

50376
1994
359

N° d'ordre : 1370

26102935
50376
1994
359

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET
TECHNOLOGIES DE LILLE

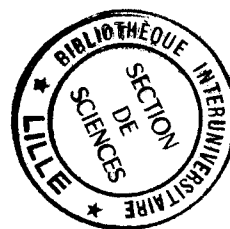
pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité "Sciences des Matériaux"

par

Philippe BURGER



PLASTICITE A HAUTE TEMPERATURE ET MICROSTRUCTURE
DE DEFORMATION DE NITRURE DE SILICIUM DENSIFIE
PAR COMPRESSION ISOSTATIQUE A CHAUD
AVEC Y_2O_3 ET AL_2O_3 .

Soutenue le 9 Décembre 1994

R. DUCLOS
A. LERICHE
J.F. STOHR
J. CRAMPON
M. PARLIER
B. CALES

U.S.T. Lille
Université de Valenciennes
O.N.E.R.A.
Université d'Artois
O.N.E.R.A.
Céramiques Techniques Desmarquest

Président
Rapporteur
Rapporteur
Directeur de thèse
Examineur
Examineur

A mes parents.

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologiques de Lille, au Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide (URA CNRS 234), sous la direction de Monsieur le Professeur Jacques Crampon. Je tiens à lui exprimer ma plus profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein du groupe de Céramiques et de l'aide inestimable apportée au cours de cette étude.

Un remerciement spécial à Monsieur le Professeur Richard Duclos pour ses nombreux conseils et pour avoir bien voulu présider le jury, ainsi qu'à toute l'équipe de Céramiques (Robert, Franck, Guillaume, Ramdane, Laurent, Fation) pour leur aide et leur bonne humeur.

Je suis reconnaissant aux membres du jury : Monsieur Stohr, Madame le Professeur Leriche, Monsieur Parlier et Monsieur Cales, de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je n'oublie pas toutes les personnes du Laboratoire dont la liste sera trop longue à énumérer, ainsi que Patrick Marin et Patrick Marescaux pour le soutien qu'ils m'ont apporté dans ce travail.

INTRODUCTION.	4
CHAPITRE I : PRESENTATION DU NITRURE DE SILICIUM.	9
I . CARACTERISTIQUES GENERALES.	10
II. MECANISMES DE DENSIFICATION.	11
III. DIFFERENTES TECHNIQUES DE FRITTAGE ET MATERIAUX OBTENUS.	
III.1) Le frittage réaction.	14
III.2) Le Pressage uniaxial à chaud.	14
III.3) Le frittage en phase liquide.	15
III.4) Le frittage réaction avec ajouts.	16
III.5) La compression isostatique à chaud (C.I.C.).	16
IV. PHASE SECONDAIRE RESIDUELLE.	18
V. PROPRIETES GENERALES DU NITRURE DE SILICIUM.	21
CHAPITRE II : MECANISMES DE DEFORMATION.	24
I. FLUAGE DIFFUSION.	25
I.1) Modèle de Nabarro-Herring.	26
I.2) Modèle de Coble.	26
I.3) Glissement aux joints de grains.	27
I.3.1) Compatibilité de déformation.	28
I.3.2) Intercalation de grains - Superplasticité structurale.	29
II. FLUAGE PAR DISSOLUTION-DIFFUSION-PRECIPITATION.	31
III. MECANISME DE DEFORMATION VISCOELASTIQUE.	34
IV. COMPORTEMENT RHEOPEAISSISSANT EN CISAILLEMENT.	
VI.1) Description générale.	36
VI.2) Cas du nitrure de silicium.	37
CHAPITRE III: PROCEDURE EXPERIMENTALE.	40
I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE.	
I.1) Préparation des échantillons pour les observations au Microscope Electronique en Transmission (M.E.T.).	41
I.1.1) Prémincissement mécanique.	42

I.1.2) Amincissement final par bombardement ionique.	42
I.2) Préparation des échantillons pour les observations au Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.).	43
I.3) Mesure de densité.	43
I.4) Analyse des phases par diffraction de R.X..	43
II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MECANIQUE.	
II.1) Module d'Young et coefficient de Poisson des matériaux après C.I.C.	44
II.2) Dureté et ténacité du matériau.	44
II.3) Déformation à haute température.	45
II.3.1) Dispositif de déformation.	45
II.3.2) Dispositif de chauffage.	48
II.3.3) Atmosphère du four.	50
 CHAPITRE IV : REALISATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.	 52
I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.	53
II. REALISATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.	59
II.1) Réalisation.	60
II.2) Caractérisation.	
II.2.1) Matériau de type A.	62
II.2.2) Matériau de type B.	67
III. CONCLUSION.	74
 CHAPITRE V : ETUDE MECANIQUE EN COMPRESSION.	 75
I. TRACE DES COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION A VITESSE DE TRAVERSE IMPOSEE CONSTANTE.	76
II. DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE TYPE A.	80
II.1) Essais de déformation.	80
II.2) Caractérisation de l'endommagement.	83
II.3) Sensibilité à la vitesse de la contrainte maximum.	87
III. DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE TYPE B.	92
III.1) Présentation générale des courbes de déformation.	92

