résiduelles de phase vitreuse qui ont une composition proche de celle de la silice (figure 36). Un fin film vitreux intergranulaire doit également subsister aux interfaces phase recristallisée-nitrure, même si cela n'a pas été vérifié pour ce recuit.

III.1.1.e. Recuit de 24 heures à 1280°C.

Là encore, la DRX traduit la présence en surface de la phase $Y_2Si_2O_7$ (figure 37). Cependant contrairement au recuit effectué à 1280°C, pendant 72 heures, on distingue plus clairement les pics relatifs à la phase $\alpha-SiO_2$ (figure 37). Ils ont néanmoins une plus faible intensité que ceux relatifs au disilicate d'yttrium, dont le caractère très développé de certains pics n'est plus observé, comme précédemment. Enfin, on détecte fortement les

pics inhérent au nitrure de silicium. La couche d'oxyde de surface est donc moins importante.

La MEB, couplée à l'analyse EDS, montre bien la présence en surface de petits cristaux contenant les éléments Y, Si et O (figure 38). Par contre, on ne voit toujours pas de cristaux de silice. D'une manière générale, un film vitreux recouvre les cristaux et la surface de l'échantillon (figure 38).

Grace à la MET, nous avons pu évaluer à 82 % la quantité de phase aux joints cristallisée. On observe de grandes plages monocristallines ainsi que de petites poches de phase vitreuse résiduelle ayant la même composition que le verre brut de frittage (figures 39a et 39b). La phase aux joints est constituée par 60 % d' $Y_3Al_5O_{12}$ et 40 % d' $Y_2Si_2O_7$.

111.1.1.f. Recuit de 5 heures à 1280°C.

Nous n'avons pas effectué de DRX sur cet échantillon. Cependant un rapide examen de sa surface montre que l'oxydation est très faible. En effet, sa couleur est inchangée par rapport à celle du matériau brut de frittage.

Par MET, on constate par contre une dévitrification partielle de la phase aux joints de grains. En effet, 50 % de celle-ci est maintenant cristalline. La phase recristallisée se présente alors sous la forme de plages monocristallines (figure 40), constituée à 30 % de disilicate d'yttrium et à 70 % de monosilicate d'yttrium. Il est à noter que l'on détecte une petite substitution en Al dans les grains d' Y_2SiO_5 (figure 40). Il reste cependant de nombreuses poches de verre dont certaines contiennent des petits cristaux de phases cristallines qui pourraient être des germes (figure 41), localisés au voisinage des grains de nitrure de silicium (figure 41).

111.1.1.g. Recuit de 72 heures à 1150°C.

Pour ce recuit, effectué à relativement basse température, la DRX fait ressortir essentiellement les pics du nitrure de silicium (figure 42), ainsi que la présence des pics liés à la phase α - SiO_2 (figure 42). Apparemment, le matériau ne s'est pas beaucoup oxydé.

Nous n'avons pas chiffré précisément le taux de phase cristalline aux joints qui semble être supérieur à 85 %. Une seule espèce de phase cristalline intergranulaire est détectée. Elle a une allure mouchetée et est distribuée sous la forme de vastes plages

monocristallines (figures 43a et 43b). On remarque également la présence de fronts de cristallisation (figure 44). L'analyse EDS montre que la phase dévitrifiée contient les éléments Y-Si-Al et probablement O (figure 43a).

III.1.2. Echantillons B.

Nous présentons ci après des observations concernant deux recuits qui ont abouti à des résultats intéressants et sensiblement différents de ceux obtenus sur les échantillons de type A.

III.1.2.a. Recuit de 72 heures à 1340°C.

Les diagrammes de DRX font apparaître, en surface, la cristallisation de cristoballite (α -SiO₂) et de kyanite (Al₂SiO₅) (figure 45). Les pics relatifs à la silice sont les plus importants, ce qui prouve que cette phase est majoritaire en surface. Par rapport à l'échantillon de type A recuit dans les mêmes conditions, aucune présence du disilicate d'yttrium n'a été détectée (figure 45).

La MEB, couplée à la microanalyse EDS, confirme les résultats de DRX. On note effectivement la présence d'une couche cristalline de silice recouvrant des aiguilles d'aluminosilicate (figure 46).

En MET, la microstructure post-recuit est, là encore, très différente de celle obtenue avec les échantillons de type A. En effet, on observe la présence de nodules qui ont précipité au sein des poches de phase amorphe présentes dans le matériau brut de frittage ainsi que la non cristallisation de celles-ci (figures 47, 48 et 49). Ces nodules ont une sous-structure très particulière qui pourrait traduire la présence de macles ou de fautes d'empilement (figure 49). L'analyse EDS nous montre que les précipités contiennent essentiellement les éléments Fe, Si, et Cr ainsi que diverses autres impuretés (Ni, W...) en plus faible concentration (figure 49). L'apparition de ce type de nodules a déjà été rapporté dans la littérature [34]. Il est à noter que les éléments Fe et Cr ne sont pas détectés dans la phase vitreuse du matériau brut de frittage, même si leur présence est confirmée par une analyse à la microsonde. Les poches amorphes entourant ces nodules ont approximativement les mêmes concentrations en Y, Si, Al, O et Mg que celles du matériau brut de frittage (figure 49).

111.1.2.b. Recuit de 72 heures à 1150°C.

Les résultats de DRX sont sensiblement différents de ceux obtenus pour le précédent traitement thermique. Si l'on constate toujours la présence superficielle d' α -SiO₂, deux nouvelles phases, Y₂Si₂O₇ et Mg₂Al₄Si₅O₁₈, sont apparues au détriment de la kyanite Al₂SiO₅ (figure 50). On détecte également la présence du nitrure de silicium, ce qui tend à prouver que le matériau s'est moins oxydé que précédemment (figure 50).

La MET révèle également une différence importante, la phase aux joints est recristallisée. Différentes phases ont été identifiées par microanalyse EDS. Une première phase avec des teneurs en Y, Si, Al, et Mg identiques à celles de la phase vitreuse du matériau brut de frittage (figure 51). Une seconde phase, moins sombre, constituée de Al, Mg, Si et ne contenant pas du tout d'Y (figure 52). Enfin, une troisième phase, plus classique, Y₂Si₂O₇ (figure 53). La dévitrification n'est pas totale. Il reste en effet des poches de phase amorphe résiduelle (figures 54 et 55). On observe également la présence de fronts de cristallisation (figure 55). Par contre, aucun nodule à base de Fe, Cr, Si n'a été détecté.

III.2. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9. Frottement intérieur.

Essais mécaniques effectués par A. LAKKI à l'EPFL.

L'échantillon testé par cette méthode a subi le cycle suivant: il a été chauffé depuis l'ambiante jusqu'à 1230°C, puis aussitôt refroidi jusqu'à 20°C à la même vitesse que celle utilisée pour la montée en température. Dans les deux cas une faible contrainte cyclique a été appliquée au matériau.

Si l'on examine les spectres de frottement intérieur, on constate une différence de comportement entre l'étape de montée et celle de descente en température. Lors du chauffage de l'éprouvette, on détecte l'apparition d'un pic de relaxation pour une température de 890°C (figure 56). Parallèlement, on constate une chute du module élastique normalisé (figure 56). Ce phénomène a déjà été rapporté pour le nitrure de silicium [35-38]. Il est attribué à la présence d'une phase vitreuse incristalline et à son ramollissement [35-38]. En effet, le caractère plus ou moins visqueux de la phase intergranulaire, en favorisant le glissement aux joints, provoque une réponse à la sollicitation mécanique qui n'est pas purement élastique. La température d'apparition du pic peut être assimilée à la température de transition vitreuse de la phase amorphe aux joints de grains. Dans le cas du refroidissement de l'échantillon, on ne détecte plus la

présence du pic de relaxation et le module élastique normalisé reste constant (figure 56). Ce type de comportement a été relié à la dévitrification de la phase aux joints de grains du nitrure de silicium [37-38]. Le matériau étant purement cristallin, on a alors une réponse purement élastique à la sollicitation mécanique, ce qui provoque la disparition du pic.

Par MET, nous avons pu effectivement constater une dévitrification totale de la phase aux joints de grains (figure 57). L'allure mouchetée de la phase recristallisée et sa composition chimique, obtenue par EDS, rappellent la phase détectée après un recuit classique de 72 heures à 1150°C, sur les échantillons A (paragraphe III.1.1.g). Une analyse complémentaire (figure 57) nous a permis de préciser sa composition et de la placer dans le diagramme ternaire $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 9):

57,0 % pds Y_2O_3 - 21,5 % pds Al_2O_3 - 21,5 % pds SiO_2

De même, nous avons également détecté la présence de magnésium dans les grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, comme dans le cas des échantillons A bruts de frittage (figure 57).

Il est vraisemblable que la phase recristallisant lors du cyclage thermique, dans le dispositif de frottement intérieur, et celle apparaissant après un recuit classique de 72 heures à 1150°C, sur un échantillon A, sont les mêmes.

Afin d'étudier la stabilité de cette phase, une éprouvette ayant subi le même cycle thermique que précédemment a été de nouveau chauffée, cette fois à 1330°C et refroidie ensuite à l'ambiante. Aucun pic de relaxation n'a été observé pendant la période de montée en température, comme pendant celle de descente. La MET montre une microstructure inchangée, qui tend à prouver que la phase recristallisée est stable.

III.3. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9-S. Recuits classiques.

Le traitement thermique de 72 heures à 1340°C, sous air, qui conduit à une dévitrification quasi totale de la phase aux joints des échantillons A de la nuance NSC9 a été appliqué à la nuance NSC9-S. La DRX donne, en surface, les mêmes résultats que pour la nuance NSC9, à savoir l'apparition des pics $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ et $\alpha\text{-SiO}_2$ (figure 58). Ceci est également confirmé par la MEB, couplée à la microanalyse EDS, où nous avons constaté la cristallisation d'une phase riche en yttrium et silicium (figure 59). Une phase vitreuse contenant de l'aluminium recouvre ces cristaux, comme dans le cas de la nuance NSC9 (figure 59).

En MET, nous avons observé une cristallisation partielle de la phase intergranulaire: 40 % seulement de la phase aux joints est dévitrifiée. Il reste de grandes étendues de phase amorphe, comme cela apparaît nettement en champ sombre (figures 60a et 60b). Il existe également des poches vitreuses plus isolées (figure 61). Contrairement à la nuance NSC9 ayant subi le même recuit, il semble n'y avoir cette fois-ci qu'une seule espèce de phase qui cristallise: $Y_2Si_2O_7$ (figure 62). On remarque également la présence de fronts de cristallisation très facettés qui croissent au sein de la phase vitreuse résiduelle (figure 62). La recristallisation de la phase aux joints de la nuance NSC9-S se faisant de manière moins facile que celle de la nuance NSC9, nous n'avons pas effectué d'investigations plus approfondies avec cette variété de nitrure.

III.4. Cristallisation de la phase aux joints de NSC9-S. Frottement intérieur.

Essais mécaniques effectués par A. LAKKI à l'EPFL.

L'échantillon a subi le même cyclage que celui de la nuance NSC9, à savoir montée à 1230°C et retour à l'ambiante à la vitesse de 1 °C/mn. Là aussi, on détecte un pic de relaxation, associé à une chute du module élastique normalisé, lors du chauffage de l'éprouvette (figure 63). La température critique à laquelle le pic apparaît est de 910°C. La température de transition vitreuse de la phase aux joints de grains de la nuance NSC9-S est donc légèrement supérieure à celle de la nuance NSC9, où elle est de 890°C. Lors du refroidissement, on ne détecte plus de pic et le module élastique normalisé demeure constant (figure 63), comme observé avec la nuance NSC9. L'étude rapide par MET nous a permis de constater que la phase aux joints était entièrement cristallisée. Il s'agit d'une phase contenant Y-Si-Al et O. Nous n'avons pas déterminé sa composition de manière précise.

Les expériences de frottement intérieur, réalisées par A. LAKKI, ont également montré qu'après recristallisation, une seconde montée en température, à 1330°C cette fois, était associée, au refroidissement, à la réapparition d'un pic de relaxation, ainsi qu'à une chute de module normalisé (figure 64). La MET a confirmé la revitrification partielle de la phase aux joints, associée à l'apparition de nouvelles phases ayant la forme de nodules ou de triangles (figure 65). Grâce à l'analyse EDS, on constate que les nodules sont à base d'impuretés, comme Fe ou Cr, et de Si (figure 65). Ils ressemblent très fortement à ceux observés dans le cas des échantillons de type B de la nuance NSC9 recuite 72 heures à 1340°C (paragraphe III.1.2.a), même si leur taille est ici plus petite. Par contre la composition des triangles est celle d'un aluminosilicate, qui est probablement Al_2SiO_5 (figure 65). Les poches de verre entourant les nodules et les triangles ont des

compositions fortement différentes (figure 65). On constate également l'apparition du disilicate d'yttrium, qui présente une sous-structure faisant penser à des macles ou à des lamelles de verre (figure 66). Finalement, on peut dire que la phase qui cristallise, lors d'une montée à 1230°C suivie par un refroidissement jusqu'à l'ambiante, n'est stable que jusqu'à une température maximale critique et qu'il existe probablement une ligne de transformation entre 1230 et 1330°C.

En outre, quels que soient le recuit et les phases recristallisant aux joints de grains, nous n'avons jamais observé de fissures aux interfaces phase cristallisée-nitride, comme cela a été reporté dans d'autres études [23]. De même, contrairement à d'autres résultats de la bibliographie [39], aucune activité particulière de mécanismes liés aux dislocations et imputables à la dévitrification de la phase intergranulaire n'a été observée.

IV. Discussion.

Nous discuterons tout d'abord des nuances de nitride de silicium brutes de frittage, puis nous intéresserons à la dévitrification de la phase aux joints de grains des nuances NSC9 et NSC9-S, en y précisant particulièrement l'influence de la température et du temps de recuit ainsi que celle du taux d'impuretés. Une cinétique de recristallisation basée sur la loi d'Avrami sera proposée. Enfin, nous montrerons par un calcul des contraintes internes imputables à la cristallisation de la phase intergranulaire, que celle-ci ne doit pas provoquer de dommages importants dans le matériau, en accord avec nos observations.

IV.1. Matériaux bruts de frittage.

En ce qui concerne les nuances NSC9 et NSC9-S, la microstructure des échantillons bruts de frittage est identique. Elle est constituée par une matrice de grains β - Si_3N_4 baignés par une phase vitreuse, distribuée aux joints de grains, qui prend la forme de petites poches, localisées aux points triples, ou de plages plus ou moins importantes réparties de manière assez homogène. De plus, il existe généralement un fin film vitreux intergranulaire aux interfaces nitride-nitride.

Cette microstructure est typique d'un matériau densifié par la méthode de frittage en phase liquide. La présence de petits grains hexagonaux ou sphériques au sein des poches amorphes confirme une cristallisation à partir d'une phase liquide [34]. Le fait qu'un fin film amorphe soit présent à la majorité des interfaces Si_3N_4 - Si_3N_4 est en accord avec le modèle de Clarke [40]. Celui-ci prévoit en effet l'existence d'un film vitreux (stable thermodynamiquement), d'une épaisseur critique de l'ordre du nanomètre, aux interfaces

nitruite-nitruite [40]. Nous avons cependant observé que certains interfaces ne présentaient pas de film intercrystallin. Nous allons tenter d'expliquer pourquoi.

Si l'on considère un film interfacial entre deux grains de nitruite de silicium, Thorel a montré qu'il existe une zone de transition ordonnée, formée de tétraèdres SiO_4 , entre la phase $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et le verre [23]. Le rapprochement à haute température des deux grains suppose implicitement que le verre liquide massif peut être évacué et qu'il existe une possibilité d'accommodation du volume déplacé par ailleurs (remplissage de pores intergranulaires, mouillage d'autres surfaces...). Quand, les deux zones de transition ordonnées entrent en contact, deux cas peuvent alors se présenter:

- les deux grains qui se rapprochent sont faiblement désorientés ou se présentent en relation de coïncidence;

- les deux grains ont une orientation quelconque l'un par rapport à l'autre.

Dans le premier cas, comme suggéré par Thorel [23], le film interfacial n'est pas stable et se rétracte. Ceci résulte de la compétition entre forces d'attraction et de répulsions, liées à la structure de l'interface. Dans ce cas, les forces d'attraction l'emportent. Les grains tendent à former un mono ou un bicristal. Les interfaces de ce type, observés à basse température, sont exempts de film [23]. De plus, si l'on ne considère que les positions des atomes de silicium, il est possible de trouver simplement de manière géométrique des relations de coïncidence autour de $\langle 0001 \rangle$. Entre les positions $\Sigma = 1$, que l'on retrouve tous les 60° , ces relations de coïncidence sont fréquentes. L'écart tolérable à la coïncidence étant de l'ordre de 10° , les joints généraux, avec film vitreux interfacial, autour de $\langle 0001 \rangle$ sont improbables. En d'autres termes, un film amorphe intergranulaire n'est pas stable entre deux grains ayant leur axe c commun, pour lesquels une image de structure est observable simultanément par METHR. Ce type de configuration est celui présenté sur la figure 5.

Dans le deuxième cas, si les deux grains sont loin d'une position de coïncidence ou de faible désorientation, le film interfacial est stable car il permet de minimiser l'énergie du système. Thorel a alors montré [23] qu'une situation de joint général, avec film interfacial stable, ne peut être observée en METHR qu'avec une image de structure du plan (0001) sur un grain et au mieux des franges réticulaires sur l'autre grain. Les figures 3 et 4 attestent ces dires.

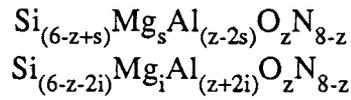
La phase intergranulaire a fait l'objet d'une étude par microanalyse EDS. Nous avons montré, dans le cas des nuances NSC9 et NSC9-S, qu'elle contient les différents

éléments présents dans les additifs de frittage, ainsi que du silicium et une forte teneur en oxygène. Elle se forme donc par réaction des aides à la densification avec la silice toujours présente à la surface des grains de nitrure de silicium. Dans le cas des échantillons B de la nuance NSC9, elle contient de plus l'impureté Mg. Cela confirme donc le fait que la phase aux joints joue le rôle de réservoir à cations et de lieu de stockage des impuretés, comme cela a déjà été montré par d'autres auteurs [41-43]. Cependant, aucune évidence de la présence d'azote n'a été détectée, même pour la nuance NSC9 où a été ajouté de l'AlN comme activateur de frittage. A cela deux raisons peuvent être avancées. La première résulte d'une possible contamination de l'échantillon lors des microanalyses; ceci peut provoquer un masquage du pic relatif à l'azote par celui imputable au carbone. Dans la seconde, il se peut que l'azote présent dans la phase aux joints se recombine avec du silicium pour reformer des grains de β -Si₃N₄. Cela expliquerait alors la présence des petits grains de forme hexagonale ou sphériques remarqués dans certaines poches de verre (figures 6a et 6b). Nous penchons pour cette seconde solution, même si Thorel a montré la présence d'azote dans la phase intergranulaire de son nitrure de silicium [23].

Sur la figure 3 sont également visibles des marches atomiques, à la surface des grains de nitrure, qui pourront entraver le glissement aux joints de grains et avoir une influence sur le comportement mécanique à haute température du matériau, ainsi que nous le verrons dans le chapitre IV.

Toujours concernant les nuances NSC9 et NSC9-S, nous avons vu qu'il existait une substitution de Si par Al et N par O au sein des grains de nitrure de silicium. Par contre, l'yttrium n'entre pas en solution solide dans les grains de nitrure β , ce qui peut s'expliquer par la taille beaucoup plus importante des cations Y³⁺ par rapport aux cations Al³⁺ ($r_{Al^{3+}} = 0,051$ nm, $r_{Y^{3+}} = 0,098$ nm). Cela a déjà été largement observé par d'autres auteurs [3, 21-24] et est compatible avec la structure cristallographique des grains β -Si₃N₄, qui peuvent donc bien être décrits par la formule générale Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}.

Par contre, pour les échantillons A de la nuance NSC9, les grains de nitrure β contiennent également l'élément Mg. En effet, le rayon ionique des cations Mg²⁺, de l'ordre de 0,066 nm, est voisin de celui des cations Al³⁺ et nettement inférieur à ceux des cations Y³⁺. Deux possibilités peuvent donc être envisagées pour leur incorporation dans les grains de nitrure: la substitution directe de Si par Mg ainsi que l'accommodation de Mg dans les sites interstitiels associés à la structure cristallographique des tétraèdres Al(ON)₄ de la structure β [44]. Les grains de nitrure de silicium peuvent alors être définis par les formules suivantes:



Ceci met bien en évidence le fait que les impuretés présentes dans le nitrure de silicium peuvent être acceptées de deux manières par le matériau. Elles peuvent être soit dissoutes dans la phase vitreuse intergranulaire, soit si leur rayon ionique le permet, incorporées dans les grains de nitrure. Selon le cas, la viscosité de la phase aux joints sera différente et donc le comportement mécanique à haute température s'en ressentira.

En ce qui concerne la nuance SiAlON, la microstructure brute de frittage est fort différente. La grande majorité de la phase aux joints de grains est cristalline, localisée au voisinage de la phase β et contenant une très forte proportion d'yttrium ainsi, qu'en plus faible quantité, du silicium, de l'aluminium et de l'oxygène. Le reste de l'échantillon est constitué par un mélange des phases β -Si₃N₄ et α -YSiAlON. La nuance ayant été élaborée sans ajouts de frittage, uniquement par mélange de poudres β -Si₃N₄ et α -YSiAlON, cela prouve que des atomes d'yttrium et d'aluminium, provenant des grains d' α -YSiAlON, en ont été extirpés lors du processus de densification et ont réagi avec la silice toujours présente à la surface des grains de nitrure. Vu l'allure des grains de la phase α -YSiAlON, qui rappelle celle des étendues vitreuses des nuances NSC9 et NSC9-S, il est probable qu'il y ait eu au cours du frittage formation d'une phase liquide. La phase α étant instable au dessus de 1500°C, sa dissolution dans la silice, de très faible viscosité à la température de frittage, est favorisée. Il y a ainsi transport du silicium, de l'azote et de l'aluminium vers les grains de nitrure β préexistant qui croissent, ainsi que de l'yttrium qui lui ne peut pas rentrer en substitution dans cette phase. Au cours du refroidissement, vraisemblablement à cause d'une durée de frittage trop courte ne permettant pas une conversion α - β totale, la phase liquide recristallise sous la forme d' α -YSiAlON sur les grains de phase α restant. La recristallisation de la phase α -YSiAlON n'est cependant pas totale et c'est pour cela que de petites poches vitreuses résiduelles sont détectées à son voisinage. L'excès d'yttrium et d'aluminium, localisé au voisinage de la phase β -Si₃N₄, se combine à la silice résiduelle et cristallise sous la forme de poches, la composition étant à priori favorable.

IV.2. Dévitrification de la phase intergranulaire des nuances NSC9 et NSC9-S.