III.2) Caractérisation de l'endommagement.	93
III.3) Etude des paramètres d'activation thermique de la déformation.	96
III.3.1) Essais à vitesse de traverse imposée.	
III.3.1.1) Sensibilité à la vitesse de la contrainte.	96
III.3.1.2) Détermination de l'exposant isostructural.	99
III.3.2) Essais à contrainte constante.	
III.3.2.1) Exposant de contrainte isostructural.	106
III.3.2.2) Energie d'activation.	106
IV. CONCLUSION.	109
CHAPITRE VI : ETUDE MICROSTRUCTURALE.	110
I. ECHANTILLONS DE TYPE A.	111
II. ECHANTILLONS DE TYPE B.	121
III. CONCLUSION.	128
CHAPITRE VII : DISCUSSION.	129
I. MATERIAU DE TYPE A.	131
II. MATERIAU DE TYPE B.	132
II.1) Interprétation de l'exposant de contrainte.	133
II.2) Analyse du comportement rhéoépaississant du matériau.	136
II.3) Interprétation de l'allure des courbes obtenues à vitesse de traverse constante.	140
II.4) Interprétation de l'énergie d'activation.	143
CONCLUSION.	144
ANNEXES.	
ANNEXE I.	148
ANNEXE II.	152
ANNEXE III.	157
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.	163

INTRODUCTION :

Les applications des céramiques techniques à vocation thermo-mécanique (ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 ,...) sont fortement restreintes par le caractère aléatoire de leur rupture et par leur faible ténacité. Pour pallier à ces deux inconvénients majeurs, il faut donc développer d'une part des techniques d'élaboration qui permettent de diminuer fortement la sévérité des défauts microstructuraux (pores, microfissures, inclusions,...), qui sont pour certains inhérents au procédé de mise en forme, et optimiser d'autre part la microstructure des matériaux (morphologie des grains, utilisation de renforts,...).

Les céramiques sont donc, à de rares exceptions près, des matériaux multiphasés en raison d'une part des difficultés d'obtention de poudres très pures, et donc des phases secondaires qui peuvent en résulter, et d'autre part de l'adjonction volontaire de phases pour densifier totalement le matériau ou pour obtenir des propriétés mécaniques renforcées.

Par ses bonnes propriétés thermomécaniques qui présentent actuellement le meilleur compromis résistance à la rupture/résistance aux chocs thermiques, le nitrure de silicium est de ce fait le meilleur candidat pour des applications thermo-structurales, en particulier dans la céramisation des moteurs (rotors de turbo-compresseurs, soupapes,...).

Matériau covalent qui présente un faible coefficient d'autodiffusion en dessous de sa température de décomposition, le nitrure de silicium ne peut être totalement densifié sans ajout qu'au moyen du procédé de Compression Isostatique à Chaud (C.I.C.) avec encapsulation.

Ce travail étant réalisé dans le cadre d'une action incitative du Ministère de la Recherche et de la Technologie dont l'objectif est "d'étudier et de modéliser le formage superplastique du nitrure de silicium à renforts de SiC", c'est la voie du C.I.C. qui a été retenue pour l'élaboration des différents matériaux.

Dans le nitrure de silicium, il est bien établi que la présence d'un film intergranulaire de phase vitreuse résiduelle en conditionne le comportement mécanique à haute température. C'est pour cette raison que deux types de matrice et de composite ont été développés; d'une part sans ajout de frittage et d'autre part avec ajouts. La difficulté de mise en oeuvre des whiskers de SiC a orienté l'étude vers l'utilisation de renforts aléatoires de plaquettes de SiC pour l'élaboration des composites.

Cette étude est le fruit d'une collaboration entre industriels et laboratoires du C.N.R.S. : Céramiques Techniques Desmarquest (Fabrication des échantillons), O.N.E.R.A. (Densification C.I.C. des échantillons), Laboratoire de Physique des Matériaux du C.N.R.S. de Meudon (Lois de déformation et microstructure des échantillons sans ajout), Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (Lois de déformation et microstructure des échantillons avec ajouts), Laboratoire de Génie Physique et Mécanique de l'Institut Nationale Polytechnique de Grenoble (Modélisation de la déformation superplastique des échantillons).

Au cours de cette action de recherche, ce travail s'est attaché à rechercher le "créneau superplastique" d'un nitrure de silicium élaboré avec une quantité minimale d'ajouts ($0,5\%_m Y_2O_3$ et $0,5\%_m Al_2O_3$) afin de mieux comprendre le rôle d'une infime quantité de phase vitreuse résiduelle sur le comportement mécanique à haute température de ce type de matériau. Les lois de comportement élémentaires et les mécanismes de déformation qui sont établis expérimentalement doivent être introduits dans la modélisation du formage superplastique du Si_3N_4 .

La potentialité du formage superplastique du nitrure de silicium a été mise en évidence récemment par deux équipes de chercheurs :

- l'une au Japon [1-2] a montré que l'on pouvait obtenir des déformations en traction de plus de 90% à $1600^\circ C$, à une vitesse de déformation de $4.10^{-5} s^{-1}$

à partir d'un composite basé sur la phase β -Si₃N₄, comportant 20 à 30 % en poids de particules de SiC. Ce composite contient une importante phase résiduelle vitreuse de type Y-Si-Al-O-N due aux ajouts de frittage (6 %_m Y₂O₃ et 2%_m Al₂O₃) et sa microstructure est constituée de très fines aiguilles d'une longueur inférieure au micromètre.