Nous discutons en détail les résultats portant sur la nuance NSC9, en précisant le rôle joué par les impuretés. Les résultats concernant la nuance NSC9-S, qui n'a pas fait l'objet d'une étude très détaillée, mais dont les conclusions sont similaires à celles obtenus avec la nuance NSC9, sont ensuite précisés.

IV.2.1. Nuance NSC9.

En ce qui concerne les échantillons de type A de la nuance NSC9, recuits à l'air, on s'aperçoit que, quel que soit le taux de phase recristallisée et son espèce, il y a formation de vastes plages monocristallines. Lorsque la dévitrification n'est pas complète, on constate la présence de fronts de cristallisation très facettés. Pour les temps de recuits courts, 5 heures, on observe, dans les poches de phase vitreuse, la présence de petits cristaux localisés au voisinage des grains de nitrure de silicium. La germination serait alors de type hétérogène, les sites de nucléation étant constitués par les marches atomiques présentes à la surface des grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, mises en évidence par METHR. Les petits cristaux observés au voisinage des grains de nitrure et qui sont présents en petite quantité seraient donc des germes, c'est à dire des nucléus ayant dépassé la taille critique de stabilité. Comme suggéré par certains auteurs, il pourrait exister une relation d'hépataxie entre les germes et les grains de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [45]. Ceci pourrait expliquer que, les facettes des grains de nitrure bien orientées pour la croissance des germes étant présents en nombre réduit, on n'observe que peu de germes. L'observation de plages dévitrifiées monocristallines sur de longues distances prouve qu'il y a eu effectivement peu de germes et que ceux-ci croissent spontanément au sein des plages vitreuses, par propagation d'un front de cristallisation facetté rappelant la solidification dans les alliages métalliques. Plus la dévitrification s'effectue dans le matériau et plus elle devient difficile, en raison de l'épuisement en cations constituant la phase cristallisant. Ceci est confirmé par l'observation de petites poches de phase amorphe résiduelle ayant la composition de la silice. Ne contenant plus assez d'yttrium et d'aluminium, la recristallisation de la phase aux joints ne peut pas se poursuivre.

Une hypothèse complémentaire peut être également avancée pour expliquer que la dévitrification n'est pas totale. Elle est basée sur le modèle de Raj, décrit en détail dans l'annexe 2 [46]. La phase vitreuse intercristalline est confinée entre des cristaux rigides de céramiques constitués par les grains de nitrure de silicium. Chaque changement de volume, dû à la cristallisation des poches, provoque donc l'apparition de contraintes hydrostatiques et l'énergie élastique associée est un facteur fondamental qui contrôle la dévitrification de la phase aux joints de grains. Ce terme d'énergie de déformation va s'opposer à la dévitrification. De ce fait, la variation d'énergie libre due à la cristallisation va augmenter fortement lorsque la taille du cristal approchera celle de la poche amorphe initiale, dans la mesure où les contraintes seront alors maximales. Ceci aura pour conséquence un minimum dans la courbe d'énergie libre de transformation et il existera donc une taille critique pour laquelle la phase cristalline sera stable. Cette taille critique est inférieure à la taille de la poche initiale et la cristallisation ne pourra être totale. On

observera donc toujours des petites poches de phase amorphe résiduelle, ainsi que nous l'avons constaté dans notre matériau.

Nous avons tenté de modéliser la dévitrification en formulant une expression de la cinétique de recristallisation de la phase aux joints de grains de la nuance NSC9. Pour cela, nous nous sommes basés sur la loi d'Avrami. Celle-ci s'exprime de la manière suivante:

$$R = 1 - e^{-K t^m} \quad (\text{III.2})$$

avec:

- R le taux de phase recristallisée
- K la constante de vitesse de la loi d'Avrami
- t le temps
- m l'exposant de la loi d'Avrami.

Nous pouvons transformer l'expression (III.2) en prenant le double logarithme népérien. On obtient alors l'équation suivante:

$$\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - R)] = m \text{Ln}(t) + \text{Ln}(K) \quad (\text{III.3})$$

Connaissant, grâce à la MET, le taux de recristallisation en fonction du temps de recuit et cela pour deux températures différentes, nous pouvons avoir accès aux paramètres m et K. On reporte donc dans un graphe $\text{Ln}[-\text{Ln}(1 - R)]$ en fonction de $\text{Ln}(t)$ et on calcule la pente de la droite obtenue. Le résultat de cette étape est visible sur la figure 67. Pour une température de 1340°C, on trouve $m \approx 0,54$. A la température de 1280°C, on obtient une valeur comparable: $m \approx 0,58$. La plupart des études aboutissent à des valeurs comprises entre 1 et 4. Cette différence avec nos résultats est peut être liée au grand nombre de poches formant une plage monocristalline dans notre matériau. En effet, notre cinétique englobe alors les temps de passage d'une poche à une autre, qui peuvent modifier fortement celle-ci. Il serait intéressant par la suite de poursuivre l'étude de la cinétique vers des temps beaucoup plus courts, de façon à n'étudier que la dévitrification de poches isolées.

Connaissant m, on peut avoir accès aux valeurs de K pour les deux températures. Les lois de recristallisation s'écrivent alors, en prenant le temps en heures:

$$R \approx 1 - e^{-0,38 t^{0,54}} \quad \text{à } 1340^{\circ}\text{C} \quad (\text{III.4})$$

$$R \approx 1 - e^{-0,27 t^{0,58}} \quad \text{à } 1280^{\circ}\text{C} \quad (\text{III.5})$$

De ces expressions, on peut en déduire celles des vitesses de recristallisation:

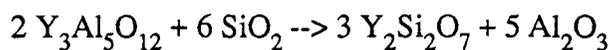
$$\frac{dR}{dt} = 0,21 t^{-0,46} e^{-0,38 t^{0,54}} \quad \text{à } 1340^{\circ}\text{C} \quad (\text{III.6})$$

$$\frac{dR}{dt} = 0,16 t^{-0,42} e^{-0,27 t^{0,58}} \quad \text{à } 1280^{\circ}\text{C} \quad (\text{III.7})$$

Les courbes de dévitrification et de vitesse de cristallisation sont présentées sur les figures 68 et 69. On constate bien que la recristallisation se fait de manière rapide au début, ce qui confirme que l'étape de nucléation est facile. Ensuite, elle se poursuit plus lentement, la vitesse devenant très faible lorsque l'on approche d'une dévitrification totale. L'étape de propagation, limitée par le taux de cations dans la phase aux joints et par les contraintes hydrostatiques gouverne alors la recristallisation. D'autres auteurs ont obtenu des courbes d'allure similaire [47].

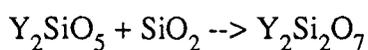
Toutefois, le problème n'est pas aussi simple qu'on se l'imagine puisque les observations de MET, couplées à la microanalyse EDS, ont montré que les espèces recristallisant ne sont pas les mêmes en fonction du temps et de la température de recuit, ce qui complique encore la cinétique. On peut voir sur les figures 70 et 71 l'évolution de la teneur en différentes phases, en fonction du temps pour les températures de 1280 et 1340°C. Au tout début de la dévitrification, après 5 heures de traitement thermique, on a pour les deux températures, formation de monosilicate d'yttrium et/ou de disilicate d'yttrium. Ce sont deux phases riches en silicium, yttrium et oxygène. Aucune phase contenant de l'aluminium ne cristallise et il reste une proportion importante de phase amorphe aux joints. Après 24 heures de recuit, on détecte pour les deux températures une forte proportion de YAG, phase très riche en aluminium et ne contenant pratiquement pas de silicium. Cela prouve qu'il existe un certain temps d'incubation pour que cette phase se forme. Il faut que la phase vitreuse intergranulaire se rapproche de la composition du YAG et cela nécessite l'élimination d'une grande quantité de silicium. Cela se fait vraisemblablement par précipitation des phases $Y_2Si_2O_7$ et/ou Y_2SiO_5 . En même temps, il y a regroupement de l'aluminium et lorsque ces deux conditions sont réunies, il y a formation d' $Y_3Al_5O_{12}$. La composition en YAG demeure constante lorsque l'on poursuit le recuit à 1340°C, cette phase étant vraisemblablement stable. Par contre, après poursuite du traitement thermique, on remarque qu'elle chute fortement à 1280°C et que

parallèlement la teneur en disilicate d'yttrium augmente. Il est donc vraisemblable qu'à cette température, le YAG en réagissant avec la silice résiduelle de la phase aux joints, se transforme, au moins partiellement, en $Y_2Si_2O_7$, de la manière suivante:



L'excès d'aluminium introduit serait alors pompé par les grains de nitrure de silicium environnant. Nous n'avons pas vérifié cette hypothèse d'accommodation de l'aluminium. Il serait cependant intéressant de procéder à des microanalyses précises des grains de β - Si_3N_4 , pour voir s'ils sont fortement substitués en Al.

De même, il est probable que le monosilicate d'yttrium se transforme en disilicate avec le temps, par réaction avec la silice présente dans la phase intergranulaire. Cela se ferait de la manière suivante:



L'étude de la stabilité de la phase mouchetée recristallisée à 1150°C nous a conduit à effectuer un recuit complémentaire de 24 heures à 1340°C, sur un échantillon ayant été traité 72 heures à 1150°C. On constate dans ce cas la disparition totale de la phase ayant cristallisé à 1150°C au profit du YAG et du disilicate d'yttrium, comme dans le cas d'un recuit direct de 24 heures à 1340°C (figures 72 et 73). Un échantillon recuit dans le dispositif de frottement intérieur, sous un vide poussé de 10^{-6} Torr, depuis l'ambiante jusqu'à 1230°C, avec une vitesse de montée de 1°C/mn, suivi d'une descente à la même vitesse, conduit à la recristallisation de la phase mouchetée. Un recuit sous air, avec les mêmes caractéristiques que celui effectué dans le dispositif de frottement intérieur conduit également à la cristallisation de cette même phase mouchetée (figure 74). Deux conclusions s'imposent:

- le fait d'effectuer un recuit sous air ou sous vide n'a aucune influence sur la nature de la phase aux joints qui recristallise. Seule l'oxydation surfacique doit être modifiée.

- Enfin, la phase mouchetée n'est pas stable à 1340°C, puisqu'elle est remplacée par un mélange d' $Y_3Al_5O_{12}$ et d' $Y_2Si_2O_7$. Quant à sa stabilité à 1150°C, soit cette phase est stable et il existe donc un péritectoïde entre 1230 et 1340°C, ou alors on recristallise une phase instable, qui se transformera en YAG et disilicate d'yttrium avec le temps.

En ce qui concerne la présence d'impuretés dans la phase intercrystalline, elle influe considérablement sur ses possibilités de dévitrification. Par exemple, dans les échantillons B de la nuance NSC9, la présence d'une quantité moyenne de Mg a modifié de manière importante les résultats obtenus après des recuits identiques à ceux effectués avec les échantillons A, dont la phase vitreuse était exempte d'impuretés. Pour les échantillons B, après un traitement thermique de 72 heures à 1340°C dans l'air, la phase aux joints est toujours vitreuse. Elle a la même composition que celle du matériau brut de frittage. Cependant, des nodules formés des éléments Fe, Cr, Si... ont précipité au sein de celle-ci. Par contre, un traitement thermique effectué dans l'air à 1150°C, pendant 72 heures, nous a permis de constater que la phase intergranulaire était partiellement cristallisée et sans manifestation de nodules. La présence de Mg diminue fortement la température de transition vitreuse et la viscosité des verres, ainsi que la température des divers eutectiques [48]. Il est donc vraisemblable qu'à 1340°C, nous nous situons dans une zone du diagramme où le quasi liquide formé par la phase amorphe de très faible viscosité est stable. De ce fait, les impuretés comme Fe, Cr, W... peuvent facilement migrer et se ségréger pour donner naissance aux nodules observés. Par contre, à 1150°C, étant donné que l'on se trouve vraisemblablement en dessous des diverses températures d'eutectiques, la phase aux joints de grains peut alors recristalliser. Il est donc essentiel de contrôler scrupuleusement le taux d'impuretés introduites lors de l'élaboration des nuances, afin d'obtenir des résultats reproductibles et comparables à ceux escomptés.

Quant au processus d'oxydation superficielle des échantillons de type A de la nuance NSC9, il est classique et identique à ceux rapportés dans la littérature [2, 49-50]. Il est en effet basé sur la migration vers les surfaces extérieures des cations Al^{3+} et Y^{3+} qui, en réagissant avec la silice provenant de l'oxydation passive du nitrure de silicium, provoquent la formation superficielle de cristaux d' $Y_2Si_2O_7$ et d'un film vitreux d'aluminosilicate. Cependant, nous avons constaté que la formation de disilicate d'yttrium se faisait de manière plus rapide que l'oxydation passive des grains de $\beta-Si_3N_4$. En effet, à la température de 1340°C, après 5 heures de recuit, on ne détecte sur les spectres de DRX qu'une faible quantité d' $\alpha-SiO_2$. Par contre, la proportion d' $Y_2Si_2O_7$ est déjà assez importante. Après 24 heures, il y a un rééquilibrage, la silice présentant des pics de hauteur comparable à ceux du disilicate d'yttrium. Enfin, après 72 heures de traitement thermique, les pics de silice sont de nouveau plus faibles que ceux relatifs à la phase $Y_2Si_2O_7$. Il est vraisemblable que la couche de silice a atteint une épaisseur critique, formant une couche passive, ce qui empêche toute poursuite de l'oxydation du nitrure. Par contre, les cations continuent d'arriver en surface et favorisent donc la formation du disilicate d'yttrium et de la couche vitreuse d'aluminosilicate, dont

les quantités augmentent constamment. Ceci est en bon accord avec les résultats de SIMS obtenus sur un matériau semblable [2].

En ce qui concerne le mécanisme d'oxydation superficiel des échantillons de type B de la nuance NSC9, le processus est moins banal. Certes, à 1150°C, il ressemble au processus classique rapporté dans la littérature [2, 49-50]. Les cations Mg^{2+} , Al^{3+} et Y^{3+} migrent vers les surfaces extérieures et réagissent avec la silice provenant de l'oxydation passive des grains de nitrure, pour donner naissance à des cristaux d' $Y_2Si_2O_7$ et de $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$. Par contre, à 1340°C, les cations Y^{3+} semblent ne pas migrer et seuls les Al^{3+} se dirigent vers les surfaces pour former des aiguilles d' Al_2SiO_5 . On peut penser que cette absence de migration des cations Y^{3+} est en relation directe avec la non cristallisation de la phase intergranulaire. Il faut vraisemblablement se débarrasser, dans la phase aux joints, d'un minimum de cations dont les Mg^{2+} , par migration de ceux-ci vers les surfaces, pour se rapprocher de verres ayant des compositions bien définies (comme $Y_2Si_2O_7$ ou $Y_3Al_5O_{12}$) et pouvant cristalliser.

IV.2.2. Nuance NSC9-S.

La cristallisation de la phase aux joints de cette nuance n'est efficace qu'à 40 % après un recuit sous air de 72 heures à 1340°C. On peut penser que cela est dû à la taille plus petite des poches vitreuses dans le matériau brut de frittage, en raison d'un plus faible taux d'ajouts de frittage. Raj a en effet montré que plus la taille des poches est petite, plus la cristallisation est difficile et qu'il existe une taille critique en dessous de laquelle toute dévitrification est impossible [46]. Mais cela peut aussi résulter d'une étape de germination plus difficile que pour la nuance NSC9 à cette température, ceci en raison de la composition différente de la phase aux joints. La recristallisation quasi complète de celle-ci a cependant été observée lorsque la montée en température est relativement lente [38] et favorise ainsi la germination à une température plus basse, puis la croissance. Sinon, lorsqu'elle peut s'effectuer, la cristallisation prend place de manière identique à celle des échantillons A de la nuance NSC9. C'est à dire germination hétérogène aux marches atomiques présentes sur les grains de nitrure et croissance d'un nombre restreint de germes par le déplacement d'un front de cristallisation, comme cela a été observé en MET. On devrait pouvoir, par une étude plus approfondie sur cette nuance, arriver à déterminer les lois de recristallisation de manière similaire à ce qui a été fait pour la variété NSC9. En ce qui concerne son mécanisme d'oxydation à haute température, il est lui aussi identique à celui des échantillons A de la nuance NSC9. Il est donc gouverné par la diffusion des cations Y^{3+} et Al^{3+} vers les surfaces extérieures et par leur réaction avec la couche de silice, provenant de l'oxydation passive des grains de nitrure de silicium.

IV.3. Recristallisation de la phase aux joints - Problème des contraintes internes.

La formation de nouvelles variétés cristallines et la présence d'un fin film vitreux résiduel aux interfaces nitrure-phase recristallisée met en présence des phases n'ayant pas forcément les mêmes coefficients de dilatation thermique. Lors du refroidissement des échantillons, cela peut conduire à l'apparition de contraintes internes au sein du matériau. Celles-ci peuvent dans certains cas provoquer l'apparition de microfissures [23] ou une déformation plastique des différentes phases en présence [39]. Pour préciser ce problème, nous avons calculé les contraintes internes à l'interface nitrure-phase recristallisée, en incluant la présence d'un film vitreux interfacial. Le modèle utilisé et les résultats obtenus sont exposés ci après.

IV.3.1. Formulation mathématique.

Pour ce calcul, effectué dans le cas élastique, nous avons considéré un modèle assez simple. Il est constitué par trois cylindres emboîtés. Le cylindre périphérique représente la matrice nitrure de silicium, l'intermédiaire le film vitreux résiduel et le central la phase recristallisée (figure 75). Le problème étant à symétrie cylindrique, le vecteur déplacement est le suivant:

$$u = \left\{ \begin{array}{l} u_r = X r + \frac{Y}{r} \\ u_\theta = 0 \\ u_z = Z z \end{array} \right\} \quad (\text{III.8})$$

On en déduit donc les composantes non nulles du tenseur des déformations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{rr} = X - \frac{Y}{r^2} \\ \varepsilon_{\theta\theta} = X + \frac{Y}{r^2} \\ \varepsilon_{zz} = Z = \varepsilon_a \end{array} \right\} \quad (\text{III.9})$$

D'une manière générale, la loi de Hooke s'écrit:

$$\sigma_{ij} = \lambda \theta \delta_{ij} + 2 \mu \varepsilon_{ij} \quad (\text{III.10})$$

avec:

- σ_{ij} les composantes du tenseur des contraintes
- λ et μ les coefficients de Lamé
- θ la trace du tenseur des déformations
- δ_{ij} la composante ij de la matrice unité
- ϵ_{ij} les composantes du tenseur des déformations.

En calculant les composantes générales du tenseur des contraintes dans le cas d'un problème à géométrie cylindrique, on peut montrer que:

$$\sigma_{rr} = C_1 - \frac{C_2}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta} = C_1 + \frac{C_2}{r^2} \quad (\text{III.11})$$

avec C_1 et C_2 des constantes dépendant des caractéristiques élastiques du matériau et des constantes X, Y et Z des expressions précédentes.

On peut donc écrire pour les grains de nitrure, le film vitreux et la phase recristallisée aux joints, les expressions suivantes des contraintes radiales et tangentielles:

$$\sigma_{rr}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} - \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} + \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \quad (\text{III.12})$$

$$\sigma_{rr}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} + \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \quad (\text{III.13})$$

$$\sigma_{rr}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} - \frac{C_2^{\text{rec}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} + \frac{C_2^{\text{rec}}}{r^2} \quad (\text{III.14})$$

En utilisant la loi de Hooke inversée et la déformation supplémentaire $\alpha \Delta T$, avec α le coefficient de dilatation thermique et $\Delta T < 0$, introduite par le refroidissement, il est possible de donner une nouvelle expression du tenseur des déformations pour la phase recristallisée, le film vitreux et les grains de nitrure. L'état de référence étant celui à la température de recuit, en remarquant d'après les expressions (III.8) et (III.9) que $u_r = r \epsilon_{\theta\theta}$ et en calculant les déplacements radiaux pour les différentes phases, on peut par la suite calculer les différentes contraintes, en supposant les conditions aux limites suivantes:

1) pour $r = 0$, il ne doit pas y avoir de singularité, ce qui signifierait une absence de matière au centre du cylindre lié à la phase recristallisée, donc:

$$u_r^{rec} = X_{rec} r \quad (III.15)$$

2) aucune force extérieure n'est appliquée sur la surface extérieure relative aux grains de nitrure de silicium, donc:

$$\sigma_{rr}^{nitrure} = 0 \text{ en } r = R_{nitrure} \quad (III.16)$$

3) l'interface phase recristallisée - film vitreux est parfait, donc:

$$\sigma_{rr}^{rec} = \sigma_{rr}^{film} \text{ en } r = R_{rec} \quad (III.17)$$

4) l'interface film vitreux - nitrure de silicium est parfait, donc:

$$\sigma_{rr}^{film} = \sigma_{rr}^{nitrure} \text{ en } r = R_{film} \quad (III.18)$$

5) aucune force extérieure n'est appliquée suivant la direction z , donc:

$$\Sigma F_{ext} = 0 \quad (III.19)$$

6) les interfaces étant parfaits, il existe une continuité de ceux-ci, donc:

$$u_r^{rec} = u_r^{film} \text{ en } r = R_{rec} \quad (III.20)$$

$$u_r^{film} = u_r^{nitrure} \text{ en } r = R_{film} \quad (III.21)$$

Le calcul détaillé, présenté dans l'annexe 3, nous donne les composantes non nulles des tenseurs des contraintes internes, dans les différentes phases en présence.

Avec:

$-V_{rec}$ représentant la fraction volumique occupée par la totalité de la phase aux joints recristallisés, par rapport à la matrice nitrure de silicium et s'écrivant:

$$V_{rec} = \frac{R_{rec}^2}{R_{nitrure}^2}$$

- t_{film} , l'épaisseur du film vitreux intergranulaire

- K la constante suivante:

$$K = \frac{R_{\text{film}}^2}{R_{\text{rec}}^2} = \frac{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2}{R_{\text{rec}}^2}$$

- E, ν , α les différentes constantes élastiques liées aux trois phases,

on aboutit finalement à:

- dans la phase recristallisée:

$$\left. \begin{cases} \sigma_{rr}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \\ \sigma_{zz}^{\text{rec}} = E_{\text{rec}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{rec}} C_1^{\text{rec}} - E_{\text{rec}} \alpha_{\text{rec}} \Delta T \end{cases} \right\} \text{(III.22)}$$

avec:

$$C_1^{\text{rec}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{R_{\text{rec}}^2} \text{ (III.23)}$$

- dans le film vitreux:

$$\left. \begin{cases} \sigma_{rr}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} + \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \\ \sigma_{zz}^{\text{film}} = E_{\text{film}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{film}} C_1^{\text{film}} - E_{\text{film}} \alpha_{\text{film}} \Delta T \end{cases} \right\} \text{(III.24)}$$

- dans les grains de nitrure:

$$\left. \begin{cases} \sigma_{rr}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} - \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} + \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \\ \sigma_{zz}^{\text{nitrure}} = E_{\text{nitrure}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{nitrure}} C_1^{\text{nitrure}} - E_{\text{nitrure}} \alpha_{\text{nitrure}} \Delta T \end{cases} \right\} \text{(III.25)}$$

avec:

$$C_1^{\text{nitrure}} = \frac{K V_{\text{rec}}}{K V_{\text{rec}} - 1} \left[C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2} \right] \text{(III.26)}$$

et:

$$C_2^{\text{nitrure}} = \frac{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2 C_1^{\text{film}} - C_2^{\text{film}}}{K V_{\text{rec}} - 1} \text{(III.27)}$$

IV.3.2. Application numérique.

Nous allons adapter le modèle précédent au cas de la nuance NSC9 du nitrure de silicium. La phase aux joints est supposée être de la silice vitreuse, ce qui est en bon accord avec nos investigations microstructurales et nos analyses EDS. De même nous traitons le cas où seule la phase YAG recristallise. Par rapport au disilicate d'yttrium, le YAG a un coefficient de dilatation thermique bien supérieur ($8,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ contre $5,2 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$) et correspond donc au cas le plus défavorable. C'est pourquoi nous l'avons choisi puisqu'en considérant uniquement cette phase, on calcule de ce fait des contraintes maximales. Pour un mélange des deux phases, les contraintes internes calculées seraient plus faibles en moyenne, mais peut être pas localement. Nous avons utilisé pour les applications numériques les paramètres suivants:

Module élastique de la phase YAG --> 270 GPa

Module élastique de la silice vitreuse --> 69 GPa

Module élastique du nitrure de silicium --> 315 GPa

Coefficient de Poisson du YAG --> 0,25

Coefficient de Poisson de la silice vitreuse --> 0,17

Coefficient de Poisson du nitrure de silicium --> 0,28

Coefficient de dilatation thermique du YAG --> $8,20 \cdot 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

Coefficient de dilatation thermique de la silice vitreuse --> $0,55.10^{-6} / ^\circ\text{C}$
 Coefficient de dilatation thermique du nitrure de silicium --> $3,15.10^{-6} / ^\circ\text{C}$
 Rayon moyen des grains de YAG --> $0,5 \mu\text{m}$
 Epaisseur du film vitreux interfacial --> 1 nm
 Fraction volumique de phase recristallisée dans le matériau --> $0,10$
 ΔT --> $- 1320^\circ\text{C}$

Nous calculons les différentes contraintes internes à l'interface phase recristallisée - film vitreux et à l'interface film vitreux - grains de nitrure de silicium. On trouve finalement:

- en $r = R_{\text{rec}}$:

$$\begin{array}{ll}
 \sigma_{rr}^{\text{rec}} = 1182 \text{ MPa} & \sigma_{rr}^{\text{film}} = 1182 \text{ MPa} \\
 \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = 1182 \text{ MPa} & \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = - 438 \text{ MPa} \\
 \sigma_{zz}^{\text{rec}} = 2240 \text{ MPa} & \sigma_{zz}^{\text{film}} = - 149 \text{ MPa}
 \end{array}$$

- en $r = R_{\text{film}}$:

$$\begin{array}{ll}
 \sigma_{rr}^{\text{film}} = 1179 \text{ MPa} & \sigma_{rr}^{\text{nitrure}} = 1179 \text{ MPa} \\
 \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = - 435 \text{ MPa} & \sigma_{\theta\theta}^{\text{nitrure}} = - 1442 \text{ MPa} \\
 \sigma_{zz}^{\text{film}} = - 149 \text{ MPa} & \sigma_{zz}^{\text{nitrure}} = - 249 \text{ MPa}
 \end{array}$$

Afin de savoir si ces contraintes internes sont susceptibles de déclencher une déformation plastique dans la phase recristallisée et les grains de nitrure de silicium, nous avons utilisé le critère de Von Mises. La plasticité est définie par:

$$(\sigma_{rr} - \sigma_{\theta\theta})^2 + (\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{rr})^2 \geq 2 (\sigma_{\text{élastique}})^2 \quad (\text{III.28})$$

où $\sigma_{\text{élastique}}$ est la limite élastique, en essai uniaxial, des différentes phases.

En l'appliquant à notre matériau et en prenant la limite élastique du YAG égale à 1075 MPa et celle du nitrure à 5000 MPa, on constate que ce critère n'est pas vérifié. Ceci prouve que les contraintes internes d'origine thermique ne sont pas suffisantes pour provoquer la déformation plastique de la phase dévitrifiée, ou celle des grains de nitrure environnant. Ce résultat est en bon accord avec nos observations de MET. Cependant les

contraintes résiduelles sont importantes, ce qui explique la présence de contrastes d'égaux épaisseurs observés dans nos lames minces.

De même, aux différentes interfaces, les contraintes normales sont des contraintes de traction relativement importantes. Elles sont cependant inférieures à la contrainte d'adhésion du verre sur la phase recristallisée et du nitrure sur le verre, car aucune fissure n'est détectée par MET.

V. Conclusion.

Nous avons étudié la dévitrification de la phase aux joints de grains, présente dans nos nuances NSC9 et NSC9-S de nitrure de silicium, par l'intermédiaire de recuits à haute température. Elle procède par germination hétérogène, les sites de nucléation étant les marches atomiques présentes à la surface des grains de nitrure. L'étape de nucléation semble facile et rapide, toutefois seul un petit nombre de germes se développent pour donner naissance à de vastes plages monocristallines. Plus la cristallisation progresse plus elle devient difficile en raison, d'une part de l'appauvrissement en cation de la phase vitreuse et, d'autre part des problèmes énergétiques liés à la variation de volume due à la dévitrification. Finalement, celle-ci n'est jamais totale et il reste toujours des petites poches amorphes résiduelles, ainsi qu'un film vitreux intergranulaire aux interfaces nitrure - phase recristallisée.

Les phases recristallisant sont différentes selon la température et la durée du recuit. Nous avons ainsi mis en évidence les phases YAG, mono et disilicate d'yttrium qui subissent des transformations d'une phase vers une autre avec l'évolution des deux paramètres précédents. Aux plus basses températures, nous avons également constaté la cristallisation d'autres phases qui ne semblent pas correspondre à des compositions particulièrement bien définies. Que le recuit soit effectué sous air ou sous un vide poussé ne modifie pas les résultats observés au cœur de l'échantillon, seule l'oxydation surfacique est différente. Nos observations sur la nuance NSC9 sont en bon accord avec la littérature et en particulier avec les analyses de SIMS concernant les cations d'ajout, rapportées dans un précédent travail [2].

Après cristallisation de la phase aux joints, les coefficients de dilatation thermique des différentes phases en présence étant forts différents, des contraintes internes peuvent voir le jour au cours du refroidissement des échantillons et conduire à une détérioration du matériau. Un calcul des contraintes internes imputables à la dévitrification a donc été réalisé. Il montre que celles-ci ne sont pas suffisantes pour provoquer de la

microfissuration ou de la déformation plastique au sein des plages recristallisées et des grains de nitrure de silicium.

Bibliographie du chapitre III

- [1] G. E. Gazza: Amer. Ceram. Bull., vol. 54, p778, (1975)

- [2] N. S. Rakotoharisoa Rasoldier: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1988)

- [3] F. Peni: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1992)

- [4] S. A. Bradley, K. R. Karasek: J. Mater. Sci. Letters, vol. 6, p791, (1987)

- [5] K. H. Jack: J. Mater. Sci., vol. 11, p1135, (1976)

- [6] O. Abe: J. Mater. Sci., vol. 25, p3641, (1990)

- [7] F. F. Lange, S. C. Singhal, R. C. Kuzniki: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 60, p249, (1977)

- [8] F. F. Lange, B. I. Davis: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 66, pC98, (1983)

- [9] A. Tsuge, H. Kudo, K. Komeya: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 57, p269, (1974)

- [10] A. W. J. M. Rae, D. P. Thompson, N. J. Pipkin, K. H. Jack: "Special Ceramics 6", British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, p347, (1975)

- [11] R. R. Wills: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 57, p459, (1974)

- [12] R. R. Wills, S. Holmquist, J. M. Wimmer, J. A. Cunningham: J. Mater. Sci., vol. 11, p1305, (1976)

- [13] P. E. D. Morgan: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 59, p86, (1976)

- [14] P. Goursat, E. Dumazeau, M. Billy: "Environmental Degradation of High Temperature Materials", Inst. Metall., vol. 2, p313

- [15] K. H. Jack: "Nitrogen Ceramics", edited by F. L. Riley, NATO ASI, n° 23, Noordhoff, Alphen, p109, (1977)
- [16] L. J. Gauckler, H. Hohnke, T. Y. Tien: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 63, p35, (1980)
- [17] P. E. D. Morgan, P. J. Carroll, F. F. Lange: Mat. Res. Bull., vol. 12, p251, (1977)
- [18] D. P. Thompson: "Special Ceramics 6", British Ceramic Research Association, Stoke-on-Trent, p358, (1975)
- [19] F. F. Lange: Mat. Sc. Res., vol. 11, p597, (1978)
- [20] J. B. Veyret: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux Céramiques - Université de Limoges, (1989)
- [21] M. H. Lewis, A. R. Bhatti, R. J. Lumby, B. North: J. Mater. Sci., vol. 15, p103, (1980)
- [22] K. Ramoul-Badache: Thèse de Doctorat ès Sciences Physiques - Université de Paris Sud, (1989)
- [23] A. Thorel: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1988)
- [24] D. A. Bonnell, M. Rühle, T. Y. Tien: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 69, p623, (1986)
- [25] L. K. L. Falk, G. L. Dunlop: J. Mater. Sci., vol. 22, p4369, (1987)
- [26] M. K. Cinibulk, G. Thomas, S. M. Johnson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 73, p1606, (1990)
- [27] M. K. Cinibulk, G. Thomas, S. M. Johnson: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2037, (1992)
- [28] J. T. Smith, C. L. Quackenbush: Amer. Ceram. Bull., vol. 59, p529, (1980)

- [29] C. C. Ahn, G. Thomas: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 66, p14, (1983)
- [30] C. F. Chend, T. Y. Tien: *Mater. Sci. Forum*, vol. 47, p204, (1989)
- [31] T. Chartier, J. L. Besson, P. Goursat, W. Mustel: *J. Phys.*, vol. 47, pC1-673, (1986)
- [32] D. A. Koester, K. L. More, R. F. Davis: *J. Mater. Res.*, vol. 6, p2735, (1991)
- [33] O. Yeheskel, Y. Gefen, M. Talianker: *J. Mater. Sci.*, vol. 19, p475, (1984)
- [34] L. K. L. Falk, R. Pompe, G. L. Dunlop: *J. Mater. Sci.*, vol. 20, p3545, (1985)
- [35] D. R. Mosher, R. Raj, R. Kossowsky: *J. Mater. Sci.*, vol. 11, p49, (1976)
- [36] I. Tanaka, G. Pezzotti, K. I. Matsushita, Y. Miyamoto, T. Okamoto: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 74, p572, (1991)
- [37] S. Sakaguchi, N. Murayama, F. Wakai: *J. Ceram. Jpn. Inter. Ed.*, vol. 95, p1162, (1987)
- [38] A. Lakki, R. Schaller, G. Bernard-Granger, R. Duclos: accepté pour publication dans *Acta Met.*
- [39] W. E. Lee, G. E. Hilmas: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 72, p1931, (1989)
- [40] D. R. Clarke: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 70, p15, (1987)
- [41] D. R. Clarke, N. J. Zaluzec, R. W. Carpenter: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 64, p601, (1981)
- [42] O. L. Krivanek, T. M. Shaw, G. Thomas: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 62, p585, (1979)
- [43] D. R. Clarke: *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 63, p208, (1980)
- [44] M. H. Lewis, B. D. Powell, P. Drew, R. J. Lumby, B. North, A. J. Taylor: *J. Mater. Sci.*, vol. 12, p61, (1977)

- [45] P. Greil: "Science of Ceramics 14", edited by D. Taylor, p645, (1988)
- [46] R. Raj, F. F. Lange: Acta Met., vol. 29, p1993, (1981)
- [47] D. A. Bonnell, T. Y. Tien, M. Rühle: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, p460, (1987)
- [48] S. Hampshire, R. A. L. Drew, K. H. Jack: Phys. Chem. Glas., vol.26, p182, (1985)
- [49] D. R. Clarke, F. F. Lange: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 63, p587, (1980)
- [50] P. Andrews, F. L. Riley: J. Eur. Ceram. Soc., vol. 5, p245, (1989)

CHAPITRE IV

**Résistance au fluage. Influence
d'une recristallisation de la phase
aux joints de grains.**

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons les différents modes de déformation à haute température des polycristaux à grains fins. Le cas des céramiques ayant une phase vitreuse aux joints de grains est plus particulièrement souligné. On insiste également sur les mécanismes de glissement aux joints de grains, de solution-diffusion-reprécipitation ainsi que de cavitation.

La deuxième partie du chapitre regroupe les résultats de fluage à haute température effectués sur les différentes nuances de nitrure de silicium utilisées dans le cadre de cette étude. L'influence d'une dévitrification de la phase intergranulaire fait l'objet d'une attention particulière.

Enfin, par la détermination des paramètres de fluage (exposant de contrainte et énergie d'activation), en relation avec l'examen de la microstructure, nous discutons des différents mécanismes de déformation qui régissent la résistance au fluage de nos nuances.

I. Mécanismes de déformation des polycristaux à grains fins.

Deux grands types de mécanismes gouvernent la plasticité des polycristaux. Le premier, qui fait intervenir le déplacement intragranulaire des dislocations, se produit pour des grandes tailles de grains (d'une à plusieurs dizaines de micromètres). Il est communément observé dans les alliages métalliques sollicités mécaniquement à basse température (20-700°C pour les alliages base titane, par exemple [1]). Pour les céramiques, matériaux fragiles par excellence, de récentes études sur des polycristaux d'AlN (la taille de grains était de l'ordre de 10 micromètres), déformés en compression sous pression de confinement, ont prouvé qu'une certaine plasticité pouvait être obtenue grâce à ce type de mécanisme dans la gamme de température 20-800°C [2]. Des travaux sur le SiC ont également montré l'existence d'une plasticité induite par des mouvements de dislocations dans cette céramique [3]. En ce qui concerne le nitrure de silicium, il semble qu'il n'y ait aucune trace dans la littérature de telles investigations.

Par contre, dans le cas de matériaux à faibles tailles de grain (de l'ordre du micromètre) déformés à haute température ($\geq 800^\circ\text{C}$ pour les métaux et $\geq 1000^\circ\text{C}$ pour les céramiques), des mécanismes diffusionnels permettent le transport direct de matière entre joints de grains du polycristal. C'est ce type de mécanismes qui est détaillé par la suite.

Nabarro a émis l'idée que la concentration de lacunes à l'équilibre thermique est différente au voisinage de surfaces différemment orientées dans un champ de contrainte. Le cas

d'école est celui d'un cristal cubique de taille d , soumis à une contrainte de cisaillement pur (figure 1). L'enthalpie de formation d'une lacune est plus élevée sur les faces en compression que sur les faces en tension. Le gradient de concentration de lacunes qui apparaît provoque un flux de lacunes des faces en traction vers les faces en compression, et donc un flux de matière en sens opposé. Cela conduit à une déformation macroscopique du cristal (figure 1).

I.1. Modèle de Nabarro-Herring.

Herring a appliqué ce modèle au cas des polycristaux à grains fins [4]. Les joints de grains jouent alors le rôle de sources et puits de lacunes. Les flux de lacunes s'écoulent donc depuis les parties des joints de grains en traction vers les parties des joints de grains en compression, et inversement pour les flux de matière (figure 2). En supposant un transport de matière par le volume des grains, il a montré que la vitesse de déformation du polycristal s'écrit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega D_{v0} e^{-\frac{Q_v}{RT}}}{k T d^2} \quad (\text{IV.1})$$

avec:

- σ la contrainte appliquée
- Ω le volume molaire de l'espèce diffusante
- $D_v = D_{v0} \exp(-Q_v/RT)$ le coefficient de diffusion en volume
- D_{v0} une constante
- Q_v l'enthalpie d'activation du mécanisme de diffusion intragranulaire
- R la constante des gaz parfaits
- k la constante de Boltzman
- T la température
- d la taille de grain.

Dans ce cas, la vitesse de déformation est proportionnelle à la contrainte et à l'inverse du carré de la taille de grains.

I.2. Modèle de Coble.

Coble a étendu le modèle de Nabarro-Herring au cas où le transport de lacunes, au lieu de se faire à travers les grains, se produit de préférence le long des joints [5]. Ce type de transport peut en effet prédominer dans le cas où la surface totale des interfaces devient importante (très faible taille de grain). La vitesse de déformation du polycristal s'écrit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \pi \sigma \Omega \delta_j D_{j0} e^{-\frac{Q_j}{RT}}}{k T d^3} \quad (\text{IV.2})$$

avec:

- δ_j l'épaisseur du joint de grain dans laquelle la diffusion se produit
- $D_j = D_{j0} \exp(-Q_j/RT)$ le coefficient de diffusion aux joints de grains
- D_{j0} une constante
- Q_j l'enthalpie d'activation du mécanisme de diffusion aux joints de grains.

La vitesse de déformation est maintenant proportionnelle à la contrainte et à l'inverse du cube de la taille de grain.

De manière générale, le mécanisme de type Nabarro-Herring est observé aux plus hautes températures et le mécanisme de type Coble à des températures plus faibles. En effet, le rapport $\delta_j D_j / D_v$ qui est très petit à haute température augmente lorsque la température diminue. Cependant, cela suppose a priori que l'énergie d'activation de la diffusion intragranulaire est supérieure à celle de la diffusion aux joints de grains. Or, cela n'est pas toujours vrai. Quand les deux mécanismes sont actifs simultanément, l'expression de la vitesse de déformation du polycristal est alors:

$$\dot{\epsilon} = \frac{14 \sigma \Omega}{k T d^2} D_{v0} e^{-\frac{Q_v}{RT}} \left[1 + \frac{\pi \delta_j D_{j0} e^{-\frac{Q_j}{RT}}}{d D_{v0} e^{-\frac{Q_v}{RT}}} \right] \quad (\text{IV.3})$$

I.3. Nécessité du glissement aux joints de grains.

La déformation plastique d'un polycristal par des mécanismes diffusionnels s'accompagne nécessairement, pour maintenir la cohésion des grains, de glissement aux joints [6-8]. Ce processus est montré schématiquement sur la figure 3.

La figure 3a montre un ensemble de quatre grains. Si le transport de matières vers les joints en traction n'est pas accommodé d'un glissement de ceux-ci, alors des cavités se forment le long des joints verticaux (figure 3b). Le glissement aux joints de grains est donc nécessaire pour obtenir la situation de la figure 3c. Ce glissement se produit sous l'influence des champs de contrainte dus à l'arc-boutement de deux grains adjacents, soit sur leurs nœuds triples, soit sur leurs aspérités communes.

Les problèmes de compatibilité de la déformation et de la relation entre le glissement aux joints et le transport de matière par diffusion ont été étudiés en détail par Raj et Ashby [8]. Il ressort de leur analyse que le glissement aux joints de grains et les mécanismes diffusionnels ne sont pas des processus indépendants, mais couplés. La déformation plastique résultante d'un polycristal peut être indifféremment décrite comme étant due aux mécanismes de diffusion accommodés par glissement aux joints, ou au glissement aux joints accommodé par la diffusion.

Cependant, dans le cas des grandes déformations, la contribution du glissement aux joints devient prépondérante. Il permet, par un processus d'intercalation de grains, d'obtenir une déformation qui conserve la structure de départ constituée de grains equiaxes, contrairement aux modèles de Nabarro-Herring et Coble où les grains s'allongent dans la direction de la déformation (figure 3). Rachinger a été le premier à montrer que la déformation axiale d'un polycristal était le résultat conjugué de l'élongation des grains et de leur mouvement relatif [9]. 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 (figure 4). Ashby et Verrall ont élaboré dans ce sens un modèle d'intercalation de grains accommodé par des mécanismes diffusionnels [10]. En admettant que le transport de matière se produit de manière transgranulaire ou/et le long des joints, ils ont montré que la vitesse de déformation du polycristal s'écrit alors [10]:

$$\dot{\epsilon} = \frac{100 \Omega}{k T d^2} \left(\sigma - \frac{0,72 \gamma_j}{d} \right) D_{v0} e^{-\frac{Q_v}{RT}} \left[1 + \frac{\pi \delta_j D_{j0} e^{-\frac{Q_j}{RT}}}{d D_{v0} e^{-\frac{Q_v}{RT}}} \right] \quad (IV.4)$$

avec:

$-\gamma_j$ l'énergie de surface d'un joint de grains.

Dans ce modèle existe une contrainte seuil, σ_0 , valant $0,72\gamma/d$. Elle provient du fait que la configuration intermédiaire (figure 4b) du processus de déformation est plus énergétique que les configurations de départ (figure 4a) et d'arrivée (figure 4c). Ce type de glissement-réarrangement, contrôlé par la diffusion de matière entre les joints de grains, est invoqué pour rendre compte du comportement superplastique des céramiques [11-13] et de certains alliages métalliques [14-15].

Pour certaines céramiques, le mode d'élaboration (frittage en phase liquide par exemple) ou un mauvais contrôle du taux d'impuretés dans les poudres de départ, induit la présence d'une phase vitreuse distribuée aux joints de grains. C'est le cas par exemple du nitrure de silicium [16-18], de la zircone [19-20] ou du carbure de silicium [3]. On comprend bien que cette seconde phase va influencer sur le transport de matière lors de la déformation du matériau. C'est ce qui est précisé dans le paragraphe suivant.

I.4. Mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation.

Dans tout matériau polycristallin, le glissement des grains peut être entravé par des aspérités situés sur les joints. Il se développe alors des champs de contrainte locaux. Dans le cas des céramiques contenant une phase vitreuse intergranulaire, ces aspérités et les champs de contrainte locaux associés, peuvent être la source de gradients de potentiels chimiques requis pour induire un mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation.

Raj et Chyung ont développé un modèle dans lequel la vitesse de déformation du polycristal est analysée en termes de transport de matière à travers la phase amorphe [21]. La structure d'un joint de grain consiste en des îlots supportant les forces dues aux contraintes extérieures, tandis que des canaux de phase vitreuse constituent un chemin de transport pour les atomes le long de l'interface (figure 5). Le processus permettant le transport atomique de l'interface AA' vers l'interface BB' fait intervenir deux mécanismes distincts consécutifs: un transfert des atomes à travers l'interface cristal-verre et une

diffusion de matière au sein de la phase amorphe [21]. La vitesse de déformation totale du polycristal résulte donc de ces deux étapes. Elle s'écrit:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\dot{\epsilon}_1 \dot{\epsilon}_2}{\dot{\epsilon}_1 + \dot{\epsilon}_2} \quad (\text{IV.5})$$

avec $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$, les vitesses de déformation des deux mécanismes.