- L'autre aux USA [3] a réussi à déformer en compression de plus de 40%, à 1550°C et à une vitesse relativement élevée de 3.10^{-4} s^{-1} , un matériau équiaxe constitué essentiellement de grains de α' - β' -SiAlON de 200 nm de diamètre comportant un volume de phase vitreuse résiduelle comprise entre 5 et 20 %. Les essais en traction effectués sur un même type de matériau [4] constitué de grain équiaxe de taille moyenne de 500 nm ont permis d'atteindre à 1550°C des déformations de 124% avec une vitesse nominale de 10^{-4} s^{-1} .

Au cours de la présente étude, il a été possible de déformer de 40% en compression, à 1643°C et une vitesse de déformation nominale de 2.10^{-5} s^{-1} , un matériau élaboré à 1730°C avec très peu d'ajouts. La déformation s'est produite avec un très faible endommagement de la microstructure.

L'ensemble de ces résultats montre que les propriétés mécaniques à haute température auxquelles nous nous intéressons ne font pas, ou très peu, intervenir le volume des grains du matériau dans la mesure où en général ceux-ci ont des tailles trop petites pour contenir en nombre suffisant des dislocations susceptibles d'avoir un effet prépondérant dans les phénomènes de plasticité. Celle-ci est alors largement tributaire d'une zone de matière très proche des joints de grains (qq manomètres) où les phases secondaires qui existent sous forme de films intergranulaires vont être primordiales pour tous les écoulements de matière à la base des mécanismes de plasticité mis en jeu.

C'est pour cette raison, qu'après avoir présenté le nitrure de silicium dans le premier chapitre de ce mémoire, nous rappelons dans le deuxième

chapitre les principaux modèles de fluage diffusionnel en présence ou non d'une phase vitreuse résiduelle aux joints.

Nous consacrons le chapitre III à la description des procédures expérimentales mises en oeuvre pour déformer et caractériser en microscopie électronique les échantillons avant et après la déformation.

La réalisation et la caractérisation des échantillons sont présentées au chapitre IV.

Les essais mécaniques ayant permis de déterminer l'influence de la contrainte, de la température, et de la microstructure sur la vitesse de déformation sont analysés dans le chapitre V.

Les observations microstructurales effectuées après la déformation sont décrites au chapitre VI.

Finalement, la discussion de l'ensemble des résultats au chapitre VII développe à deux niveaux les questions fondamentales que l'on se pose : comment s'effectue l'accommodation de la déformation entre les grains différents? Quel est au niveau atomistique le mécanisme qui contrôle le glissement aux joints de grains responsable de la déformation? Par ailleurs le phénomène de rhéoépaississement observé au cours des essais est discuté à la lumière du modèle proposé par Chen et Hwang [3].

CHAPITRE I :

PRESENTATION DU NITRURE DE SILICIUM.

Les propriétés mécaniques du nitrure de silicium dépendent de la microstructure qui est elle-même directement liée au procédé de frittage utilisé. Après une rapide présentation du nitrure de silicium et des mécanismes qui opèrent pendant la densification de celui-ci, ce chapitre expose les différentes techniques utilisées lors du frittage du nitrure de silicium et résume les principales propriétés du matériau obtenu après densification.

I. CARACTERISTIQUES GENERALES.

Le nitrure de silicium existe sous deux structures cristallographiques : α et β . Toutes deux hexagonales, elles diffèrent par leur paramètre cristallographique suivant l'axe c . Les atomes de silicium sont localisés au centre d'un tétraèdre régulier comportant quatre atomes d'azote en ses extrémités (Fig. I.1).

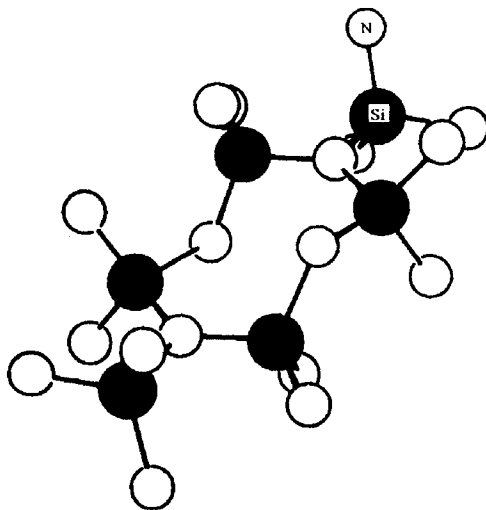


Figure I.1 : Structure de la phase β - Si_3N_4 [5].

La structure de la phase β est constituée de cellules unitaires Si_6N_8 en des couches de Si_3N_4 avec une séquence AB [6] formant des tunnels hexagonaux suivant l'axe cristallin c .

Dans la cellule unitaire $\text{Si}_{12}\text{N}_{16}$ de la phase α , les couches AB de structure β alternent avec des couches de type CD [6] correspondant à une symétrie miroir par rapport au plan (110) de ces dernières. Il en résulte pour la phase α un paramètre de maille suivant l'axe c double de celui de la phase β . Les tunnels suivant la direction cristallographique c ne sont plus présents dans la structure α .

Il est couramment admis que $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ est la forme métastable du nitrure de silicium. Sa formation est obtenue au moyen de certaines réactions comme la nitruration du silicium ou comme la réaction de SiO avec l'azote. En augmentant la température, la phase α devient instable par rapport à la phase β . La transformation peut se faire par dissolution puis diffusion à travers la phase liquide ségrégeant aux joints de grains et précipitation .

En plus des phases α - β pures, il existe des solutions solides de celles-ci. Celles de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ sont obtenues par substitution de Si et N par Al et O donnant un $\beta'\text{-SiAlON}$ de composition $\text{Si}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_x\text{N}_{4-x}$ avec $x < 2,1$ [7]. Cette substitution s'accompagne d'une augmentation de la valeur des paramètres de maille avec le taux de substitution x. Celles de $\alpha'\text{-Si}_3\text{N}_4$ de formule générale $\text{Me}_m\text{Si}_{12-(pm+n)}\text{Al}_{(pm+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ pour un ion métal Me^{P+} [7], sont obtenues avec certains ajouts de frittage spécifiques (Y_2O_3 , CaO ...) en substituant $n(\text{Si-N})$ par $n(\text{Al-O})$ et $pm \text{Si}^{4+}$ par $pm \text{Al}^{3+}$, l'équilibre des charges s'effectue en incorporant $m\text{Me}^{P+}$ dans les sites interstitiels de la structure $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

II. MECANISMES DE DENSIFICATION.

La densification du nitrure de silicium pur est rendue difficile en raison du caractère covalent des liaisons Si-N qui induit une faible autodiffusion des espèces dans le réseau. Pour pallier cette difficulté, on utilise des ajouts qui permettent un frittage en phase liquide. Ces ajouts de frittage réagissent avec la silice (SiO_2) présente à la surface des particules de la poudre de Si_3N_4 , formant ainsi une phase liquide qui ségrège aux joints de grains. Les

températures de frittage dépendent de la température d'eutectique de la phase vitreuse ainsi formée. A titre indicatif le tableau I.1 nous donne quelques températures d'eutectique.

Oxydes et Nitrures	Températures d'Eutectique (°C)
$Y_2O_3-ZrO_2$	2380
$Al_2O_3-Y_2O_3$	1760
SiO_2	1726*
$Al_2O_3-ZrO_2$	1710
$SiO_2-Y_2O_3$	1660
SiO_2-ZrO_2	1640
$SiO_2-Al_2O_3$	1595
$SiO_2-ZrO_2-Si_3N_4$	1590
SiO_2-MgO	1543
$SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$	1539
$SiO_2-Al_2O_3-Si_3N_4$	1470
$SiO_2-Y_2O_3-Si_3N_4$	1480
SiO_2-CaO	1435
$SiO_2-CaO-Si_3N_4$	1435
$SiO_2-MgO-Si_3N_4$	1390
$SiO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$	1345

Tableau I.1 : Températures d'eutectique en présence des différents oxydes couramment utilisés [8] [9]. (*) point de fusion.

La densification peut être schématisée par la figure I.2. Durant le premier stade de la densification les particules se réarrangent rapidement sous l'effet des forces de capillarité. Dans un second stade, par leur faible autodiffusion et par leur forte solubilité aux points de contact, les particules de $\alpha-Si_3N_4$ vont se dissoudre dans la phase intergranulaire et précipiter en grains de $\beta-Si_3N_4$ aux sites préférentiels de recristallisation (fig. I.3). Le

stade final consiste en l'élimination de la porosité résiduelle et en la coalescence de grains.

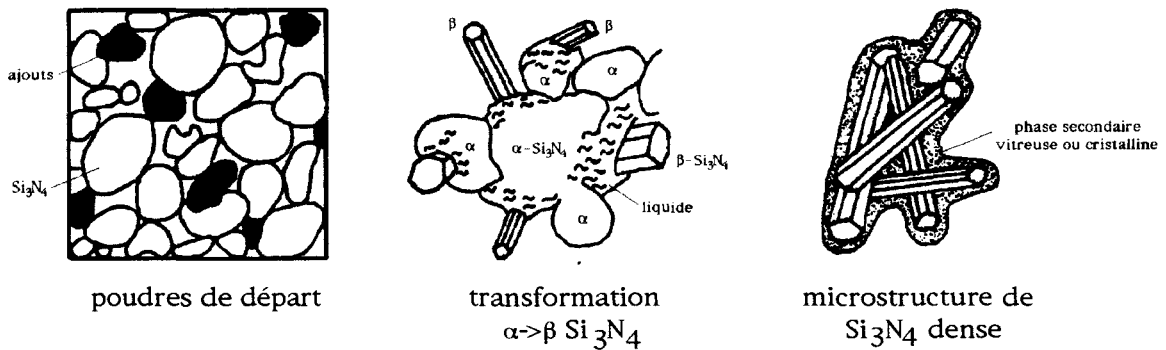


Figure 1.2 : Frittage du nitrure de silicium en phase liquide [10].

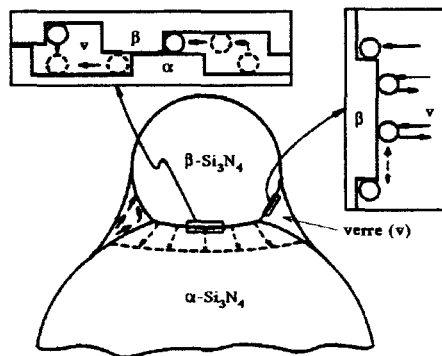


Figure 1.3 : Transformation de phase [11].

Les principaux paramètres qui agissent sur la densification sont :

- . la taille initiale des particules,
- . la pureté des poudres,
- . la température de frittage,
- . la pression extérieure appliquée,
- . la composition et le volume d'ajouts de frittage,
- . le taux de phase β initialement présent,
- . la stabilité du composé à la température de frittage.