Si la diffusion des atomes à travers la phase amorphe se fait de manière rapide, la déformation est alors contrôlée par la réaction d'interface. Raj et Chyung proposent une expression de la vitesse de déformation qui correspond à celle de la vitesse de croissance de l'interface en traction, due au dépôt des atomes [21]. et s'écrit:

$$\dot{\epsilon}_1 = \frac{\sigma \Omega K_1}{2 k T (1 - x) d} \quad (\text{IV.6})$$

avec:

- K_1 la vitesse de transfert d'un atome du cristal dans la phase vitreuse
- (1 - x) la fraction surfacique de joint supportant la contrainte normale.

Si à l'inverse, la diffusion à travers la phase aux joints contrôle la déformation du polycristal, l'expression de la vitesse de déformation se déduit de l'équation de Coble [21] et vaut:

$$\dot{\epsilon}_2 = \frac{14 \pi \sigma \Omega \langle c \rangle x h_0 D_{\text{verre } 0} e^{-\frac{Q_{\text{verre}}}{RT}}}{(1 - x) k T d^3} \quad (\text{IV.7})$$

avec:

- $x h_0$ l'épaisseur effective du film vitreux
- $\langle c \rangle$ la concentration molaire moyenne d'atomes dans la phase aux joints
- $D_{\text{verre}} = D_{\text{verre } 0} \exp(-Q_{\text{verre}}/RT)$ le coefficient de diffusion dans la phase amorphe
- $D_{\text{verre } 0}$ une constante
- Q_{verre} l'énergie d'activation du mécanisme de diffusion dans la phase vitreuse.

Il est à noter que le coefficient de diffusion des atomes dans la phase vitreuse est directement relié à la viscosité de celle-ci, grâce à la relation de Stokes-Einstein:

$$\eta = \frac{k T}{6 \pi \Omega^{1/3} D_{\text{verre}}} \quad (\text{IV.8})$$

I.5. Modèle de la déformation viscoélastique.

Au cours d'essais de fluage en compression de verres ou de céramiques ayant une phase vitreuse aux joints de grains, il est communément observé un recouvrement partiel de la déformation, lors de la décharge des échantillons [22-23]. Ce comportement est d'origine viscoélastique.

Dans le cas des céramiques contenant une phase amorphe intergranulaire, il a deux origines. D'une part il provient de la réponse propre de la phase vitreuse 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'emboîtent le long des joints, comme présenté sur la figure 6, soit des microprécipités intergranulaires.

Lange ayant constaté cet effet dans le nitrure de silicium [23], il a élaboré un modèle simplifié qui exprime la déformation élastique en fonction du temps. La vitesse de glissement relative des grains est gouvernée par la viscosité dynamique η et l'épaisseur S_0 de la phase amorphe qui les sépare, ainsi que par leur élasticité pure, dont le module est E . Cette situation s'inspire du modèle rhéologique de Kelvin-Voigt. On associe donc en parallèle un ressort de Hooke représentant la déformation élastique des grains due aux aspérités sur les joints, et un frotteur qui rend compte de la viscosité de la phase intergranulaire (figure 7). L'équation rhéologique s'écrit donc [23]:

$$\tau = \frac{E A}{D^2} \varepsilon + \frac{\eta D}{S_0} \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (\text{IV.9})$$

avec:

- ε la déformation viscoélastique
- τ la pression locale appliquée sur les joints
- E le module élastique des grains
- A l'aire des aspérités

- D^2 l'aire des joints de grains
- η la viscosité de la phase intergranulaire
- S_0 l'épaisseur de la phase vitreuse intergranulaire.

La résolution de l'équation différentielle IV.9 nous amène à l'expression de la déformation viscoélastique:

$$\varepsilon = \frac{\tau D^2}{EA} \left[1 - e^{-\frac{EA S_0}{\eta D^3} t} \right] \quad (\text{IV.10})$$

En dérivant cette expression, on obtient la vitesse de déformation du polycristal qui s'écrit:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\tau S_0}{\eta D} e^{-\frac{EA S_0}{\eta D^3} t} \quad (\text{IV.11})$$

Le paramètre $\theta = \eta D^3 / EA S_0$ exprime le temps de relaxation caractéristique d'un élément viscoélastique élémentaire. Le matériau contient un grand nombre de ces éléments de Kelvin-Voigt. En effet, chaque marche aux joints de grains est caractérisée par un de ces éléments, chaque élément ayant son propre temps de relaxation. La somme de tous ces temps de relaxation constitue donc un spectre qui caractérise la réponse viscoélastique de l'échantillon qu'il est difficile d'étudier, de par sa complexité, par les méthodes de relaxation usuelles.

I.6. Modèles de déformation faisant intervenir la cavitation.

La formation de cavités dans les matériaux céramiques contribue généralement à leur déformation globale. La cavitation peut être analysée comme une transformation de phase qui s'effectue par germination et croissance, la deuxième phase étant du vide. Ces deux aspects ont donné lieu à de nombreux modèles sur les alliages métalliques, comme sur les céramiques, étant donné leur importance sur la durée de vie des matériaux sollicités à haute température.

Une phase vitreuse intergranulaire, même présente en faible quantité, peut avoir une incidence prépondérante sur le mécanisme de nucléation et de croissance des cavités. Dans ce cas, selon Tsai et Raj, les cavités prennent naissance aux nœuds triples [24], la contrainte critique de nucléation y étant plus faible que dans les films intergranulaires

[25]. En effet, le film vitreux intergranulaire favorise le glissement aux joints de grains, produisant ainsi l'apparition d'une contrainte de traction hydrostatique (figure 8a), sous l'effet de laquelle les poches de verre aux points triples finissent par caviter (figure 8b) [24]. Lorsque l'interface joint de grain - film amorphe subit des efforts de traction, alors les grains tendent vers une séparation et il se produit une croissance des cavités au sein du film par un processus de flux visqueux (figure 8c) [24].

Il a été montré que, dans les premiers temps de la croissance, la cavité adopte une forme allongée perpendiculairement à la direction de la contrainte appliquée [26]. Par contre, lors des étapes ultimes, la cavité s'allonge dans la direction de la contrainte appliquée [26]. La morphologie dépend en fait de la valeur du rapport rayon initial de la cavité / espace entre cavités. Les cavités initialement très éloignées les unes des autres (rapport petit) sont susceptibles de se développer de manière equiaxe. Par contre, si l'espace inter-cavités initial est faible, on trouvera préférentiellement une morphologie de microfissure [26].

Evans et Rana ont établi, à partir d'un modèle statistique de distribution des microfissures formées par croissance visqueuse ou diffuse de cavités, l'expression de la vitesse de déformation associée à la cavitation et correspondant à différents types de microstructure [27].

Pour les céramiques contenant une phase amorphe résiduelle, deux types de microstructure sont envisagées. Soit la phase vitreuse est ségrégée aux nœuds triples (figure 9a), soit elle enrobe, par un film continu, les grains de phase cristalline (figure 9b).

1.6.1. Phase vitreuse ségrégée aux nœuds triples.

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 en tête de fissure. Néanmoins, la cavitation se propage le long des facettes des grains, par migration diffusive des atomes le long des joints (figure 9a). Pour ce type de microstructure, la vitesse de déformation du polycristal s'écrit [27]:

$$\dot{\epsilon} = A \sigma^{3k+1} e^{-\frac{kQ_c}{RT}} \quad (\text{IV.12})$$

avec:

- A une constante
- k un facteur de traitement statistique
- Q_c l'énergie d'activation du mécanisme de cavitation.

Sous cette forme, la vitesse de déformation dépend fortement de la valeur de la contrainte appliquée.

1.6.2. Phase vitreuse enrobant les grains.

Dans ce cas de figure, la nucléation des cavités est encore localisée au voisinage des nœuds triples. Leur croissance s'effectue le long des joints et est fortement influencée par la présence de la phase vitreuse. Elle se produit par déformation visqueuse (figure 9b). La vitesse de déformation du polycristal s'écrit alors [27]:

$$\dot{\epsilon} = B \sigma^{k+1} e^{-\frac{k Q_c}{RT}} \quad (\text{IV.13})$$

avec:

- B une constante
- Q_c l'énergie d'activation du mécanisme de cavitation.

Ce modèle a été appliqué aux résultats de Lange [28], obtenus avec du nitrure de silicium densifié par pressage à chaud avec un ajout MgO. Dans ce cas de figure $k \approx 1$ et la vitesse de déformation s'écrit finalement:

$$\dot{\epsilon} = \frac{\omega}{\eta E} \sigma^2 e^{-\frac{Q_c}{RT}} \quad (\text{IV.14})$$

avec:

- ω une constante
- η la viscosité de la phase aux joints de grains
- E le module d'Young des grains de nitrure.

Pour ce type de matériau, la théorie prévoit donc une vitesse de déformation du polycristal dépendant du carré de la contrainte.

Dans cette première partie du chapitre IV, nous avons examiné les principaux mécanismes responsables de la déformation à haute température des polycristaux. L'influence d'une

phase amorphe distribuée aux joints de grains a été soulignée tout spécialement. Finalement, la courbe typique de fluage d'une céramique polycristalline contenant une phase vitreuse résiduelle présente trois stades (figure 10):

- un fluage primaire dominé par la déformation viscoélastique
- un fluage secondaire principalement dominé par des mécanismes diffusionnels (diffusion aux joints de grains ou intragranulaire, réaction d'interface et diffusion dans le verre). La nucléation de cavités intervient pendant ce stade.
- un fluage tertiaire essentiellement de type cavitationnel (coalescence et formation de microfissures) conduisant à la rupture de l'échantillon.

Dans les paragraphes suivants, nous exposons nos résultats portant sur le fluage de différentes nuances de nitrure de silicium. L'influence d'une recristallisation de la phase aux joints sur la résistance au fluage est étudiée en détail. Nous nous servons des modèles décrits au paragraphe I du présent chapitre pour discuter des mécanismes de déformation.

II. Courbes de fluage à haute température du nitrure de silicium.

Dans un premier temps, les nuances NSC9 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ + 10 % pds d'un mélange $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$), NSC9-S ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ + 7,5 % pds d'un mélange $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$) et SiAlON (mélange d'une poudre $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ et $\alpha\text{-YSiAlON}$, sans additif de frittage), brutes de frittage, ont été déformées par fluage en compression dans l'air. La contrainte appliquée a été fixée à 300 MPa. Trois températures ont été choisies: 1250, 1280 et 1320°C.

Dans un second temps, l'influence d'une dévitrification, totale ou partielle, de la phase aux joints des nuances NSC9 et NSC9-S a été étudiée.

Les paragraphes suivants regroupent, nuance par nuance, les différents résultats obtenus.

II.1. Nuance NSC9 brute de frittage.

Comme pour l'étude de la dévitrification de la phase aux joints, deux types d'échantillons de fluage sont utilisés: ceux de type A et ceux de type B (chapitre III - paragraphe II.1). Il est utile de rappeler que les échantillons de type B contiennent du magnésium comme impureté dans la phase vitreuse intergranulaire. Par contre, pour les échantillons de type A, l'impureté Mg toujours présente, est cette fois en substitution (ou en position d'interstitiel) dans les grains de nitrure de silicium.

II.1.1. Echantillons de type A.

Les courbes de fluage et d'évolution de la vitesse de déformation en fonction du temps, relatives à ce type d'échantillons, sont regroupées sur les figures 11 et 12.

D'une manière générale, plus la température de déformation est élevée, plus le stade transitoire est court et la déformation lors de cette étape importante. De même, à partir de 1320°C, on détecte la présence du fluage tertiaire conduisant à la ruine de l'échantillon. Il est cependant utile de détailler les observations.

Aux températures de 1280 et 1250°C, après un stade transitoire relativement court (respectivement 25 et 50 heures) au cours duquel la vitesse de déformation décroît, un régime stationnaire est atteint, la vitesse de déformation devenant constante. Elle vaut environ 3.10^{-9} /s à 1250°C et 1.10^{-8} /s à 1280°C (figure 12). On peut déformer les échantillons pendant plus de 250 heures sans apparition du fluage tertiaire (ou fluage cavitationnel) qui conduit à la rupture des éprouvettes. A 1280°C, la déformation finale est de 1,55 % après 260 heures. A 1250°C, la déformation atteinte est de 0,54 % après 160 heures (figure 11).

Par contre, à 1320°C, le comportement en fluage change radicalement. Les figures 11 et 12 montrent que l'on passe directement du stade transitoire (terminé au bout de 10 heures) au stade de fluage tertiaire sans observer le régime stationnaire. Après le stade transitoire, la vitesse de déformation augmente rapidement, ce qui conduit à une rupture de l'échantillon après seulement 62 heures et une déformation de 8 %.

II.1.2. Echantillons de type B.

A 1320°C, le comportement en fluage de ce type d'éprouvettes est vraiment catastrophique, même comparé à celui d'un échantillon de type A déformé dans les mêmes conditions et dont la résistance au fluage est déjà mauvaise (figures 13a, 13b et 14). On a en effet une accélération instantanée de la vitesse de déformation, avec une quasi absence de stade transitoire (il ne dure que 3 heures), ce qui conduit à une rupture de l'éprouvette après seulement 9 heures et 2,52 % de déformation (figure 13a, 13b et 14).

II.2. Nuance NSC9-S brute de frittage.

Sur les figure 15 et 16 sont regroupées les courbes relatives à cette variété de nitrure de silicium.

D'une manière générale, comme pour la nuance NSC9, plus la température de déformation est élevée, plus le stade transitoire est court et la déformation importante lors de cette étape. Par contre, la résistance au fluage de cette nuance est globalement moins bonne que celle de la variété NSC9. En effet, dès 1280°C le fluage tertiaire fait son apparition, alors que ce n'était pas le cas pour la nuance NSC9. Détaillons maintenant un peu plus les résultats obtenus.

A 1250°C, comme pour la nuance NSC9, un régime stationnaire est atteint après un stade transitoire d'une durée d'environ 25 heures. Pendant le régime stationnaire, la vitesse de déformation est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^{-8}$ /s (figure 16), ce qui est plus rapide que pour la variété NSC9. La déformation finale mesurée en fin d'essai est plus importante que pour la variété NSC9: 1,69 % au bout de 160 heures contre 0,54 % pour le même temps.

A 1280 et 1320°C, le stade tertiaire du fluage apparait lors de la déformation, après un stade transitoire de courte durée: 15 heures à 1280°C, 5 heures à 1320°C (figure15). Cela conduit à la rupture des échantillons après des temps relativement courts et des déformations faibles. Le temps à la rupture des échantillons est d'environ 82 heures pour 2,23 % de déformation à 1280°C, alors qu'il n'est plus que de 27 heures pour 2,36 % de déformation à 1320°C (figures 15 et 16).

II.3. Nuance SiAlON.

C'est de loin la nuance ayant le meilleur comportement mécanique à haute température.

Sur les figures 17 et 18 sont rassemblées les courbes de fluage et de variation de la vitesse de déformation en fonction du temps. Il existe une nette différence de comportement selon la température de fluage.

A 1320°C, après un stade transitoire d'environ 25 heures pendant lequel les échantillons se déforment très peu, on atteint le régime stationnaire et on y reste (figures 17 et 18). La vitesse de déformation est alors constante et vaut environ $1,1 \cdot 10^{-8}$ /s (figure 18). On obtient une déformation finale d'environ 0,62 % après 120 heures (figure 17). Le

comportement en fluage est excellent, si l'on tient compte de la haute température et de la forte contrainte appliquée.

A 1280°C, après un stade transitoire d'environ 40 heures, le matériau semble ne plus se déformer (figure 17). On tend vers une valeur limite de la déformation proche de 0,18 %. La vitesse de déformation est alors très difficile à mesurer car inférieure à 1.10^{-9} /s (figure 18). A cette vitesse, il faut près de quatre mois pour obtenir 1 % de déformation. Nous ne sommes pas très éloigné de la limite d'utilisation de la machine de fluage.

Sur les figures 19 et 20, le comportement en fluage de la nuance SiAlON est comparé à celui de la variété NSC9. La différence est flagrante. La nuance SiAlON est de loin la meilleure des deux.

Comme il a été rapporté précédemment, à 1320°C, la déformation atteinte en stade stationnaire est de 0,62 % après 120 heures, alors qu'avec la nuance NSC9 il y a rupture après seulement 62 heures et près de 8 % de déformation (figure 19). La comparaison avec la nuance NSC9-S n'est pas nécessaire, celle-ci étant encore moins résistante en fluage que la nuance NSC9. La différence est déjà importante dans le seul stade transitoire où l'on mesure seulement une déformation de 0,21 % dans le cas de la nuance SiAlON (après 25 heures), alors qu'elle est de l'ordre de 1,24 % avec la variété NSC9 (après 10 heures).

A 1280°C, la différence est encore plus marquante. Après le stade transitoire, la nuance SiAlON ne se déforme plus, ce qui n'est pas le cas pour la nuance NSC9 (figure 20). La déformation finale mesurée pour la nuance SiAlON est celle en fin de stade transitoire, soit 0,18 % au bout de 160 heures, contre 1,23 % pour le même temps avec NSC9.

Après avoir caractérisé le comportement des nuances brutes de frittage, nous étudions l'influence d'une dévitrification, partielle ou totale, sur la résistance en fluage des nuances NSC9 et NSC9-S. Comme exposé au chapitre III - paragraphe II.3, la nuance SiAlON ne contient pas de phase vitreuse en quantité importante. En effet, la grande majorité de la phase aux joints est cristalline, même si de rares et très petites poches résiduelles de phase amorphe sont détectées. Cependant, le comportement en fluage des nuances ayant subi une cristallisation de leur phase aux joints sera comparé à celui de la nuance SiAlON. Celle-ci présente en effet des caractéristiques vraiment extraordinaires et peut être définie comme une référence optimale.

II.4. Nuance NSC9 recuite sous air à 1340°C pendant 72 heures.

Nous utilisons là encore deux espèces d'échantillons: ceux de type A (Mg en substitution ou interstitiel dans les grains de nitrure) et ceux de type B (Mg distribué dans la phase vitreuse aux joints de grains).

II.4.1. Echantillons de type A.

Comme exposé au chapitre III - paragraphe III.1.1.a, la phase aux joints des échantillons de la nuance NSC9 ayant subi ce recuit recrystallise quasiment totalement. Les phases YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et dissilicate d'yttrium ($Y_2Si_2O_7$) sont les produits de dévitrification. On ne détecte plus que 2 % de phase amorphe résiduelle, sous la forme de petites poches localisées aux nœuds triples ou de fins films intergranulaires aux interfaces nitrure/nitrure et nitrure/phase recrystallisée.

Les courbes de fluage comparées des échantillons recuits et bruts de frittage, ainsi que les variations de vitesse de déformation avec le temps, sont regroupées sur les figures 21, 22 et 23.

A 1320°C, on constate que la dévitrification consolide de manière importante le matériau (figure 21). Comme pour l'éprouvette brute de frittage, la fin du stade transitoire intervient après une durée de 10 heures. Par contre, alors que l'échantillon brut de frittage se rompt au bout de 62 heures et une déformation de 8 % après un stade tertiaire de fluage, qui suit immédiatement le stade transitoire, l'échantillon recuit se déforme pendant 130 heures en régime majoritairement stationnaire (figure 21). La déformation finale de l'échantillon recuit est de 4,61 % et seule une petite augmentation de la vitesse de déformation est détectée en fin de test. Sinon, celle-ci est de l'ordre de $8,3 \cdot 10^{-8}$ /s tout au long de l'essai (figure 23).

A 1280°C, la différence principale entre les deux types d'échantillon se situe au niveau du stade transitoire, au cours duquel la déformation de l'échantillon brut de frittage est plus importante que celle de l'échantillon recuit (figure 22). Pendant le régime stationnaire, les comportements en fluage des deux types d'échantillons sont similaires. On constate en effet une absence de fluage tertiaire et des vitesses de déformation comparables: $1 \cdot 10^{-8}$ /s pour l'échantillon brut contre $8,5 \cdot 10^{-9}$ /s pour l'échantillon recuit (figure 23).

A 1250°C, il n'y a pas de différence notable dans les courbes de fluage des deux types d'éprouvettes. Celles-ci sont quasiment confondues (figure 22). Dans les deux cas, la

vitesse de déformation est de l'ordre de 3.10^{-9} /s (figure 23). On peut penser qu'à cette température, ainsi qu'aux plus basses, la dévitrification de la phase aux joints n'a plus d'influence importante sur la résistance au fluage.

Sur les figures 24 et 25, nous comparons les résultats obtenus avec la nuance NSC9 recuite 72 heures à 1340°C (dénommée NSC9-R) à ceux de la nuance SiAlON brute de frittage. Malgré l'amélioration significative introduite par la recristallisation de la phase aux joints dans la nuance NSC9-R, les résultats sont toujours nettement moins bons qu'avec la variété SiAlON. Cela est vrai à 1320, comme à 1280°C.

A 1320°C, les vitesses de fluage sont de $1,1.10^{-8}$ /s et $8,3.10^{-8}$ /s pour les variétés SiAlON et NSC9-R respectivement. A 1280°C, la vitesse de déformation de la nuance SiAlON est inférieure à 1.10^{-9} /s contre $8,5.10^{-9}$ /s pour la nuance NSC9-R.

II.4.2. Echantillons de type B.

Ainsi que nous l'avons exposé au chapitre III - paragraphe III.1.2.a, un recuit sous air de 72 heures à 1340°C ne conduit pas à une recristallisation de la phase aux joints de grains dans ce type d'échantillons. Il permet par contre la précipitation, au sein des poches amorphes, de gros nodules à base d'impuretés telles Fe, Si et Cr.

A 1320°C et sous une contrainte appliquée de 300 MPa, le comportement en fluage d'un échantillon recuit est encore plus mauvais que celui d'un échantillon de type B brut de frittage (figures 26 et 27). En effet, la rupture de l'éprouvette intervient après moins de 6 heures d'essai et un taux de déformation de 2,10 %, alors que la nuance brute de frittage se rompait après 9 heures et 2,52 % de déformation.

Au chapitre III - paragraphe III.1.2.b, nous avons montré qu'un recuit sous air de 72 heures à 1150°C conduit à une dévitrification partielle de la phase aux joints des échantillons de type B. Trois types de phases se dégagent: une à base des éléments Y-Si-Al-Mg et probablement O, une autre à base des éléments Al-Mg-Si-probablement O et ne contenant pas du tout d'yttrium et une troisième phase, plus classique, $Y_2Si_2O_7$. De même, on ne constate plus la présence des nodules à base d'impuretés.

Nous avons donc testé l'influence de cette dévitrification sur la résistance au fluage d'un échantillon de type B. Celà c'est fait, la encore, à 1320°C et sous une contrainte de 300 MPa.

La courbe de fluage obtenue est rigoureusement identique à celle du matériau brut de frittage (figures 26 et 27). L'échantillon se rompt après 9 heures, une déformation de 2,92 % et un fluage très fortement accéléré.

II.5. Nuance NSC9-S recuite sous air à 1340°C pendant 72 heures.