Lorsque la poudre contient initialement une large proportion de phase β , les petites particules de α vont se dissoudre et précipiter sur les particules de β afin de minimiser l'énergie de surface. Ceci donne de gros grains équiaxes [12]. Pour les faibles proportions initiales en β , la sursaturation de la phase liquide entraîne une germination spontanée et la cristallisation de grains de β allongés.

III. DIFFERENTES TECHNIQUES DE FRITTAGE ET MATERIAUX OBTENUS.

III.1) Le frittage réaction.

Partant d'une poudre de silicium compactée, la nitruration est effectuée durant plusieurs jours sous atmosphère d'azote dans une gamme de température allant jusqu'à 1420°C.

Le matériau obtenu (R.B.S.N. : Reacted Bonded Silicon Nitride) contient les deux phases cristallographiques α et β du nitrure de silicium [13] avec une porosité de 12 à 30%. Les pores ont en général une taille submicronique mais quelques gros pores (> 50 μ m) sont souvent associés à la présence d'impuretés métalliques dans la poudre de départ. La présence de cette porosité réduit les propriétés mécaniques du matériau et sa résistance à l'oxydation. Une post-densification permet de diminuer cette porosité (voir le tableau I.2).

Il est à noter que le retrait qui a lieu durant la nitruration est très faible (retrait linéaire de 0,1%) ce qui permet la fabrication de pièces de formes complexes sans usinage coûteux.

III.2) Le pressage uniaxial à chaud.

Une autre méthode d'élaboration qui a été très étudiée concerne l'application d'une contrainte uniaxiale durant le frittage. Partant d'une

poudre de nitrure de silicium, une densification totale du matériau ne peut se faire sans l'utilisation d'ajouts de frittage qui diminuent fortement les propriétés mécaniques à haute température de celui-ci. E. Gazza [14] a été le premier à utiliser l'oxyde d'yttrium (Y_2O_3) en pressage uniaxial; le comparant à d'autres ajouts (MgO , Al_2O_3 , CaO , ...), il montre que l'utilisation de cette oxyde comme ajout augmente les propriétés mécaniques à chaud du matériau. La quantité d' Y_2O_3 nécessaire pour densifier le matériau dépend de la pureté initiale des poudres; elle est en général supérieure à 3%_m.

Au moyen du pressage uniaxial à chaud, on obtient un matériau (H.P.S.N. : Hot Pressed Silicon Nitride) dense et capable d'être utilisé à des températures supérieures à 1000°C sans modification de ses propriétés mécaniques. Au dessus de ces températures, une chute de celles-ci est due à la présence de la phase vitreuse ségrégeant aux joints de grains. Il est à noter que l'orientation des grains perpendiculairement à l'axe de pressage entraîne une anisotropie importante des propriétés mécaniques dans le matériau [15]. Cette technique ne permet pas d'obtenir des géométries complexes et l'usinage au diamant rend ces pièces très coûteuses.

III.3) Frittage en phase liquide.

Le frittage en phase liquide est la méthode la moins onéreuse pour produire des pièces denses (S.S.N. : Sintered Silicon Nitride) de formes complexes, sans trop d'usinage à effectuer. Partant d'une poudre de nitrure de silicium en présence d'ajouts, aux températures élevées [16] (supérieure à 1700°C) et en l'absence de force appliquée, la force motrice est ici la réduction de l'énergie de surface. Ceci implique l'utilisation de poudres ultra-fines (surface spécifique $>12 \text{ m}^2/\text{g}$) qui contiennent de ce fait un taux d'oxygène élevé modifiant la quantité et la composition de la phase intergranulaire.

La décomposition thermique du nitrure de silicium limite la densification. L'utilisation d'une pression d'azote supérieure à 0,1 MPa et

l'enlèvement de la pièce à fritter dans un lit de poudre de composition proche de celle-ci, permet de limiter cette décomposition .

III.4) Le frittage réaction avec ajouts.

Il combine la technologie du frittage réaction et du frittage en phase liquide. Des ajouts comme MgO ou Y₂O₃ sont mélangés à la poudre de silicium. Après compactage à la forme voulue, la nitruration s'effectue comme dans le cas du matériau R.B.S.N.. On procède ensuite à un recuit dans la gamme de température 1800 à 2000°C sous une pression d'azote de 0.1 à 8 MPa en lit de poudre pour limiter la décomposition de la pièce. Le matériau obtenu (S.R.B.S.N. : Sintered Reacted Bonded Silicon Nitride) a une densité de 98% par rapport à la densité théorique et présente un retrait de 6%.

III.5) La compression isostatique à chaud (C.I.C.).

Le matériau à densifier est placé dans un "autoclave" soumis à une haute température et une pression élevée d'argon ou d'azote (fig. I.4). Comme le montre le tableau I.2, le CIC peut être utilisé comme post-densification (CIC n°2, 3 et 4) ou comme moyen de densifier directement la poudre de nitrure de silicium (CIC n° 1). Par la faible quantité d'ajouts utilisés, les propriétés mécaniques à chaud du matériau (H.I.P.S.N. : Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride) s'en trouvent améliorées.

Les poudres compactées et les matériaux obtenus par frittage réaction présentent de la porosité ouverte, l'encapsulation du produit est donc indispensable afin d'éviter au gaz sous pression de pénétrer dans le matériau. On distingue deux catégories principales de gaines : les gaines métalliques (Nickel, Titane, Tantale, Molybdène) ou les gaines de verre (Silice, Vycor, Pyrex).