Il est utile de rappeler que le traitement thermique appliqué ne provoque que 40 % de recristallisation de la phase intergranulaire (chapitre III - paragraphe III.3). La comparaison entre échantillons recuits et bruts de frittage est visible sur les figures 28 et 29.

Contrairement à la nuance précédente, on peut voir que la consolidation apportée par la dévitrification de la phase aux joints n'est efficace qu'à la plus basse température (figure 28). En effet, à 1280 et 1320°C, l'amélioration de la résistance au fluage est faible et pour ces deux températures, on a apparition du stade tertiaire de fluage menant à la rupture quel que soit le type d'échantillon (figures 28 et 29). On peut cependant remarquer que la dévitrification augmente la durée du stade transitoire (figures 28 et 29): 15 heures à 1320°C (contre 5 heures pour la nuance brute) et 25 heures à 1280°C (contre 15 heures pour la nuance brute).

Par contre, à 1250°C, le matériau recuit résiste bien mieux (figure 28). Après un stade transitoire là aussi plus long que pour la nuance brute de frittage (50 heures contre 25) et au cours duquel la déformation du matériau recuit est moindre, le régime devient stationnaire. On obtient à peine 0,54 % de déformation après 160 heures alors que l'échantillon brut de frittage s'est déformé de 1,69 % dans le même temps. La vitesse de déformation dans le stade stationnaire est de $3,6 \cdot 10^{-9}$ /s pour l'échantillon recuit. Elle est de $2,5 \cdot 10^{-8}$ /s pour le brut de frittage (figure 29). La consolidation apportée par la dévitrification est donc, dans ce cas, relativement importante.

Dans le paragraphe suivant, après en avoir rappelé leur définition, nous déterminons les paramètres de fluage, que sont l'exposant de contrainte et l'énergie d'activation. Pour cette étude, les nuances NSC9 brute de frittage et recuite 72 heures à 1340°C, ainsi que la nuance SiAlON ont été utilisées.

III. Détermination des paramètres de fluage.

Afin de cerner le mécanisme microscopique qui contrôle la déformation à haute température de nos différentes nuances de nitrure de silicium, nous avons procédé à

l'étude quantitative détaillée du fluage pendant le stade stationnaire. Pendant cette étape, une façon classique d'analyser la vitesse de déformation consiste à utiliser la relation phénoménologique couramment observée à haute température:

$$\dot{\epsilon}_s = A \sigma^n e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (\text{IV.15})$$

avec:

- A une constante qui dépend de la microstructure et de la composition du matériau
- σ la contrainte appliquée
- n l'exposant de contrainte
- R la constante des gaz parfaits
- T la température absolue
- Q l'énergie d'activation du mécanisme de déformation mis en jeu.

Il est à noter que les divers modèles de déformation exposés au paragraphe I du présent chapitre, conduisent à des expressions de la vitesse qui peuvent toutes se mettre sous la forme de la relation (IV.15).

Grace à cette dernière, il est facile de montrer que l'exposant de contrainte n peut être déterminé par la méthode des sauts de contrainte, effectués sur une même éprouvette, au cours d'un essai de fluage isotherme. Sa valeur est alors la pente de la courbe $\text{Ln}(\dot{\epsilon}) = f[\text{Ln}(\sigma)]$. On peut alors mettre en évidence l'évolution du mécanisme de déformation, durant un même essai de fluage, en observant les éventuels changements de pente.

De même, à partir de la relation (IV.15), on obtient la valeur de l'énergie d'activation par la méthode des sauts de température, effectués sur un échantillon déformé à contrainte constante. La pente de la courbe $\text{Ln}(\dot{\epsilon}) = f(1/T)$ vaut alors $-Q/R$.

Ces méthodes différentielles permettent de s'affranchir des dispersions de microstructure d'une éprouvette à une autre.

III.1 Détermination de l'exposant de contrainte n.

Les essais de saut de contrainte ont été effectués à deux températures constantes: 1360 et 1320°C. Après chaque saut, on attend 72 heures pour être à peu près certain que le stade transitoire est terminé et que la vitesse de déformation que l'on mesure est bien celle du stade stationnaire. Les nuances NSC9, brute de frittage et recuite 72 heures à 1340°C ont,

dans un premier temps, subi ce type d'essai. Ensuite, nous avons étudié de la même manière la nuance SiAlON.

III.1.1. Nuance NSC9.

A la température de 1360°C, deux échantillons, un brut de frittage et l'autre recuit 72 heures à 1340°C, ont été soumis aux contraintes suivantes:

100-->125-->150-->175 MPa.

Nous avons essayé d'aller plus haut en contrainte, mais dès 200 MPa, pour les deux échantillons, on constate l'apparition du fluage tertiaire.

L'exposant de contrainte est constant tout au long de l'essai, sa valeur étant d'environ 2, quel que soit le type d'éprouvette (figure 30).

A la température de 1320°C, pour laquelle là encore deux échantillons ont été utilisés; un brut et un recuit, les sauts de contraintes ont été les suivants:

100-->125-->150-->175-->200-->225-->250-->275 pour l'échantillon brut de frittage
100-->130-->160-->200-->240-->300 MPa pour le recuit.

Pour l'éprouvette brute de frittage, à 300 MPa le stade tertiaire de fluage apparait.

Les résultats diffèrent de ceux obtenus à 1360°C. En effet, pour les deux échantillons on observe un changement dans la valeur de l'exposant de contrainte. On passe d'une valeur proche de 1 pour les plus basses contraintes, à une valeur proche de 2 pour les plus hautes (figure 30). Cependant la contrainte critique, à laquelle se fait le passage d'une valeur à l'autre, diffère avec le type d'échantillon. Pour l'échantillon brut de frittage elle est de 150 MPa, alors qu'elle vaut 200 MPa pour le recuit (figure 30).

III.1.2. Nuance SiAlON.

Vu la très forte résistance au fluage de cette nuance, nous avons choisi de la tester à la température constante de 1360°C. Les sauts de contrainte suivants ont été réalisés:

100-->200-->300-->400 MPa.

On constate que dans toute la gamme de contraintes, la valeur de n est proche de 1 (figure 30). Pour la plus haute contrainte (400 MPa), aucun signe du fluage tertiaire ne se manifeste. Cependant, ce résultat est à considérer avec prudence. En effet, même à cette température et aux plus hautes contraintes, la vitesse de déformation de l'éprouvette est faible. Il se pose donc le problème du stade transitoire. Celui-ci peut être relativement long et la vitesse de déformation que l'on mesure, semblant constante, ne l'est peut être pas vraiment. Pour être sûr de sa valeur, il faudrait attendre bien plus de 72 heures à chaque contrainte. Il se peut que la vitesse réelle dans le stade transitoire soit encore plus faible et en dessous des possibilités d'utilisation normale de la machine. Une solution consiste à faire les sauts de contrainte vers le bas. En effet, les stades transitoires sont alors plus courts. C'est ce qui nous a permis de confirmer les valeurs des exposants de contrainte pour la nuance NSC9. Cependant, dans le cas de la nuance SiAlON, même par cette méthode, les résultats obtenus ne sont pas sûrs à 100 %. La seule chose certaine, c'est que même à 400 MPa, le stade tertiaire de fluage n'est pas détecté. Ce comportement est un des meilleurs au monde (si ce n'est le meilleur) reporté sur le nitrure de silicium non traité thermomécaniquement.

III.2. Détermination de l'énergie d'activation.

Les essais de saut de température ont été effectués sous une contrainte appliquée constante de 300 MPa. Après chaque saut, on attend, là aussi, 72 heures pour être à peu près certain d'être dans le stade stationnaire. Comme pour les essais de sauts de contrainte, nous avons testé les nuances NSC9, brute de frittage et recuite 72 heures à 1340°C, et SiAlON.

III.2.1. Nuance NSC9.

Deux types d'échantillons ont été utilisés: un brut de frittage et un recuit 72 heures à 1340°C. Les deux échantillons ont subi le cycle thermique suivant:

1300-->1280-->1250°C pour l'échantillon brut de frittage

1320-->1300-->1280°C pour le recuit.

On peut voir sur la figure 31, la variation de $\ln(\dot{\epsilon})$ en fonction de $1/T$. L'énergie d'activation pour la nuance brute de frittage est de l'ordre de 970 kJ/mol. Par contre, dans le cas de l'échantillon recuit, on remarque une cassure dans la courbe. On mesure alors deux valeurs de l'énergie d'activation. La première, dans l'intervalle de température

1320-1300°C, est de 960 kJ/mol. La seconde, pour les températures comprises entre 1300 et 1280°C, est de 690 kJ/mol.

III.2.2. Nuance SiAlON.

Comme dans le cas de la détermination de l'exposant de contrainte, la détermination de l'énergie d'activation n'est pas chose aisée avec cette nuance. Les vitesses de déformation sont toujours faibles.

Nous avons quand même effectué le cyclage thermique suivant sur un échantillon:

1360-->1340-->1320°C.

Les valeurs des vitesses de déformation correspondantes ont été reportées sur la figure 31. On mesure ainsi une énergie d'activation de l'ordre de 770 kJ/mol. Cependant là aussi il faut être prudent, le problème du stade stationnaire, réellement atteint ou pas, se posant encore. Il faudra donc faire très attention quant à l'interprétation des résultats concernant la mesure de l'énergie d'activation, comme de l'exposant de contrainte avec cette nuance.

IV. Observations par MET des échantillons déformés à haute température.

De nombreuses lames provenant des nuances NSC9, NSC9-S et SiAlON ont été étudiées. Nous exposons dans ce paragraphe les principales observations, nuance par nuance.

IV.1. Nuance NSC9 brute de frittage.

Nous avons tout d'abord observé une lame provenant de l'échantillon déformé sous une contrainte de 300 MPa, à 1320°C. La lame mince a été prélevée perpendiculairement à l'axe de compression. Deux constatations s'imposent immédiatement. La phase aux joints s'est dévitrifiée en cours de fluage (figure 32) et il y a une forte cavitation au sein du matériau (figure 33). Les phases qui cristallisent sont le YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et le dissilicate d'yttrium ($Y_2Si_2O_7$). Ce sont donc les mêmes que celles qui apparaissent lors d'un simple recuit de 72 heures à 1340°C (chapitre III - paragraphe III.1.1.a). La cavitation donne naissance à des microfissures dont la longueur typique est celle d'une facette de grains de nitrure (figure 33). On ne détecte pas d'activité importante de dislocations dans les grains de nitrure de silicium, ni dans les grains de phase recristallisée.

Le même type d'observations a été réalisée sur une lame provenant d'un échantillon brut de frittage déformé cette fois à 1280°C et sous une contrainte de 300 MPa. On observe alors une cristallisation totale de la phase aux joints de grains (figures 34 et 35). Grâce à la microanalyse EDS, on constate que les phases cristallisant sont les mêmes que précédemment à savoir $Y_2Si_2O_7$ et $Y_6Al_{10}O_{24}$. Des cavités de forme plutôt équiaxe sont également visibles (figure 36). Elles sont généralement localisées au voisinage des longues aiguilles de $\beta-Si_3N_4$. Cependant, il n'y a pas de microfissures comme dans le cas de la déformation à 1320°C. L'échantillon ayant été refroidi sous charge, on détecte la présence de contrastes en ailes de papillon aux interfaces nitrure/nitrure (figure 37). La encore aucune activité particulière des dislocations n'est à signaler.

IV.2. Nuance NSC9 recuite 72 heures à 1340°C sous air.

Nous avons commencé par étudier une lame provenant de l'échantillon déformé à 1320°C. La différence avec le brut de frittage est frappante dans la distribution et la quantité de cavités. En effet, on observe maintenant une situation analogue à celle de l'échantillon brut déformé à 1280°C. La phase aux joints est cristalline. Elle est constituée de YAG et de dissilicate d'yttrium, qui sont les produits de la dévitrification après recuit (chapitre III - paragraphe III.1.1.a) (figure 38). Les cavités, en faible quantité, ont des formes équiaxes et aucune microfissure n'apparaît, contrairement au cas de l'échantillon brut de frittage (figure 39). De même, aucun mécanisme mettant en jeu des dislocations n'est apparent.

Enfin, pour en terminer avec cette nuance, nous avons observé une lame prélevée dans un échantillon déformé à 1280°C. Par rapport au matériau brut de frittage, on note l'absence de cavités (figures 40 et 41). Quelques petits nodules sont visibles au sein des plages recristallisées (figure 42), mais aucune trace d'impuretés n'est détectée. On constate également l'absence de mécanismes liés à une activité de dislocations. L'échantillon ayant été refroidi sous charge, comme dans le cas du brut de frittage, des contrastes en ailes de papillon sont visibles à certaines interfaces nitrure/nitrure, mais en quantité moins importante (figure 43).

IV.3. Nuance NSC9-S brute de frittage.

Pour cette nuance, une seule lame mince a été réalisée. Elle provient d'un échantillon déformé à 1280°C. On constate que la cristallisation de la phase aux joints de grains n'est que très partielle. On observe en effet de larges plages demeurant amorphes (figure 44), ainsi que la présence de petites plages cristallines identifiées par EDS comme étant

$Y_2Si_2O_7$ (figure 45). Dans certaines de ces plages recristallisées, il semble y avoir des macles ou des fautes d'empilement (figure 45), ce qui peut traduire une déformation plastique de celles-ci, à moins que cela ne soit de fines aiguilles de verre, comme tendrait à le prouver la figure 46. Mais il n'est pas facile de trancher étant donnée la taille petite de ces régions. Une grande quantité de contrastes en forme d'ailes de papillons sont également visibles aux interfaces nitrure/nitrure (figures 47 et 48). Enfin, de nombreuses cavités sont présentes, qui ont pris place au voisinage des longues aiguilles de $\beta-Si_3N_4$ (figures 49 et 50) et ont la forme de microfissures. On observe également des fibrilles (figure 51). Par contre, on ne note pas la présence de dislocations pouvant expliquer une partie importante de la déformation.

IV.4. Nuance NSC9-S recuite 72 heures à 1340°C sous air.

Une seule lame mince a été examinée. Elle provient d'un échantillon déformé à 1280°C, sous 300 MPa. La microstructure observée est quasiment la même que pour le matériau brut de frittage. On constate de très nombreuses cavités en forme de microfissures intergranulaires (figure 52). On observe même la présence de rares fissures transgranulaires (figure 52). La dévitrification de la phase aux joints n'est que partielle (figure 53). Là aussi, des macles ou des aiguilles de verre sont visibles dans certaines plages recristallisées, identifiées comme du dissilicate d'yttrium (figure 53). L'échantillon ayant été une nouvelle fois refroidi sous charge, on remarque encore la présence de contrastes en forme d'ailes de papillon (figure 53), mais une fois de plus aucune activité liée aux dislocations n'est à signaler.

IV.5. Nuance SiAlON.

Deux lames ont été étudiées. La première provient d'un échantillon déformé sous une contrainte de 300 MPa, à la température de 1280°C. Par rapport à l'aspect du matériau brut de frittage non déformé, il n'existe aucune différence frappante. On ne constate aucune cavité, ni activité de dislocations (figures 54 et 55). En fait rien ne semble indiquer que le matériau ait été sollicité mécaniquement et se soit déformé. La seule petite différence qui est encore à confirmer est l'apparente plus grande superficie des zones α -YSiAlON (figure 56).

L'autre lame provient de l'échantillon ayant subi le cycle 100-->200-->300-->400 MPa à 1360°C. Aucune différence avec le matériau brut de frittage n'est observée (figures 57 et 58). Tout se passe, une fois encore, comme si le matériau n'avait pas été déformé.

En fonction des essais de fluage et des observations par MET, nous nous proposons maintenant de discuter les résultats et de préciser les mécanismes de déformation de nos différentes nuances.

V. Discussion.

Dans cette partie, nous comparons d'abord les deux nuances NSC9 et NSC9-S étudiées, puis nous précisons les mécanismes de déformation des différentes nuances de nitrure de silicium testées en fluage.

V.1. Comparaison des nuances NSC9 et NSC9-S brutes de frittage.

Si l'on compare le comportement en fluage des nuances NSC9 et NSC9-S brutes de frittage, on constate que la dernière citée résiste nettement moins bien que la première. En particulier, dès 1280°C, on observe pour la nuance NSC9-S l'apparition du mode de fluage tertiaire qui mène à la rupture de l'échantillon, ce qui n'est pas le cas avec la variété NSC9, même à 1300°C. Les différents facteurs qui peuvent expliquer ce comportement -taille de grain, phase aux joints (composition, structure)- sont analysés ci-après.

En ce qui concerne la phase vitreuse aux joints de grains, quelle que soit la nuance, celle-ci est un silicate contenant les éléments Y, Al, Si et O (chapitre III - paragraphes II.1 et II.2). Sa structure est donc bâtie de manière analogue à celle de la silice amorphe, à l'aide de tétraèdres SiO_4 joints par les sommets et orientés mutuellement d'une façon aléatoire (figure 59). Quant à la distribution des cations modificateurs (tels Y) ou formateurs (tel Al) dans les trous du réseau, elle n'est pas parfaitement établie (figure 59).

On pourrait penser que la meilleure résistance de la nuance NSC9 est due au caractère plus réfractaire de sa phase aux joints de grains. En effet, l'ajout AlN présent dans cette nuance permet théoriquement l'incorporation d'azote dans la phase intergranulaire. Il en résulte alors un remplacement dans le réseau vitreux, de l'oxygène bivalent par de l'azote trivalent. Cela conduit à une cohésion plus forte du réseau car, contrairement aux tétraèdres SiO_4 joints par groupe de deux, les tétraèdres $\text{Si}[\text{O}, \text{N}]_4$ sont assemblés au niveau des sommets N par groupe de trois (conséquence de la tricoordination de l'azote). L'azote coordonné à trois atomes de silicium sous la forme montrée sur la figure 60 a, été mis en évidence pour la première fois par Brow grace à la technique de l'EXAFS [29].

Hampshire a montré que pour des verres à concentrations cationiques fixes mais à rapport N/O variable, la viscosité ainsi que la température de transition vitreuse et l'indice de réfraction augmentaient avec l'accroissement de la teneur en azote [30]. Le rapport N/O étant plus fort pour la nuance NSC9 que pour la nuance NSC9-S, on pourrait donc justifier par cet argument la meilleure tenue mécanique à haute température de la première nommée. Il faut toutefois faire très attention car si l'ajout AlN incorpore théoriquement de l'azote dans la phase aux joints, il y incorpore également de l'aluminium. De ce fait, la concentration en Al n'étant pas identique pour les deux nuances, on ne peut donc se référer scrupuleusement aux résultats de Hampshire. De plus les microanalyses EDS effectuées sur les phases vitreuses des deux nuances ne permettent pas de mettre en évidence de manière irréfutable la présence d'azote (chapitre III - paragraphes II.1 et II.2). Par ailleurs, au regard des valeurs de T_g obtenues par frottement intérieur (essais effectués par A. LAKKI à l'EPFL et présentés au chapitre III - paragraphes III.2 et III.4), on observe que celles-ci sont en fait voisines et qu'à la limite la phase intergranulaire de la nuance NSC9-S semblerait un peu plus réfractaire que celle de la variété NSC9 (910°C pour NSC9-S et 890°C pour NSC9). Cette observation est partiellement confirmée par les analyses EDS effectuées dans les phases vitreuses des nuances NSC9 et NSC9-S qui nous ont fourni les compositions suivantes:

46,4 % pds Y_2O_3 + 24,9 % pds Al_2O_3 + 28,7 % pds SiO_2 pour NSC9
 50,2 % pds Y_2O_3 + 18,9 % pds Al_2O_3 + 30,9 % pds SiO_2 pour NSC9-S.

Sur la figure 9 du chapitre III, on constate que la température de liquidus de la nuance NSC9-S est proche de 1500°C, alors qu'elle est d'environ 1450°C pour la nuance NSC9. Cela tendrait donc à prouver que la phase aux joints de la nuance NSC9-S est la plus réfractaire aux températures de fluage et que sa viscosité est supérieure à celle de la nuance NSC9. Cela est en accord avec les estimations des températures de transition vitreuse des deux nuances.

Il faut cependant être prudent, compte tenu des incertitudes sur les analyses et les deux compositions étant proches de l'eutectique situé à 1350°C (figure 9 du chapitre III), de petites fluctuations dans les compositions des phase aux joints pourraient nous faire passer de l'autre côté de l'eutectique et donc modifier radicalement les résultats.

Un facteur qui peut être retenu pour expliquer la meilleure résistance en fluage de la nuance NSC9 est la taille de grains. Pour la nuance NSC9-S, celle-ci est plus petite (0,5 μm) que pour la nuance NSC9 (0,7 μm). Pour les échantillons de la nuance NSC9-S, cela devrait donc conduire à des vitesses de déformation supérieures à celles des

éprouvettes de la nuance NSC9, pour des conditions expérimentales identiques, en accord avec les divers modèles exposés au paragraphe I du présent chapitre, qui prévoient une vitesse de déformation proportionnelle à l'inverse de la taille de grains à la puissance 1, 2 ou 3.

Par contre, notre étude par MET nous a montré qu'il fallait aussi tenir compte d'un autre paramètre qui concerne la dévitrification de la phase vitreuse en cours d'essai. Si dans un échantillon de la nuance NSC9-S déformé à 1280°C, la cristallisation de la phase amorphe intergranulaire n'est que très partielle après 80 heures d'essai (environ 30 % de phase recristallisée), nous estimons, ainsi que nous l'expliquerons au point suivant, que la cristallisation est quasi complète, pour des conditions d'essai identiques, après 25 heures pour la nuance NSC9. Nous attribuons donc les différences de comportement en fluage des nuances NSC9 et NSC9-S brutes de frittage principalement au degré de recristallisation de la phase aux joints durant la déformation. Pour la nuance NSC9 et pour des températures raisonnables ($T \leq 1300^\circ\text{C}$), cette dévitrification semble se faire de manière efficace et rapide, ce qui consolide le matériau contrairement à ce qui se passe pour la nuance NSC9-S.

V.2. Influence d'une cristallisation de la phase aux joints.

V.2.1. Nuance NSC9.

Pour cette nuance, nous rappelons qu'à 1250°C le comportement en fluage n'était pas réellement modifié par la recristallisation de la phase aux joints de grains. A la température de 1280°C, seule une différence dans le régime transitoire apparaît, le matériau brut de frittage s'y déformant plus rapidement que le recuit. Par contre, à 1320°C la résistance au fluage était fortement augmentée par cristallisation de la phase intergranulaire.

A 1280°C, la différence de comportement macroscopique, entre un échantillon brut et un recuit 72 heures à 1340°C, réside dans le stade transitoire du fluage, plus rapide pour le brut. Du point de vue microscopique, on note la présence de petites cavités équiaxes dans l'échantillon brut, qui n'existent pas dans l'échantillon recuit. On peut expliquer ces différences essentiellement par la nature de la phase intergranulaire au début de l'essai. Elle induit une différence dans le stade transitoire, pendant lequel la nucléation de cavités est alors possible dans l'échantillon brut de frittage. Cela peut se faire de deux manières:

-des bulles de gaz (comme N_2) peuvent croître au sein du verre et éclater [17]

-le glissement aux joints des grains $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ est accommodé par de la cavitation aux points triples, où les contraintes locales sont suffisamment fortes pour générer une forte tension hydrostatique, en raison de la faible énergie de surface de la phase amorphe.

Par contre, dans le stade stationnaire, aucune différence n'est constatée, la dévitrification de la phase aux joints étant alors vraisemblablement complète dans les échantillons bruts de frittage. On peut donc en conclure que la phase aux joints cristallise presque complètement (à 95 %) après environ 25 heures à 1280°C, ce qui correspond à la fin du stade transitoire de la nuance NSC9 brute de frittage. Un échantillon NSC9 simplement recuit 24 heures à 1280°C ne présentant pas une cristallisation totale de sa phase intergranulaire (82 % de phase recristallisée, chapitre III - paragraphe III.1.1.e), il est donc probable que la pression hydrostatique résultant de la contrainte appliquée lors de l'essai de fluage favorise la dévitrification.

A 1250°C, les mêmes mécanismes que l'on vient de décrire précédemment entrent en jeu. Mais, à cette température, la viscosité de la phase aux joints du matériau brut de frittage est encore suffisamment élevée pour que les deux types d'échantillons se comportent de manière similaire lors du stade transitoire. Pour cette raison, les deux courbes de fluage sont quasi identiques.

Par contre, à 1320°C, les conditions sont différentes des deux cas précédents. Même si la recristallisation prend place pendant les essais de fluage, les dommages introduits dans les échantillons bruts de frittage pendant le stade transitoire sont si destructifs que les effets dus à la dévitrification ne suffisent pas à les contrebalancer. De nombreuses fissures sont ainsi observées dans l'échantillon brut de frittage. Pour ces raisons, le stade tertiaire de fluage est atteint rapidement dans ces échantillons et la rupture se produit après un temps relativement court. Dans l'échantillon recuit, au contraire, après un temps beaucoup plus long, seules de rares cavités équiaxes sont visibles et la situation rappelle celle obtenue avec le matériau brut de frittage déformé à 1280°C. Un stade permanent de fluage est alors possible.

V.2.2. Nuance NSC9-S.

En ce qui concerne la nuance NSC9-S, on remarque que la consolidation introduite par une dévitrification de la phase aux joints de grains est surtout efficace à 1250°C, l'amélioration étant relativement faible à 1280 et 1320°C, en opposition avec ce que nous avons trouvé pour la nuance NSC9.

Nous savons qu'après un recuit de 72 heures à 1340°C, il reste environ 60 % de phase vitreuse dans cette nuance (chapitre III - paragraphe III.3). Nous avons observé par ailleurs que la dévitrification en cours de fluage des échantillons bruts de frittage était relativement faible. On peut donc penser, d'une manière générale, que le comportement en fluage est dicté par le taux de phase amorphe résiduelle.

La déformation résulte du glissement aux joints facilité par la présence de la phase vitreuse. Or, dans les échantillons recuits, les plages recristallisées sont surtout localisées dans les poches, les films entre les grains étant toujours vitreux. Dans la mesure où ce sont surtout ces films qui facilitent le glissement aux joints, la situation est peu différente de celle d'un échantillon brut de frittage, même si les plages recristallisées peuvent supporter une partie de la contrainte appliquée. Elles sont soumises, dans ce cas, à de très fortes contraintes qui peuvent induire une déformation de ces plages par maclage ou par propagation de dislocations à l'origine de fautes d'empilement, ainsi que le laissent supposer les observations en MET (figure 45), de telles caractéristiques étant absentes des échantillons simplement recuits. De ce fait, la consolidation apportée par ces "renforts" n'est que très médiocre et ainsi l'effet de recristallisation très faible.

A 1250°C, même s'il reste beaucoup de phase vitreuse, on rejoint le cas de figure de la nuance NSC9. La viscosité de la phase amorphe intergranulaire est alors suffisamment forte pour qu'elle puisse encaisser une partie de la contrainte sans que la vitesse de déformation résultante soit trop élevée et entraîne rapidement la rupture de l'échantillon. Dès lors, les renforts introduits par les plages recristallisées peuvent jouer correctement un rôle durcissant et on constate une consolidation importante, introduite par la dévitrification de la phase aux joints de grains, même si celle-ci n'est que très partielle.

V.2.3. Nuance NSC9 - Différences suivant le type d'échantillons.

Les échantillons de type A bruts de frittage ont un meilleur comportement que ceux de type B, même s'il n'est globalement pas très bon. Cela est lié à l'impureté Mg présente dans la phase vitreuse intergranulaire des échantillons B (chapitre III - paragraphe II.1.2). La présence de magnésium dans la phase aux joints de grains du nitrure de silicium est réputée comme diminuant la température de l'eutectique et donc la viscosité [30]. De ce fait, pour les échantillons de type B, une phase quasiment liquide est stable lors d'un fluage à 1320°C et même lors d'un recuit de 72 heures à 1340°C, ce qui empêche toute dévitrification de la phase intergranulaire. La seule modification qui intervient est la précipitation de nodules à base d'impuretés (Fe, Cr, W...), au sein de la phase amorphe,

après le précédent recuit. Par contre, après un traitement thermique de 72 heures à 1150°C, on note une cristallisation partielle de la phase aux joints pour les échantillons B.

Lors des essais de fluage, on remarque que l'échantillon brut de frittage et le recuit 72 heures à 1150°C ont le même comportement mécanique, ce qui prouve une fois de plus qu'une dévitrification partielle de la phase aux joints de grains n'induit pas une amélioration de la résistance à la déformation. Il faut, pour cela, que la recristallisation soit quasi totale. Si l'on considère l'échantillon recuit 72 heures à 1340°C, celui-ci présente la plus mauvaise résistance au fluage. Ceci résulte probablement des nodules, à base principalement de fer et de silicium, qui sont la source de contraintes locales qui accélèrent la détérioration du matériau.

De ce fait une petite conclusion s'impose. Pour que la dévitrification de la phase aux joints soit une méthode de renforcement efficace de la résistance en fluage à haute température du nitrure de silicium, il faut que:

- la cristallisation soit quasi totale (il doit y avoir au moins 95 % de phase dévitrifiée, les 5 % restants étant constitués par des films vitreux interfaciaux et des petites poches résiduelles)
- le taux d'impuretés soit contrôlé minutieusement.

V.3. Nuance SiAlON.

La nuance à bas ajouts a de loin le meilleur comportement en fluage, que la phase intergranulaire des variétés NSC9 et NSC9-S soit cristallisée ou pas. Cela est dû au fait qu'il n'y a initialement dans le matériau qu'une très faible quantité de phase aux joints qui cristallise de manière optimale lors du frittage. Il est même probable qu'il n'y a pas de film vitreux interfaciaux et que la phase amorphe résiduelle détectée est isolée au nœuds triples. De ce fait, le comportement en fluage n'est pas fonction du ramollissement d'une seconde phase, présente en faible quantité, qui le gouvernerait. Cela expliquerait aussi l'absence de cavitation même aux très fortes contraintes.

V.4. Mécanismes de déformation à haute température.

Nous nous intéressons tout d'abord à la nuance NSC9, puis à la nuance NSC9-S et nous terminerons l'étude des mécanismes de déformation par la nuance SiAlON.

V.4.1. Nuance NSC9.

A la température de 1320°C, pour les échantillons bruts de frittage, nous obtenons deux valeurs de l'exposant de contrainte, le passage de l'une à l'autre se faisant pour une contrainte critique de 150 MPa. De 100 à 150 MPa la valeur de n est de 1 et de 150 à 275 MPa elle vaut 2. A 300 MPa, le stade stationnaire n'étant plus discernable, la valeur de n ne peut être calculée. Ces deux valeurs d'exposant de contrainte sont tout à fait comparables à celles qui sont couramment rapportées dans la littérature, selon les gammes de contrainte et température utilisées [16-17, 28, 31-33] et correspondent sans doute à deux mécanismes de déformation concurrentiels.

Pour les faibles contraintes, 100-150 MPa, le glissement aux joints responsable de la déformation est accommodé par un mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation par l'intermédiaire de la phase vitreuse. Même dans le cas d'une phase aux joints cristallisant de manière relativement importante pendant le fluage, cela reste valable. En effet, d'après Clarke, il existe toujours un fin film vitreux intercrystallin, en équilibre, qui permet la diffusion des espèces atomiques [34].

Par contre, pour les contraintes supérieures, 150-275 MPa, le mécanisme de transport diffusif n'est plus assez rapide pour accommoder le glissement aux joints, et c'est la cavitation qui va alors gouverner la déformation en bon accord avec la valeur de 2 de l'exposant de contrainte.

Ces hypothèses sont également compatibles avec nos observations en MET. Sous une contrainte de 300 MPa, à 1320°C, on observe de nombreuses cavités, qui prennent la forme de microfissures et qui conduiraient à la rupture de l'échantillon après une forte accélération du fluage. Cela souligne donc les possibilités de glissement aux joints de grains accommodé par la cavitation lors de la déformation à cette température, sous une forte contrainte. A 1280°C, c'est ce mécanisme qui gouverne encore le fluage pour les contraintes élevées. En effet, l'observation en MET fait apparaître des cavités, qui ont cette fois une forme equiaxe, ne coalescent pas et permettent l'observation d'un fluage stationnaire.

A 1250°C, la similitude des résultats des échantillons bruts ou recuits montre que l'on est à une transition pour les échantillons bruts.

En ce qui concerne l'énergie d'activation du mécanisme de déformation, nous avons trouvé une valeur de 970 kJ/mol, pour une plage de température comprise entre 1300 et

1250°C. Celle-ci est plus importante que celles mesurées dans la plupart des études et qui se situent dans une fourchette 630-750 kJ/mol [16, 31, 35]. Cependant, quelques auteurs rapportent des valeurs comparables aux nôtres et pouvant même être supérieures à 1000 kJ/mol [17, 36]. Ils ne donnent cependant pas d'explication satisfaisante à ces valeurs hors du commun. Ayant fait notre mesure sous une contrainte de 300 MPa et pour des températures comprises entre 1300 et 1250°C, il est vraisemblable que l'énergie d'activation mesurée correspond à celle du mécanisme de cavitation, c'est à dire le mécanisme de transport pour lequel les cavités augmentent de volume.

Pour les échantillons recuits 72 heures à 1340°C et déformés à 1320°C, on observe la même variation de l'exposant de contrainte. Seule la contrainte à laquelle se fait le changement de régime est différente; elle vaut cette fois 200 MPa. De 100 à 200 MPa, n vaut 1 et augmente jusqu'à 2 de 200 à 300 MPa. Les observations de microscopie électronique, sur un échantillon recuit et déformé à 1320°C, montrent la présence de petites cavités de forme equiaxes, isolées dans le matériau. Par contre, un échantillon recuit et déformé à 1280°C ne présente aucune cavitation dans toute la gamme de contrainte utilisée, contrairement aux échantillons bruts de frittage.

En ce qui concerne l'énergie d'activation, nous avons trouvé deux valeurs: une de 960 kJ/mol entre 1320 et 1300°C et une de 690 kJ/mol en dessous de 1300°C. Ces deux valeurs d'énergie semblent donc bien correspondre à deux mécanismes différents, la plus élevée à de l'accommodation du glissement aux joints par de la cavitation, et la plus faible à de l'accommodation par le mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation. Finalement, les mêmes mécanismes existent pour les deux types d'échantillon.

Toutefois l'énergie de 960 kJ/mol n'est peut être qu'apparente et peut contenir un terme dû à la variation de viscosité de la phase vitreuse présente aux joints, même dans les échantillons recuits, ainsi que l'attestent les contrastes en ailes de papillon observés sur les joints après refroidissement sous charge. En effet, les résultats obtenus avec les échantillons recuits montrent que la contrainte critique entre les deux régimes de déformation augmente quand la température diminue, ce qui rend compte finalement de l'augmentation de la viscosité du peu de phase vitreuse résiduelle. On peut dans ces conditions imaginer le diagramme ($\dot{\epsilon}$, σ) avec la température, tel celui de la figure 61. Dans la mesure où les contraintes appliquées se situent au voisinage des transitions, l'énergie d'activation peut être surestimée si l'on passe d'une courbe où $n = 1$ à une courbe où $n = 2$, ce qui doit être vraisemblablement le cas ici. La valeur de l'énergie d'activation mesurée prend donc en compte un terme lié à la viscosité de la phase amorphe résiduelle. Ceci nous incite à penser que c'est le modèle de Lange (paragraphe

I.6.2 du présent chapitre) qui peut s'appliquer pour $n = 2$, celui-ci renfermant un terme directement lié à la viscosité de la phase aux joints de grains.

A la température de 1360°C, que l'échantillon soit brut de frittage ou recuit 72 heures à 1340°C, les résultats sont les mêmes. L'exposant de contrainte vaut 2 dans une gamme de contraintes allant de 100 à 175 MPa. Au dessus, on quitte le stade stationnaire, la vitesse de déformation s'accélère et l'échantillon se rompt. A cette température, pour les deux types d'échantillons, le mécanisme de déformation est donc le glissement aux joints de grains accommodé par la cavitation.

En ce qui concerne la nuance NSC9-S, pour toutes les températures utilisées dans cette étude, les divers résultats concordent pour affirmer que ce même mécanisme de glissement aux joints accommodé par la cavitation gouverne la déformation.

Cependant, pour les deux nuances, NSC9 (phase aux joints recristallisée ou pas) comme NSC9-S, la MET fait apparaître des contrastes en forme d'ailes de papillon aux interfaces nitrure/nitrure. Lange a suggéré qu'ils étaient la manifestation d'une déformation viscoélastique au sein du matériau [23]. Nous sommes d'accord avec cette hypothèse. Il est vraisemblable que celle-ci prend place au cours du stade transitoire.

D'une manière générale, on peut donc se représenter le mécanisme de déformation des nuances NSC9 et NSC9-S, ayant leur phase aux joints recristallisée ou pas, comme la contribution de plusieurs mécanismes. Au cours du stade transitoire, la déformation est essentiellement viscoélastique. Elle est suivie par une déformation faisant intervenir le glissement aux joints accommodé par la dissolution-diffusion-reprécipitation ou par la cavitation, selon la contrainte et la température expérimentales.

V.4.2. Nuance SiAlON.

Les sauts de contrainte à 1360°C ont permis la détermination d'un exposant de contrainte constant et égal à 1, même pour une contrainte appliquée aussi élevée que 400 MPa. L'examen de la microstructure n'a pas révélé la présence de cavités. On pourrait penser que là aussi le processus de déformation est gouverné par le mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation. Cependant, la microscopie électronique en transmission montre la quasi absence de phase vitreuse résiduelle. Le peu de phase présente est ségréguée en de petits nœuds triples et on soupçonne l'absence de films vitreux intercrystallins. De plus, l'énergie d'activation qui a été déterminée pour cette nuance est de 770 kJ/mol. Elle est très proche de l'énergie d'autodiffusion de l'azote dans Si_3N_4 qui vaut 780 kJ/mol [37].

En appliquant le modèle de Nabarro-Herring (paragraphe I.1 du présent chapitre), avec les paramètres suivants:

- $\sigma = 300$ MPa

- $\Omega = 7.10^{-29}$ m³ le volume d'une entité Si₃N₄

-k la constante de Boltzman

-T = 1360°C = 1633 °K

-d = 0,7 μm la taille de grains de la nuance SiAlON

- $\dot{\epsilon} = 1,91.10^{-8}$ /s la vitesse de déformation mesurée à 1360°C, sous une contrainte de 300 MPa, lors de l'essai où ont été effectués des sauts de contrainte,

on trouve un coefficient de diffusion en volume valant $7,2.10^{-22}$ m²/s. Pour les mêmes conditions de température, la littérature nous fournit une valeur de $1,6.10^{-22}$ m²/s [38] qui est proche de celle que nous avons trouvée. De ce fait, il est possible que le mécanisme de déformation soit celui de Nabarro-Herring, le transport de manière se faisant en volume à travers les grains de nitrure de silicium.

A 1280°C, les choses sont plus difficiles à analyser. Après le stade transitoire, le matériau ne se déforme apparemment plus. Cependant, cela est vraisemblablement lié à la sensibilité de notre machine de fluage, plutôt qu'à un mécanisme microstructural réel. La vitesse de déformation étant inférieure à 1.10^{-9} /s, le dispositif de fluage utilisé semble à sa limite d'emploi. En faisant la même analyse que précédemment, à la température de 1280°C (1553°K) et en prenant une vitesse de déformation de 1.10^{-9} /s, on obtient un coefficient de diffusion en volume qui vaut $3,6.10^{-23}$ m²/s. Cette valeur est proche de $2,5.10^{-23}$ m²/s, fournie par la littérature [38]. De plus, par microscopie électronique en transmission, aucune cavité n'est détectée. On peut donc penser qu'à cette température, le mécanisme de déformation est encore celui de Nabarro-Herring.

Une étude effectuée sur des matériaux Norton (NT154 et NT164), ayant subi un traitement de HIP post-frittage sous gaine et dans lesquels la phase aux joints est cristallisée sous la forme de disilicate d'yttrium, présente des résultats similaires aux nôtres [39]. Sur la nuance NT154 où existent des films vitreux interfaciaux, les auteurs observent une énergie d'activation supérieure à 900 kJ/mol et une cavitation au sein du matériau. Dans ce cas le processus de dissolution-diffusion-reprécipitation accommodé par la cavitation semble être le mécanisme de déformation, même si les auteurs restent relativement vagues sur ce sujet. Par contre, avec la nuance NT164 qui ne contient pas de films vitreux interfaciaux, l'énergie d'activation mesurée est de l'ordre de 790 kJ/mol et aucune cavité n'est visible dans le matériau déformé. Cette dernière nuance semble donc,

comme notre nuance SiAlON, se déformer par le mécanisme de Nabarro-Herring, même si les auteurs n'y font aucune allusion. La nuance NT164 semble donc pouvoir concurrencer la nuance SiAlON. Cependant, elle pose le problème du HIP sous gaine, qui est une technique lente et onéreuse. De ce fait, la nuance SiAlON semble promise à un meilleur avenir, de par la simplicité de sa méthode d'élaboration.

VI. Conclusion.

La dévitrification de la phase aux joints de grains, présente dans certaines de nos variétés de nitrures de silicium, permet, si elle est quasi totale, d'augmenter effectivement la résistance au fluage. Cependant, il semble bien que c'est la phase vitreuse résiduelle qui va gouverner la déformation à haute température. Dans le cas du matériau brut de frittage, comme dans le cas de celui ayant subi un recuit dans le but de cristalliser la phase amorphe intergranulaire, plusieurs mécanismes gouvernent la déformation à haute température. Il s'agit principalement d'un mécanisme viscoélastique dans le stade transitoire, suivi du mécanisme classique de glissement aux joints accommodé par la diffusion dans la phase vitreuse intergranulaire (mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation) et éventuellement d'un processus de cavitation aux fortes contraintes.

Une nuance à très faible quantité de phase amorphe résiduelle, ségréguée aux nœuds triples, et ne comportant vraisemblablement pas de film vitreux inter cristallin, présente un comportement en fluage des plus intéressants. Aux plus hautes températures, le mécanisme de déformation semble être en accord avec celui décrit par Nabarro-Herring, le transport de matière se faisant à travers les grains de nitrure. Aucun mécanisme faisant intervenir la cavitation n'est détecté. Ce matériau a des potentialités exceptionnelles, ce qui en fait le meilleur nitrure de silicium, non traité thermomécaniquement post-frittage, au monde. Son développement doit constituer un axe prioritaire.

Bibliographie du chapitre IV

- [1] A. Denquin: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1994)
- [2] V. Audurier, J. L. Demenet, J. Rabier: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., vol. 242, p475, (1992)
- [3] M. L. Duval-Rivière: Thèse de Doctorat de l'Université de Caen, mention Sciences - Université de Caen, (1994)
- [4] C. Herring: J. Appl. Phys., vol. 21, p437, (1950)
- [5] R. L. Coble: J. Appl. Phys., vol. 34, p1679, (1963)
- [6] I. M. Lifshitz: Soviet. Phys., vol. 17, p909, (1963)
- [7] R. C. Gifkin, T. G. Langdon: Scripta Met., vol. 4, p563, (1970)
- [8] R. Raj, M. F. Ashby: Met. Trans., vol. 2, p1113, (1971)
- [9] W. A. Rashinger: J. Inst. Met., vol. 81, p33, (1953)
- [10] M. F. Ashby, R. A. Verrall: Acta Met., vol. 21, p149, (1973)
- [11] J. Crampon: Acta Met., vol. 28, p123, (1980)
- [12] G. Bernard-Granger, R. Baddi, R. Duclos, J. Crampon: J. Eur. Ceram. Soc., vol. 10, p13, (1992)
- [13] R. Baddi, R. Duclos, J. Crampon: Mater. Sci. Eng., vol. A165, pL1, (1993)
- [14] N. E. Paton, C. H. Hamilton: "Titanium Science and Technology", Proceedings of the 5th International Conference on Titanium, vol. 2, p649, (1984)
- [15] H. S. Yang: Scripta Met., vol. 25, p1223, (1991)

- [16] F. Peni: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1992)
- [17] N. S. Rakotoharisoa Rasoldier: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Techniques de Lille, (1988)
- [18] A. Thorel: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, (1988)
- [19] B. Amana: Thèse de Doctorat en Science des Matériaux - Université des Sciences et Technologies de Lille, (1990)
- [20] M. Nauer: Thèse de Doctorat en Matériaux - Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (1992)
- [21] R. Raj, C. K. Chyung: Acta Met., vol. 29, p159, (1981)
- [22] R. Morrell, K. H. G. Ashbee: J. Mater. Sci., vol. 8, p1271, (1973)
- [23] F. F. Lange, D. R. Clarke, B. I. Davis: J. Mater. Sci., vol. 15, p611, (1980)
- [24] R. L. Tsai, R. Raj: Acta Met., vol. 28, p1043, (1982)
- [25] J. E. Marion, A. G. Evans, M. D. Drory, D. R. Clarke: Acta Met., vol. 31, p1445, (1983)
- [26] I. Masson: Thèse de Doctorat en Science et Génie des Matériaux - Institut National Polytechnique de Lorraine, (1993)
- [27] A. G. Evans, A. Rana: Acta Met., vol. 28, p129, (1980)
- [28] F. F. Lange, B. I. Davis, D. R. Clarke: J. Mater. Sci., vol. 15, p601, (1980)
- [29] R. K. Brow, C. G. Pantano: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 67, pC72, (1984)
- [30] S. Hampshire, R. A. L. Drew, K. H. Jack: Phys. Chem. Glasses, vol. 26, p182, (1985)

- [31] J. A. Todd, Z. Y. Xu: J. Mater. Sci., vol. 24, p4443, (1989)
- [32] D. A. Koester, K. L. More, R. F. Davis: J. Mater. Res., vol. 6, p2735, (1991)
- [33] B. S. B. Karunaratne, M. H. Lewis: J. Mater. Sci., vol. 15, p449, (1980)
- [34] D. R. Clarke: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 70, p15, (1987)
- [35] A. Bouarroudj, P. Goursat, J. L. Besson: J. Mater. Sci., vol. 20, p1150, (1985)
- [36] M. K. Ferber, M. G. Jenkins: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 75, p2453, (1992)
- [37] K. Kijima, S. Shirasaki: J. Chem. Phys., vol. 65, p2668, (1976)
- [38] G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting: J. Mater. Sci., vol. 22, p3041, (1987)
- [39] M. K. Ferber, M. G. Jenkins, T. A. Nolan, R. L. Yeckley: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 77, p657, (1994)

CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES

Le nitrure de silicium densifié par frittage en phase liquide peut être considéré comme un matériau biphasé, les grains rigides de Si_3N_4 étant noyés dans une phase continue, généralement vitreuse, distribuée aux joints de grains. Cette microstructure est une conséquence directe de la technique d'obtention du matériau qui nécessite l'ajout d'activateurs de frittage sous forme de poudre, tel Y_2O_3 , Al_2O_3 et AlN .