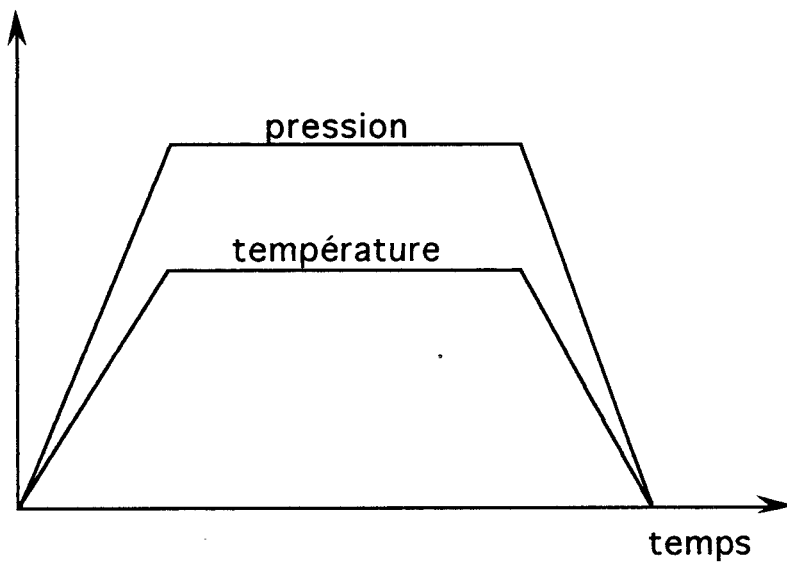
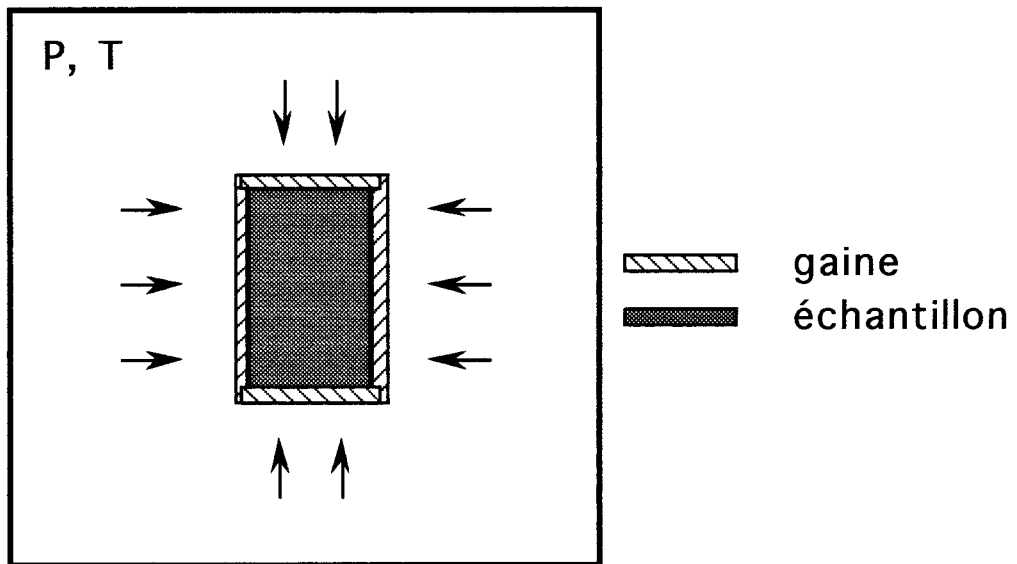


Figure I.4 : Compression isostatique à chaud.

Pour le traitement de post-densification, l'encapsulation n'est plus nécessaire car la porosité est totalement fermée [17]. Des études ont montré une légère diminution de la résistance après ce type de traitement mais avec une augmentation de l'homogénéité (augmentation du module de Weibull) [18].

Frittage Réaction	Pressage Uniaxial à Chaud	Frittage en Phase Liquide	Frittage en Phase Liquide
poudre Si	poudre Si ₃ N ₄ + ajouts	poudre Si ₃ N ₄ + ajouts	poudre Si + ajouts
↓ compactage à froid	↓	↓ compactage à froid	↓ compactage à froid
↓ nituration ≤1420 °C ≥72 h	↓ pressage à chaud ≥1700 °C ≥0.5 h 30 MPa	↓ → CIC(1) frittage ≥1750 °C ≥1h P _{N₂} ≥ 0.1 MPa	↓ nituration ≤1420 °C ≥72 h
↓	↓	↓ → CIC(3)	↓ → CIC(2)
↓	↓	↓	↓ frittage ≥1750 °C ≥1h P _{N₂} ≥ 0.1 MPa
↓	↓	↓	↓ → CIC(4)
pièce finale porosité ≥ 12% _v	pièce finale porosité ≈ 0% _v	pièce finale porosité < 3% _v	pièce finale porosité < 5% _v

Tableau I.2 : Différents procédés de fabrication [10].

IV. PHASE SECONDAIRE RESIDUELLE.

Le frittage en présence d'ajouts introduit une phase vitreuse (Fig. I.5) ségrégeant aux noeuds triples [19] ou aux joints de grains [20].

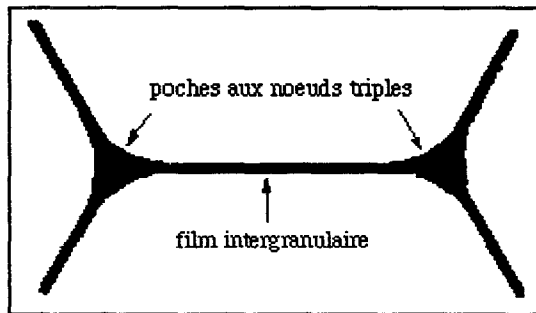


Figure I.5 : Répartition de la phase secondaire.