Quand elle est amorphe, la phase intergranulaire va régir les propriétés mécaniques à haute température du nitrure de silicium. En effet, au dessus de sa température de transition vitreuse, elle commence à se ramollir, sa viscosité pouvant atteindre selon la température des valeurs très faibles. Si le matériau est sollicité mécaniquement, le glissement aux joints devient alors possible, ce qui peut entraîner la rupture s'il est accomodé par la cavitation. On constate donc généralement une chute importante de la résistance à la flexion et au fluage avec l'élévation de la température de déformation.

Pour éviter cette diminution des caractéristiques mécaniques avec la température, une solution possible consiste à faire recristalliser la phase aux joints par des traitements thermiques appropriés. Les échantillons sont exposés dans l'air ou dans l'azote à des températures supérieures à 1100°C pendant des temps pouvant atteindre plusieurs jours.

Nous avons donc au cours de cette étude observé l'influence d'une recristallisation de la phase intergranulaire de différentes nuances de nitrure de silicium sur la résistance au fluage.

Une première partie du travail a concerné l'étude de la dévitrification de la phase aux joints de grains présente dans deux nuances de nitrure de silicium: la NSC9, densifiée avec un mélange constitué par 10 % pds d' Y_2O_3 - Al_2O_3 - AlN et la NSC9-S avec 7,5 % pds d' Y_2O_3 et Al_2O_3 . Pour ces deux nuances dans lesquelles la phase aux joints est un verre Si-Y-Al-O, nous avons observé que la dévitrification résultait d'une germination hétérogène, les sites de nucléation étant constitués par les marches atomiques à la surface des grains de nitrure, suivie par la croissance d'un faible nombre de germes donnant naissance à de vastes plages monocristallines. D'une manière générale, la recristallisation n'est jamais totale. Au mieux, 98 % de la phase vitreuse se dévitrifie et il reste toujours un fin film vitreux intergranulaire aux interfaces nitrure-nitrure et nitrure-phase recristallisée, ainsi que de petites poches ségréguées sous la forme de points triples. De même, nous avons étudié l'influence du temps, de la température et de l'atmosphère de recuit sur la cristallisation de la phase intergranulaire. Nous avons montré, pour des températures de recuit de 1150, 1280 et 1340°C que:

-la présence d'impuretés dans la phase intergranulaire influait de manière très importante sur ses possibilités de dévitrification. Une faible quantité de Mg présente dans la phase aux joints de certains échantillons de la nuance NSC9 modifie de manière importante les températures des divers eutectiques et des lignes de transformation.

-La cinétique de recristallisation des nuances NSC9 et NSC9-S obéit, à 1280 et 1340°C, à une loi d'Avrami où l'exposant du temps vaut environ 0,56.

-Suivant la température et le temps de recuit, il existe des transformations d'une phase vers une autre. Par exemple, à 1340°C, pour un temps de recuit de 5 heures, seule la phase Y_2SiO_5 cristallise, alors qu'après 24 heures de recuit, on a un mélange triphasé constitué d' Y_2SiO_5 , $Y_2Si_2O_7$ et $Y_3Al_5O_{12}$ et qu'après un recuit de 72 heures seules les phases $Y_2Si_2O_7$ et $Y_3Al_5O_{12}$ sont détectées. A 1280°C, le même type de comportement est observé, avec une tendance accentuée à la transformation d' $Y_2Si_2O_7$ en $Y_3Al_5O_{12}$ avec le temps. A 1150°C, après 72 heures de recuit, une phase mouchetée, à base des éléments Y, Si, Al et O, est détectée, qui se transforme en un mélange $Y_2Si_2O_7 + Y_3Al_5O_{12}$ après un traitement complémentaire de 24 heures à 1340°C.

-L'atmosphère environnante n'a pas d'influence sur les mécanismes internes de dévitrification. En effet, des essais de frottement intérieurs réalisés par A. LAKKI à l'EPFL, et effectués sous un vide de l'ordre de 10^{-6} Torr, ont conduit à l'observation des mêmes phases recristallisées que celles obtenues lors de recuits sous air dans les mêmes conditions.

-La dévitrification, mettant en présence des phases n'ayant pas les mêmes coefficients de dilatation thermique, est la source de contraintes internes dans le matériau. Cependant, un calcul a montré que celles-ci n'étaient pas suffisantes pour provoquer la déformation plastique des différentes phases cristallines en présence, ou un endommagement du matériau sous la forme de microfissures aux différents interfaces, en accord parfait avec les observations structurales.

La deuxième partie du travail effectué a consisté à étudier l'influence d'une dévitrification de la phase aux joints de grains des nuances NSC9 et NSC9-S sur la résistance au fluage. Pour que celle-ci soit efficace, il faut qu'il y ait au moins 95 % de phase aux joints recristallisée, le comportement à haute température étant dicté par le taux de phase vitreuse résiduelle. La phase intercristalline de la nuance NSC9-S recristallisant difficilement, son comportement en fluage, dicté par le taux de phase résidu, lle toujours important, est nettement moins bon que celui de la nuance NSC9. D'une manière générale, on peut se représenter le mécanisme de déformation des nuances NSC9 et NSC9-S, ayant leur phase aux joints recristallisée ou pas, comme la contribution de plusieurs mécanismes. Au cours du stade transitoire, la déformation est essentiellement viscoélastique. Elle est suivie par une déformation faisant intervenir le glissement aux joints accommodé par la dissolution-

diffusion-reprécipitation ou par la cavitation, selon la contrainte et la température expérimentales. De ce fait, deux couples "exposant de contrainte-énergie d'activation" sont obtenus: 1-690 kJ/mol lorsque le glissement est accommodé par le mécanisme de dissolution-diffusion-reprécipitation et 2-960 kJ/mol lorsqu'il est accommodé par la cavitation. Suivant que la phase aux joints est cristallisée ou non, suivant la température et la contrainte, on passe d'un régime à l'autre. En ce qui concerne l'effet de la recristallisation sur l'amélioration de la résistance au fluage, il semble qu'elle agisse principalement en supportant une partie des contraintes appliquées, un fin film vitreux existants toujours après recristallisation, et les paramètres thermomécaniques étant identiques quel que soit le degré de dévitrification de cette phase.

Parallèlement à cela, nous avons testé le comportement en fluage d'une nuance élaborée sans ajout, par mélange d'une poudre β - Si_3N_4 et d'une poudre α - YSiAlON , donc théoriquement sans phase intergranulaire. Cependant, à cause de la silice toujours présente à la surface des grains de nitrure, il n'en est pas ainsi et on détecte une faible quantité de phase cristalline aux joints. Seules de rares et minuscules poches résiduelles de phase amorphe sont observées et on soupçonne l'absence de films vitreux interfaciaux. Le comportement en fluage de cette nuance, baptisée SiAlON, est exceptionnel. La vitesse de déformation obtenue est faible même aux plus hautes températures (de l'ordre de $2 \cdot 10^{-8}$ /s à 1360°C , sous une contrainte de 300 MPa) et on n'observe jamais la présence de cavités dans le matériau déformé. Pour toute la gamme de contrainte et température utilisées, l'exposant de contrainte vaut 1 et l'énergie d'activation 770kJ/mol, ce qui est très proche de l'énergie d'activation de la diffusion de l'azote dans Si_3N_4 qui vaut 780 kJ/mol. Son mécanisme de déformation est donc vraisemblablement le glissement aux joints accommodé par la diffusion intragranulaire, suivant le mécanisme de Nabarro-Herring. Si on compare la résistance en fluage de la nuance SiAlON avec une nuance Norton (NT164), celle-ci est légèrement inférieure. Cependant, la nuance Norton a subi un traitement post-frittage de HIP, sous gaine. Cette technique ne permet pas une cadence de travail rapide et est de surcroît très onéreuse. La nuance SiAlON a été frittée de manière classique et sa méthode d'élaboration est donc relativement simple. Dans le futur, cette nuance devra donc être développée, car à l'heure actuelle, elle présente le meilleur comportement au monde à haute température, concernant les nitrures de silicium non thermomécaniquement traités post-frittage. Une application vraiment intéressante serait celle des galets ou des filières de tréfilage pour l'industrie métallurgique. Les problèmes de création de rainures, et donc d'endommagement du fil, dans le galet lors de son passage (ce qui correspond à appliquer une forte contrainte à haute température) seraient de ce fait considérablement éliminés. De plus, de par le gain de poids, cette nuance serait un concurrent direct du carbure de tungstène, matériau utilisé jusqu'à

présent pour la réalisation de ces pièces. D'autres applications mêlant haute température et forte contraintes pourraient être trouvées à la nuance SiAlON, comme la réalisation d'aubes de turbine pour les moteurs d'avion ou d'outils de coupe. Il est donc vraisemblable que cette nuance, si ses paramètres sont affinés un temps soit peu, a un bel avenir devant elle.

D'un point de vue plus fondamental, des problèmes de transformation verre-cristal pourraient être approfondis. En particulier, entre 1150 et 1230°C, l'étude avec le temps de recuit de la ou des phases qui cristallisent permettrait soit de préciser le diagramme, soit de mieux percevoir la séparation des phases. Enfin, le tout début de la cristallisation mériterait aussi que l'on s'y attarde.

ANNEXE 1

Au cours des expériences de frottement intérieur, ou spectroscopie mécanique, on applique une contrainte cyclique $\sigma = \sigma_0 \cos(\omega t)$ à un échantillon et on mesure la déformation résultante ε . La présence de défauts mobiles, ou de tout mécanisme ne provoquant pas une réponse purement élastique du matériau vis à vis de la sollicitation, provoque une dissipation d'énergie qui induit un déphasage entre la contrainte appliquée et la déformation.

Par définition, la friction interne Q^{-1} d'un matériau est donnée par [1]:

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta W_{\text{diss}}}{W_{\text{él.max}}} \quad (\text{A1.1})$$

où ΔW_{diss} est l'énergie dissipée sous forme de chaleur dans le matériau pendant un cycle de vibration. $W_{\text{él.max}}$ est le maximum d'énergie élastique emmagasinée. On peut montrer que [1]:

$$\Delta W_{\text{diss}} = \int \sigma \, d\varepsilon = \int \sigma \, \varepsilon \, dt \quad \text{et que} \quad W_{\text{él.max}} = \frac{1}{2} \frac{\sigma_0^2}{E} \quad (\text{A1.2})$$

où E est le module élastique du matériau.

D'un point de vue pratique, le système est sollicité en torsion et l'angle de torsion de l'échantillon est mesuré au moyen d'un système de lasers, miroirs et jauges [2].

En mesurant la différence de phase entre les signaux de la déformation et de la contrainte, et le rapport des amplitudes entre l'échantillon testé et un de référence hors du four, on peut calculer l'angle de perte mécanique ϕ et le module de cisaillement normalisé G/G_0 (G_0 étant le module de cisaillement à l'ambiante). On peut montrer par une bonne approximation que $Q^{-1} \approx \text{tg}(\phi)$ [1].

On peut donc mesurer les variations de $\text{tg}(\phi)$ et G/G_0 soit en fonction de la température, à une fréquence fixe, soit en fonction de la fréquence, à une température donnée. Les courbes obtenues sont appelées "spectres". Le spectre le plus simple est celui de Debye dû à un seul type de défauts. Mais dans la majorité des cas, plusieurs mécanismes opèrent en parallèle et le spectre de frottement intérieur obtenu est en fait la superposition de plusieurs pics de Debye. D'où la nécessité de procéder à une déconvolution.

Dans le cas des métaux, les principales causes qui peuvent provoquer l'apparition d'un pic de frottement intérieur sont les sauts atomiques, le déplacement des dislocations, le glissement aux joints de grains [1].

Dans les céramiques, tel le nitrure de silicium, la présence d'une phase vitreuse intergranulaire, et plus particulièrement son ramollissement à partir d'une température critique, est présente comme étant à l'origine du pic détecté [3-4]. En effet, le caractère plus ou moins visqueux de la phase intergranulaire, en favorisant le glissement aux joints, provoque une réponse à la sollicitation mécanique qui n'est pas purement élastique.

Par contre, lorsque la phase aux joints est recristallisée, le matériau étant cristallin, on a alors une réponse purement élastique à la contrainte, ce qui provoquera la disparition du pic.

La hauteur du pic est alors proportionnelle à la fraction volumique, ainsi qu'à la viscosité, de la phase vitreuse résiduelle présente dans l'échantillon.

Bibliographie de l'annexe 1

[1] A. S. Nowick, B. S. Berry: Anelastic Relaxation in Crystalline Solids, Academic Press, New-York, (1972)

[2] P. Gadaud, B. Guisolan, A. Kulik, R. Schaller: Rev. Sci. Instrum., vol. 61, p2671, (1990)

[3] R. L. Tsai, R. Raj: J. Amer. Ceram. Soc., vol. 63, p513, (1980)

[4] S. Sakaguchi, N. Murayama, F. Wakai: J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed., vol. 95, p1162, (1987)

ANNEXE 2

Nous exposons ici le modèle de Raj concernant la dévitrification de la phase aux joints présente dans certaines céramiques, le nitrure de silicium étant un bon exemple. La phase vitreuse intercrystalline est supposée confinée entre des cristaux rigides de céramiques: les grains de nitrure. Chaque changement de volume, dû à la cristallisation des poches, provoque donc l'apparition de contraintes hydrostatiques et l'énergie de déformation associée est un facteur fondamental qui contrôle la dévitrification de la phase aux joints de grains [1].

Ce terme d'énergie de déformation va s'opposer au gain en énergie résultant de la transformation verre-cristal [1]. La variation d'énergie libre due à la cristallisation va alors augmenter fortement lorsque la taille du cristal approchera celle de la poche amorphe initiale [1]. Ceci aura pour conséquence l'existence d'un minimum dans la courbe d'énergie libre de transformation et il existera donc une taille critique pour laquelle la phase cristalline sera stable [1]. Cette taille critique est inférieure à la taille de la poche initiale et la cristallisation ne pourra être totale [1]. C'est ce que nous allons montrer maintenant, en développant le modèle de Raj [1].

I. Géométrie du problème.

Dans les céramiques contenant une faible quantité de phase amorphe résiduelle, deux types de poches vitreuses peuvent être distingués lorsque l'angle dièdre θ est inférieur à 30° (figure 1a). On distingue tout d'abord les poches résultant de la jonction de trois grains de nitrure de silicium. Elles ont alors la forme d'un tube que l'on peut regarder suivant une section plane (figure 1a et 1b) et correspondent aux canaux vitreux intercrystallins présents dans le nitrure de silicium, par exemple. Il existe également des poches résultant de la jonction de quatre grains. Elles ont alors une forme tétraédrique, comme indiqué sur la figure 1b. Cette géométrie correspond à celle de nœuds où la phase amorphe est confinée.

Pour simplifier le problème, les poches ayant la forme d'un tétraèdre seront approximées par des sphères de rayon R et celles en forme de tube par un disque de rayon R dans leur section plane.

Nous allons maintenant résoudre le problème thermodynamique bidimensionnel de la germination et de la croissance de la phase cristalline à partir de la phase vitreuse ségréguée dans un tube à section plane (canal). Parallèlement, nous ferons le même calcul, tridimensionnel cette fois, dans le cas de la ségrégation dans les sphères (nœud).

II. Calculs thermodynamiques.

Nous appelons α la matrice que constituent les grains de nitrure de silicium. La phase vitreuse intergranulaire est dénommée g et la nouvelle phase cristalline produite à partir de la dévitrification de la phase aux joints de grains β .

En accord avec la théorie classique de la nucléation, la germination de la phase β peut être homogène ou hétérogène. Ces deux types de nucléation peuvent apparaître simultanément comme le montre la figure 2.

Si on appelle v_β le volume de cristal par unité de longueur, r le rayon de courbure du cristal et F_v un facteur dépendant de la forme de la poche étudiée, on peut écrire:

$$v_\beta = r^2 F_v \text{ (canal) et } v_\beta = r^3 F_v \text{ (nœud)}$$

Lorsque la nucléation est homogène, alors $F_v = \pi$ (canal) et $F_v = 4/3 \pi$ (nœud). Par contre lorsqu'elle est hétérogène, alors $F_v < \pi$ et $F_v < 4/3 \pi$.

La variation d'énergie libre due à la cristallisation libre de la phase β peut s'écrire:

$$\Delta G_v = - v_\beta |\Delta G_v|$$

où ΔG_v est la diminution d'énergie libre par unité de volume de verre cristallisé.

D'une manière similaire, nous pouvons donner les expressions des énergies de surface qui apparaissent lors de la germination et de la croissance des zones cristallines. On a alors:

$$\Delta G_s = r F_s \gamma \text{ (canal) et } \Delta G_s = r^2 F_s \gamma \text{ (nœud)}$$

où F_s est également un facteur de forme comme F_v . Lorsque la nucléation est homogène, $F_s = 2 \pi$ (canal) ou 4π (nœud) et lorsqu'elle est hétérogène, alors $F_s < 2 \pi$ ou 4π . Le terme γ représente l'énergie de l'interface entre la phase cristalline β et le verre.

II.1. Calcul de l'énergie de déformation.

Chaque changement de volume associé à la transformation de phase produit une déformation locale et introduit donc un terme d'énergie de déformation. L'expression de l'énergie de déformation, U , peut être calculée. On montre facilement que:

$$U = \frac{\Delta V^2}{2 V_g} \frac{K' G_\alpha}{K' + G_\alpha} \text{ (canal) et } U = 2 \frac{\Delta V^2}{V_g} \frac{K' G_\alpha}{3 K' + 4 G_\alpha} \text{ (nœud)}$$

avec ΔV la variation de volume dans la poche lors de la cristallisation, K' le module de compressibilité effectif de la poche vitreuse, G_α le module de cisaillement de la phase α (nitrure de silicium), V_g le volume total des poches de verre. En notant R le rayon total de la poche de verre, on a:

$$V_g = \pi R^2 \text{ (canal) et } V_g = 4/3 \pi R^3 \text{ (nœud).}$$

On peut écrire par ailleurs:

$$\Delta V = \delta v v_\beta \frac{V_\beta}{V_g}$$

où δv est la variation de volume pendant la transformation, par unité de volume de matière cristallisée.

En utilisant une simple loi de mélange, l'expression de K' s'écrit:

$$K' = \frac{v_\beta}{V_g} K_\beta + \left(1 - \frac{v_\beta}{V_g}\right) K_g$$

où K_β et K_g sont les modules de compressibilité de la phase qui cristallise et du verre respectivement.

D'une manière générale, les expressions de G et K sont les suivantes:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \text{ et } K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$$

En supposant que la phase qui recristallise est du YAG ($Y_3Al_5O_{12}$) et que le verre résiduel est de la silice, on peut, grace aux données présentées au chapitre III - paragraphe IV.3.2, calculer les grandeurs suivantes:

$$\begin{aligned} G_\alpha &= 123 \text{ GPa} - G_g = 29 \text{ GPa} - G_\beta = 108 \text{ GPa} \\ K_\alpha &= 239 \text{ GPa} - K_g = 35 \text{ GPa} - K_\beta = 180 \text{ GPa} \end{aligned}$$

On peut donc utiliser, si la cristallisation n'est que partielle, les approximations suivantes:

$$\begin{aligned} -v_\beta &< V_g \\ -G_\alpha &> K_g \end{aligned}$$

Alors, on peut donner une expression approchée de l'énergie de déformation:

$$U = \delta v^2 \frac{v_\beta^4}{2 V_g^3} \left(K_g + \frac{v_\beta}{V_g} K_\beta \right) \text{ (canal)}$$

On peut également donner, en utilisant les mêmes approximations, une expression analogue de U pour le cas "nœud".

II.2. Variation totale d'énergie libre.

Lors de la cristallisation de la phase β au détriment du verre, la variation globale d'énergie libre (en tenant compte de toutes les contributions précisées précédemment) s'écrit:

$$\Delta G = -v_\beta |\Delta G_v| + r F_s \gamma + \delta v^2 K_g \frac{v_\beta^4}{2 V_g^3} + \delta v^2 K_\beta \frac{v_\beta^5}{2 V_g^4} \text{ (canal)}$$

Il existe une expression analogue dans le cas "nœud".

En utilisant les expressions de v_β et V_g données plus haut, on montre facilement que:

$$\Delta g = a \rho^{10} + b \rho^8 - \rho^2 + 2 \rho_0 \rho \text{ (canal)}$$

$$\Delta g = a \rho^{15} + b \rho^{12} - \rho^3 + \frac{3}{2} \rho_0 \rho^2 \text{ (nœud)}$$

où:

$$\rho = \frac{r}{R} \text{ et } \rho_0 = \frac{r_0}{R} \text{ sont des paramètres sans dimension}$$

$$a = \frac{\delta v^2 K_\beta \left(\frac{F_v}{\pi}\right)^4}{2 \Delta G_v} \text{ (canal) et } a = \frac{\delta v^2 K_\beta \left(\frac{F_v}{4\pi/3}\right)^4}{2 \Delta G_v} \text{ (nœud)}$$

$$b = \frac{\delta v^2 K_g \left(\frac{F_v}{\pi}\right)^4}{2 \Delta G_v} \text{ (canal) et } b = \frac{\delta v^2 K_g \left(\frac{F_v}{4\pi/3}\right)^4}{2 \Delta G_v} \text{ (nœud)}$$

$$\Delta g = \frac{\Delta G}{\Delta G_v R^2 F_v} \text{ (canal) et } \Delta g = \frac{\Delta G}{\Delta G_v R^3 F_v} \text{ (nœud)}$$

Dans l'expression de ρ_0 , r_0 est le rayon critique de germination. Tout noyau tel que $r < r_0$ disparaîtra, alors que les autres tels que $r \geq r_0$ verront leur croissance démarrer et donneront naissance à des plages de phase cristalline β .