La phase liquide formée à haute température, peut être considérée comme principalement constituée d'entités tétraédriques de silice SiO_4 . Dans un milieu infiniment dilué, la distribution orientationnelle des tétraèdres de SiO_4 est totalement aléatoire (fig I.6).

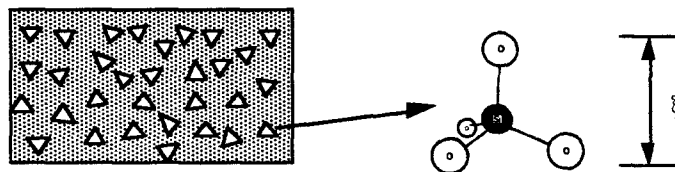


Figure I.6 : Tétraèdres de SiO_4 dans un verre.

En l'absence de toute contrainte appliquée, on peut montrer qu'il existe une épaisseur critique du film liquide pour laquelle le verre est en équilibre avec les grains de Si_3N_4 . L'épaisseur d'équilibre observée expérimentalement dans le nitrure de silicium ($h_0 = 1$ à $1,5$ nm) ne permet pas une distribution orientationnelle totalement aléatoire des tétraèdres SiO_4 . Cela est clairement établi par A. Thorel [21] qui a montré, en examinant au microscope électronique en haute résolution (M.E.H.R.) les interfaces dans les SiAlON , qu'il existe à la surface des grains une relation étroite entre la structure du verre et celle des grains du fait d'une grande similitude entre les entités structurales tétraédriques SiN_4 et SiO_4 dont les tailles sont comparables.

Pour rendre compte de la structure partiellement ordonnée du film liquide D.R. Clarke [20] propose un modèle de film intergranulaire schématisé

par la figure I.7, où les premières couches adjacentes aux grains de Si_3N_4 présentent une épitaxie avec ceux-ci.

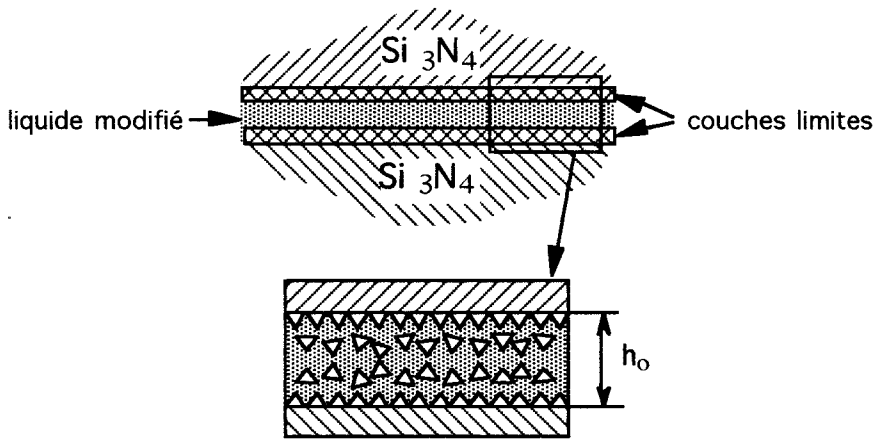


Figure I.7 : Structure du joint de grains suivant le modèle de D.R. Clarke [20].

L'épaisseur d'équilibre stable calculée par D.R. Clarke (Annexe III) est en bon accord avec celle mesurée, elle résulte de la compétition entre les forces à longue distance de type Van der Waals et les forces répulsives dues à la structure ordonnée de la phase fluide (fig. I.8).

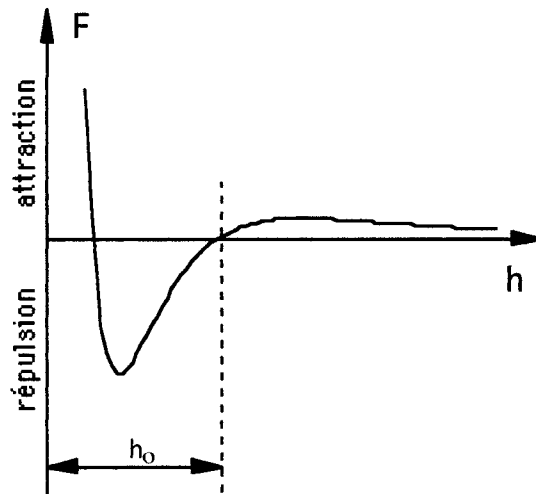


Figure I.8 : Contrainte normale au joint de grains en fonction de l'épaisseur h du film intergranulaire.

V. PROPRIETES GENERALES DU NITRURE DE SILICIUM.

Les propriétés thermomécaniques du nitrure de silicium (tableau I.3) dépendent principalement de :

- . la porosité,
- . la quantité et la morphologie de la phase β ,
- . la quantité, la composition et la nature (verre, cristal) de la phase secondaire résiduelle,
- . du milieu environnant.

De longs grains de β fortement enchevêtrés augmenteront la résistance du matériau et diminueront la propagation de fissures. Pour le RBSN, la porosité résiduelle diminue la résistance en flexion à la température ambiante mais, contrairement aux matériaux obtenus avec des ajouts, ses propriétés sont maintenues aux hautes températures (<1400°C). La dureté du matériau sera d'autant plus élevée que celui-ci aura un taux de phase α plus important.