Les formulations de r_0 en fonction de la dimension des poches vitreuses sont les suivantes:

$$r_0 = \frac{\gamma F_s}{2 \Delta G_v F_v} \text{ (canal) et } r_0 = \frac{2 \gamma F_s}{3 \Delta G_v F_v} \text{ (nœud)}$$

Il est à noter que toutes les quantités normalisées précédentes représentent des paramètres physiques importants. Ainsi:

- ρ est une mesure de la taille de la zone de phase β cristalline, par rapport à la taille totale de la poche vitreuse initiale. En fait, on a de manière générale $\rho \leq 1$ et $\rho = 1$ lorsque la poche a entièrement cristallisé.

-La taille de la poche vitreuse est inversement proportionnelle à ρ_0 .

- r_0 est le rayon critique de germination. Lorsque la recristallisation se fait de manière homogène, $F_s = 2 \pi$ (canal) ou 4π (nœud) et $F_v = \pi$ (canal) ou $4/3 \pi$ (nœud). Alors, on trouve $r_0 = \gamma/\Delta G_v$ (canal) ou $2\gamma/\Delta G_v$ (nœud), qui sont les résultats classiques connus, donnés par la littérature.

-a est une mesure de l'énergie de déformation, par unité de volume, dans la phase β , par rapport à l'énergie libre de la transformation et de telle manière que tout changement de volume est accommodé par une déformation de la phase β .

-b est une mesure de l'énergie de déformation, par unité de volume, dans le verre, et dépend de la variation de volume lors de la cristallisation ainsi que de l'énergie libre de cristallisation du verre seul.

- Il est à noter que $a/b \approx K_\beta/K_g$. Or, dans notre cas, on a $K_\beta > K_g$, d'où:

$$a/b > 1$$

- Δg est la variation normalisée d'énergie libre lors de la cristallisation de la phase β . D'après sa définition, $\Delta g \leq 1$.

III. Résultats et discussion.

Les paramètres du matériau dans l'équation donnant Δg sont a, b et ρ_0 . Nous allons, afin d'illustrer les résultats, maintenir constant et égal à 10 le facteur a/b. Par contre, nous allons faire varier ρ_0 et b. Les résultats sont présentés sur les figures 3, 4 et 5.

Le maximum présent dans les courbes des figures 3 et 4 correspond à la barrière de nucléation lors de la cristallisation. Elle est identique à celle du verre seul (figure 4).

Le minimum qui existe également (figures 3 et 4) est une manifestation directe de l'existence d'une énergie de déformation lors de la transformation. La position du minimum définit un état de stabilité énergétique, qui correspond à une quantité de phase β cristallisée précise, mais inférieure à 100%. On l'appelle la "taille stable". Le verre dans la poche ne pourra donc recristalliser que partiellement.

Une interprétation plus détaillée des résultats est donnée dans la suite.

III.1. Figure 3 :

Les courbes montrent l'influence de la taille de la poche sur la cristallisation. Plus la poche est petite, plus celle-ci est difficile. De plus, lorsque $\rho_0 > 0,5$, le verre ne cristallise pas du tout. Il est également intéressant de remarquer que la dévitrification est plus difficile dans le cas de la géométrie "canal".

III.2. Figure 4:

On montre grâce à ces courbes, l'influence de l'énergie de déformation sur la "taille stable" du cristal, la dimension de la poche étant maintenue fixe. Une fois de plus, nous constatons que la géométrie "canal" est plus restrictive que la géométrie "nœud". Par exemple, la valeur maximale de b permettant la cristallisation est de 100 dans le cas "canal", alors qu'elle n'est que de 1 dans le cas "nœud".

III.3. Figure 5:

La "taille stable" de cristal, correspondant au minimum sur les figures 4 et 5 est représentée graphiquement en fonction de l'énergie de déformation dans le verre, b . Trois tailles différentes de poche, $\rho_0 = 0,2, 0,6$ et $0,8$, ainsi que deux valeurs de a/b sont considérées. Les courbes font alors apparaître trois zones différentes:

- $\rho_{\min} = 1$: la cristallisation est totale
- $0 < \rho_{\min} < 1$: la cristallisation est partielle
- $\rho_{\min} = 0$: le verre ne cristallise pas du tout.

Il est à noter que la cristallisation n'est totale que lorsque ρ_0 est très petit (larges poches vitreuses) ainsi que b ($b < 0,02$). Si la poche vitreuse est trop petite ($\rho_0 > 0,5$) et l'énergie de déformation b trop forte ($b > 0,2$), il n'y a pas de cristallisation du tout. Là aussi, nous remarquons que la cristallisation est plus difficile pour la géométrie "canal".

Nous avons, dans ce qui précède, uniquement considéré le problème thermodynamique de la cristallisation du verre. En fait, la nucléation suivie de la croissance de cristallites englobe des phénomènes de cinétique, comme la diffusion, qui sont reliés à la viscosité de la phase vitreuse [2]. La nucléation de la phase cristalline nécessite un temps d'incubation, qui dépend de la barrière d'énergie de nucléation et de la viscosité du verre [3, 4]. Nous n'avons pas considéré ces effets, mais nous pouvons cependant faire quelques commentaires.

La force motrice pour la cristallisation, ΔG_v , dépend du degré de surfusion (à cause de la possibilité de germination hétérogène) en dessous de la température de fusion. Si on diminue un peu la température, ΔG_v augmente et la barrière énergétique de nucléation s'abaisse. Cependant, si la température est trop basse, la cinétique de cristallisation sera trop faible. Par contre, si la température est trop élevée, la barrière énergétique de

nucléation sera trop importante. Il faut donc trouver une gamme de température intermédiaire, alliant un bon compromis entre cinétique et hauteur de barrière énergétique.

Il est intéressant de remarquer que la dimension géométrique du problème affecte l'importance de la barrière énergétique de nucléation. Pour des conditions comparables (figure 4), la barrière d'énergie est cinq fois plus importante dans le cas de la géométrie "canal" (0,10 contre 0,02). On en déduit donc que la phase cristalline est d'abord nucléée dans les poches en forme de nœuds, les canaux cristallisant ensuite, s'ils le peuvent.

Ces différentes remarques qui résultent d'un calcul thermodynamique, sont largement confirmées par la microscopie électronique en transmission.

Bibliographie de l'annexe 2

[1] R. Raj, F. F. Lange: Acta Met., vol. 29, p1993, (1981)

[2] D. R. Uhlman: "Advances in Nucleation and Crystallization og Glasses", Amer. Ceram. Soc. Special Publ., vol. 5, p91, (1972)

[3] D. Turnbull: Trans. Metal. Soc. AIME, vol. 175, p774, (1948)

[4] W. B. Hillig: "Symposium Nucleation and Crystallization of Glasses", Amer. Ceram. Soc., p77, (1962)

ANNEXE 3

Pour le calcul élastique des contraintes internes, imputables à une dévitrification de la phase aux joints présente dans notre nitrure de silicium, nous avons considéré un modèle assez simple. Il est constitué par trois cylindres emboîtés. Le cylindre périphérique représente la matrice nitrure de silicium, l'intermédiaire le film vitreux résiduel et le central la phase recristallisée (figure 75 - chapitre III). Le problème étant à symétrie cylindrique, le vecteur déplacement est le suivant:

$$u = \left\{ \begin{array}{l} u_r = X r + \frac{Y}{r} \\ u_\theta = 0 \\ u_z = Z z \end{array} \right\} \quad (A3.1)$$

On en déduit donc les composantes non nulles du tenseur des déformations:

$$\left\{ \begin{array}{l} \varepsilon_{rr} = X - \frac{Y}{r^2} \\ \varepsilon_{\theta\theta} = X + \frac{Y}{r^2} \\ \varepsilon_{zz} = Z = \varepsilon_a \end{array} \right\} \quad (A3.2)$$

D'une manière générale, la loi de Hooke s'écrit:

$$\sigma_{ij} = \lambda \theta \delta_{ij} + 2 \mu \varepsilon_{ij} \quad (A3.3)$$

avec:

- σ_{ij} les composantes du tenseur des contraintes
- λ et μ les coefficients de Lamé
- θ la trace du tenseur des déformations
- δ_{ij} la composante ij de la matrice unité
- ε_{ij} les composantes du tenseur des déformations.

En calculant les composantes générales du tenseur des contraintes dans le cas d'un problème à géométrie cylindrique, on peut montrer que:

$$\sigma_{rr} = C_1 - \frac{C_2}{r^2} \quad \text{et} \quad \sigma_{\theta\theta} = C_1 + \frac{C_2}{r^2} \quad (A3.4)$$

avec C_1 et C_2 des constantes dépendant des caractéristiques élastiques du matériau et des constantes X, Y et Z des expressions précédentes.

On peut donc écrire pour les grains de nitrure, le film vitreux et la phase recristallisée aux joints, les expressions suivantes des contraintes radiales et tangentielles:

$$\sigma_{rr}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} - \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} + \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \quad (\text{A3.5})$$

$$\sigma_{rr}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} + \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \quad (\text{A3.6})$$

$$\sigma_{rr}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} - \frac{C_2^{\text{rec}}}{r^2} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} + \frac{C_2^{\text{rec}}}{r^2} \quad (\text{A3.7})$$

-pour $r = 0$, il ne doit pas y avoir de singularité, ce qui signifierait une absence de matière au centre du cylindre lié à la phase recristallisée. De ce fait, le déplacement radial doit être continu dans la phase dévitrifiée, ce qui implique:

$$u_r^{\text{rec}} = X_{\text{rec}} r, \text{ soit } Y_{\text{rec}} = 0 \text{ et donc } C_2^{\text{rec}} = 0$$

Avec l'équation (A3.7), on arrive donc à de nouvelles expressions:

$$\sigma_{rr}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \text{ et } \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \quad (\text{A3.8})$$

Une deuxième condition est également facilement accessible. Aucune force extérieure n'est appliquée sur la surface extérieure relative aux grains de nitrure de silicium. On a donc:

$$-\sigma_{rr}^{\text{nitrure}} = 0 \text{ en } r = R_{\text{nitrure}}, \text{ ce qui conduit à:}$$

$$C_2^{\text{nitrure}} = C_1^{\text{nitrure}} R_{\text{nitrure}}^2 \quad (\text{A3.9})$$

Par la suite, l'état de référence est celui correspondant à la température de recuit. En utilisant la loi de Hooke inversée et en disant que le refroidissement introduit une déformation supplémentaire valant $\alpha \Delta T$, avec α le coefficient de dilatation thermique et

$\Delta T < 0$, on montre de manière générale que, pour la phase recristallisée, le film vitreux et les grains de nitrure, les composantes non nulles du tenseur des déformations s'écrivent:

$$\left. \begin{cases} \varepsilon_{rr} = \frac{1}{E} (\sigma_{rr} - \nu \sigma_{\theta\theta} - \nu \sigma_{zz}) + \alpha \Delta T \\ \varepsilon_{\theta\theta} = \frac{1}{E} (-\nu \sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} - \nu \sigma_{zz}) + \alpha \Delta T \\ \varepsilon_{zz} = \frac{1}{E} (-\nu \sigma_{rr} - \nu \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{zz}) + \alpha \Delta T = \varepsilon_a \end{cases} \right\} \quad (\text{A3.10})$$

De même, avec les relations (A3.1) et (A3.2), on a de manière générale pour les trois phases en présence:

$$u_r = r \varepsilon_{\theta\theta} \quad (\text{A3.11})$$

En combinant les relation (A3.11), (A3.8) (A3.10) et (A3.9), on a accès aux paramètres suivants:

$$u_r^{\text{rec}} = r \left[\frac{(1 + \nu_{\text{rec}})(1 - 2\nu_{\text{rec}})}{E_{\text{rec}}} C_1^{\text{rec}} - \nu_{\text{rec}} \varepsilon_a + (1 + \nu_{\text{rec}}) \alpha_{\text{rec}} \Delta T \right] \quad (\text{A3.11})$$

$$u_r^{\text{film}} = r \left[\frac{(1 + \nu_{\text{film}})(1 - 2\nu_{\text{film}})}{E_{\text{film}}} C_1^{\text{film}} + \frac{(1 + \nu_{\text{film}}) C_2^{\text{film}}}{E_{\text{film}} r^2} - \nu_{\text{film}} \varepsilon_a + (1 + \nu_{\text{film}}) \alpha_{\text{film}} \Delta T \right] \quad (\text{A3.12})$$

$$u_r^{\text{nitrure}} = r \left\{ \left[\frac{(1 + \nu_{\text{nitrure}})(1 - 2\nu_{\text{nitrure}})}{E_{\text{nitrure}}} + \frac{(1 + \nu_{\text{nitrure}}) R_{\text{nitrure}}^2}{E_{\text{nitrure}} r^2} \right] C_1^{\text{nitrure}} - \nu_{\text{nitrure}} \varepsilon_a + (1 + \nu_{\text{nitrure}}) \alpha_{\text{nitrure}} \Delta T \right\}$$

Cette dernière relation étant la (A3.13).

Si on suppose que l'interface phase recristallisée - film vitreux est parfait, on a alors la condition aux limites suivante:

$$-\sigma_{rr}^{\text{rec}} = \sigma_{rr}^{\text{film}} \text{ en } r = R_{\text{rec}}$$

Cela conduit à la relation suivante:

$$C_1^{\text{rec}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{R_{\text{rec}}^2} \quad (\text{A3.14})$$

De la même manière, si on suppose l'interface film vitreux - nitrure de silicium parfait, on a une deuxième condition aux limites:

$$-\sigma_{rr}^{\text{film}} = \sigma_{rr}^{\text{nitrure}} \text{ en } r = R_{\text{film}}$$

En utilisant la relation (A3.9), on obtient:

$$C_1^{\text{nitrure}} = \frac{R_{\text{film}}^2 C_1^{\text{film}} - C_2^{\text{film}}}{R_{\text{film}}^2 - R_{\text{nitrure}}^2} \quad (\text{A3.15})$$

Etant donnée qu'aucune force extérieure n'est appliquée suivant la direction z, on a la condition supplémentaire:

$$-\Sigma F_{\text{ext}} = 0$$

En appelant V_{rec} la fraction volumique totale de phase aux joints recristallisée, par rapport à la matrice nitrure de silicium, t_{film} l'épaisseur du film vitreux interfacial et en posant les constantes suivantes:

$$V_{\text{rec}} = \frac{R_{\text{rec}}^2}{R_{\text{nitrure}}^2} \quad (\text{A3.16})$$

$$K = \frac{R_{\text{film}}^2}{R_{\text{rec}}^2} = \frac{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2}{R_{\text{rec}}^2} \quad (\text{A3.17})$$

$$A_1 = E_{\text{rec}} V_{\text{rec}} + E_{\text{film}} V_{\text{rec}} (K - 1) + E_{\text{nitrure}} (1 - V_{\text{rec}} K) \quad (\text{A3.18})$$

$$B_1 = 2 V_{\text{rec}} [v_{\text{rec}} + v_{\text{film}} (K - 1) - v_{\text{nitrure}} K] \quad (\text{A3.19})$$

$$C_1 = \frac{2 (v_{\text{nitrure}} - v_{\text{rec}})}{R_{\text{rec}}^2} V_{\text{rec}} \quad (\text{A3.20})$$

$$D_1 = [E_{\text{rec}} \alpha_{\text{rec}} V_{\text{rec}} + E_{\text{film}} \alpha_{\text{film}} V_{\text{rec}} (K - 1) + E_{\text{nitrure}} \alpha_{\text{nitrure}} (1 - V_{\text{rec}} K)] \Delta T \quad (\text{A3.21})$$

on arrive à la relation suivante:

$$A_1 \varepsilon_a + B_1 C_1^{\text{film}} + C_1 C_2^{\text{film}} = D_1 \quad (\text{A3.22})$$

Ayant des interfaces parfaits, il existe une continuité des déplacements au niveau de ceux-ci, qui se traduit par la condition aux limites:

$$-u_r^{\text{rec}} = u_r^{\text{film}} \text{ à l'interface phase recristallisée-film vitreux, en } r = R_{\text{rec}}$$

En posant les constantes suivantes:

$$A_{\text{rec}} = \frac{(1 + \nu_{\text{rec}}) (1 - 2 \nu_{\text{rec}})}{E_{\text{rec}}} \quad (\text{A3.23})$$

$$A_{\text{film}} = \frac{(1 + \nu_{\text{film}}) (1 - 2 \nu_{\text{film}})}{E_{\text{film}}} \quad (\text{A3.24})$$

$$A_{\text{nitruure}} = \frac{(1 + \nu_{\text{nitruure}}) (1 - 2 \nu_{\text{nitruure}})}{E_{\text{nitruure}}} \quad (\text{A3.25})$$

$$B_{\text{rec}} = \frac{1 + \nu_{\text{rec}}}{E_{\text{rec}}} \quad (\text{A3.26})$$

$$B_{\text{film}} = \frac{1 + \nu_{\text{film}}}{E_{\text{film}}} \quad (\text{A3.27})$$

$$B_{\text{nitruure}} = \frac{1 + \nu_{\text{nitruure}}}{E_{\text{nitruure}}} \quad (\text{A3.28})$$

$$F = A_{\text{rec}} + B_{\text{film}} \quad (\text{A3.29})$$

$$G = A_{\text{rec}} - A_{\text{film}} \quad (\text{A3.30})$$

$$T_{\text{film-rec}} = \Delta T [(1 + \nu_{\text{film}}) \alpha_{\text{film}} - (1 + \nu_{\text{rec}}) \alpha_{\text{rec}}] \quad (\text{A3.31})$$

on arrive à l'expression qui suit:

$$T_{\text{film-rec}} = (\nu_{\text{film}} - \nu_{\text{rec}}) \varepsilon_a + G C_1^{\text{film}} + F \left(-\frac{1}{R_{\text{rec}}^2} \right) C_2^{\text{film}} \quad (\text{A3.32})$$

La continuité des déplacements au niveau des interfaces nous donne une deuxième condition aux limites:

$$-u_r^{\text{film}} = u_r^{\text{nitrure}} \text{ à l'interface film vitreux-nitrure de silicium, en } r = R_{\text{film}}$$

En posant:

$$B_3 = \frac{(A_{\text{film}} - A_{\text{nitrure}}) K V_{\text{rec}} - (A_{\text{film}} + B_{\text{nitrure}})}{K V_{\text{rec}} - 1} \quad (\text{A3.33})$$

$$C_3 = \frac{(A_{\text{nitrure}} + B_{\text{film}}) K V_{\text{rec}} + (B_{\text{nitrure}} - B_{\text{film}})}{K (K V_{\text{rec}} - 1) R_{\text{rec}}^2} \quad (\text{A3.34})$$

$$T_{\text{nitrure-film}} = \Delta T [(1 + \nu_{\text{nitrure}}) \alpha_{\text{nitrure}} - (1 + \nu_{\text{film}}) \alpha_{\text{film}}] \quad (\text{A3.35})$$

on arrive à l'expression suivante:

$$T_{\text{nitrure-film}} = (\nu_{\text{nitrure}} - \nu_{\text{film}}) \varepsilon_a + B_3 C_1^{\text{film}} + C_3 C_2^{\text{film}} \quad (\text{A3.36})$$

Il reste à résoudre le système à trois inconnues formé par les équations (A3.22), (A3.32) et (A3.36). En posant les constantes suivantes:

$$\mathcal{A} = \nu_{\text{film}} - \nu_{\text{rec}} - \frac{A_1 G}{B_1} \quad (\text{A3.37})$$

$$\mathcal{B} = -\frac{C_1 G}{B_1} - \frac{F}{R_{\text{rec}}^2} \quad (\text{A3.38})$$

$$\mathcal{C} = T_{\text{film-rec}} - \frac{G D_1}{B_1} \quad (\text{A3.39})$$

$$\mathcal{D} = \nu_{\text{nitrure}} - \nu_{\text{film}} - \frac{A_1 B_3}{B_1} \quad (\text{A3.40})$$

$$\mathcal{E} = C_3 - \frac{C_1 B_3}{B_1} \quad (\text{A3.41})$$

$$F = T_{\text{niture-film}} - \frac{B_3 D_1}{B_1} \quad (\text{A3.42})$$

on arrive finalement aux expressions suivantes:

$$C_1^{\text{film}} = \frac{D_1 (EA - BD) - A_1 (CE - BF) - C_1 (FA - DC)}{B_1 (EA - BD)} \quad (\text{A3.43})$$

$$C_2^{\text{film}} = \frac{FA - DC}{EA - BD} \quad (\text{A3.44})$$

$$\varepsilon_a = \frac{CE - BF}{EA - BD} \quad (\text{A3.45})$$

Nous pouvons donc donner les composantes non nulles des tenseurs des contraintes internes, dans les différentes phases en présence:

- dans la phase recristallisée:

$$\left. \begin{cases} \sigma_{rr}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{rec}} = C_1^{\text{rec}} \\ \sigma_{zz}^{\text{rec}} = E_{\text{rec}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{rec}} C_1^{\text{rec}} - E_{\text{rec}} \alpha_{\text{rec}} \Delta T \end{cases} \right\} \quad (\text{A3.46})$$

avec:

$$C_1^{\text{rec}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{R_{\text{rec}}^2} \quad (\text{A3.14})$$

- dans le film vitreux:

$$\left. \begin{cases} \sigma_{rr}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{film}} = C_1^{\text{film}} + \frac{C_2^{\text{film}}}{r^2} \\ \sigma_{zz}^{\text{film}} = E_{\text{film}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{film}} C_1^{\text{film}} - E_{\text{film}} \alpha_{\text{film}} \Delta T \end{cases} \right\} \quad (\text{A3.47})$$

- dans les grains de nitrure:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr}^{\text{nitrure}} &= C_1^{\text{nitrure}} - \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \\ \sigma_{\theta\theta}^{\text{nitrure}} &= C_1^{\text{nitrure}} + \frac{C_2^{\text{nitrure}}}{r^2} \\ \sigma_{zz}^{\text{nitrure}} &= E_{\text{nitrure}} \varepsilon_a + 2 \nu_{\text{nitrure}} C_1^{\text{nitrure}} - E_{\text{nitrure}} \alpha_{\text{nitrure}} \Delta T \end{aligned} \right\} \text{(A3.48)}$$

avec:

$$C_1^{\text{nitrure}} = \frac{K V_{\text{rec}}}{K V_{\text{rec}} - 1} \left[C_1^{\text{film}} - \frac{C_2^{\text{film}}}{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2} \right] \text{(A3.49)}$$

et:

$$C_2^{\text{nitrure}} = \frac{(R_{\text{rec}} + t_{\text{film}})^2 C_1^{\text{film}} - C_2^{\text{film}}}{K V_{\text{rec}} - 1} \text{(A3.50)}$$

Les applications numériques de ce modèle sont exposées au chapitre III.

Bibliographie de l'annexe 3

Le modèle utilisé pour le calcul des contraintes internes d'origine thermique s'inspire du travail suivant:

R. A. Naik: "Simplified Micromechanical Equations for Thermal Residual Stress Analysis of Coated Fiber Composites", NASA Contractor Report 187599, (1991)