A haute température, la présence de la phase vitreuse augmente la vitesse en fluage et la tendance à la cavitation (fig I.9) . Pour améliorer les propriétés à haute température, il est possible de recristalliser la quasi totalité de la phase résiduelle [22] ou de l'évacuer à la surface de l'échantillon par un traitement post-CIC [23].

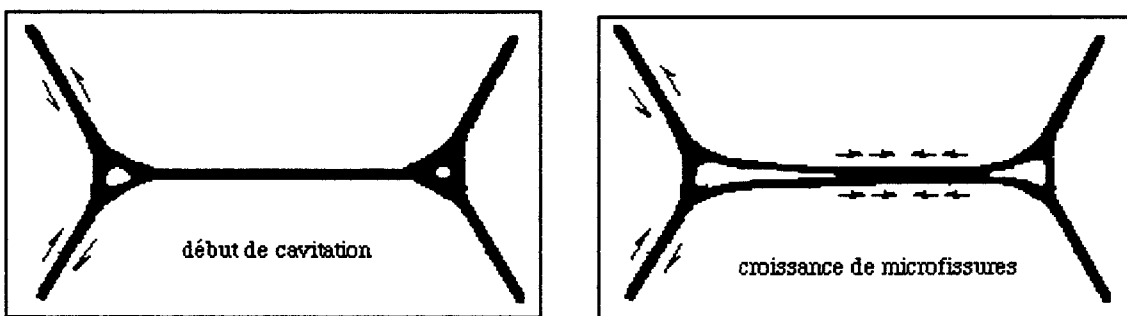


Figure I.9 : Cavitation lors de la déformation du Nitrure de Silicium.

L'oxydation (fig. I.10) de Si, Si₃N₄, et SiC peut conduire à la formation d'un film de protection "passive" ce qui entraîne un gain de poids de l'échantillon, ou "active" avec émission de SiO(g) et une perte de poids [24]. L'oxydation passive se produit pour des pressions d'oxygène élevées et l'oxydation active pour les faibles pressions d'oxygène.

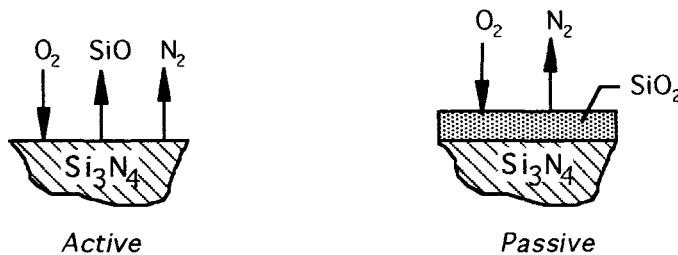
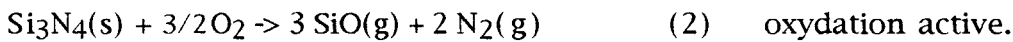
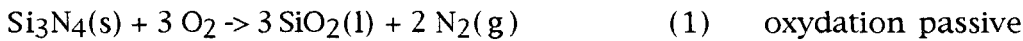
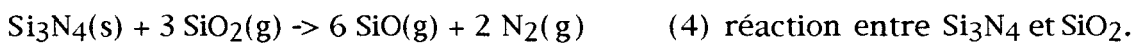


Figure I.10 : Oxydation du nitrure de silicium [25].

Deux autres réactions sont souvent invoquées dans la volatilisation du nitrure de silicium à haute température [26]:



Bien qu'il soit possible d'augmenter la pression d'azote dans l'enceinte pour limiter la volatilisation du nitrure du silicium, il est plus difficile de maintenir une surpression de SiO et l'utilisation d'un lit de poudre de même composition que l'échantillon se trouve le seul moyen de limiter cette volatilisation.

Structure Cristalline :	
phase α , hexagonale	axe a 0.775-0.777 nm axe c 0.516-0.569 nm c/a 0.70
phase β , hexagonale	axe a 0.759-0.761 nm axe c 0.271-0.292 nm c/a 0.97
Température de décomposition	1900°C
Densité théorique (g/cm ³) :	
phase α	3.168-3.188
phase β	3.19-3.202
Densité relative (/densité théorique de 3.2 g/cm ³)	
Si ₃ N ₄ dense	90-100%
R.B.S.N.	70-88%
Coefficient de dilatation thermique : α (10 ⁻⁶ /°C) (20-1500°C)	
	2.9-3.6
Conductivité thermique : λ (à 20°C en W/m.K)	
Si ₃ N ₄ dense	15-50
R.B.S.N.	4-30
Diffusivité thermique : a (à 20°C en cm ² /s)	
Si ₃ N ₄ dense	0.08-0.29
R.B.S.N.	0.02-0.22
Chaleur spécifique : Cp (en J/Kg.K)	
	700
Résistivité électrique (à 20°C en Ω .cm)	
	$\approx 10^{13}$
Microdureté Vickers (GPa)	
	1,6-2,2
Module de Young : E (à 20°C en GPa)	
Si ₃ N ₄ dense	300-330
R.B.S.N.	120-220
Résistance en flexion : σ_f (à 20°C en MPa)	
Si ₃ N ₄ dense	400-950
R.B.S.N.	150-350
Coefficient de poisson : ν	
	0.2-0.27
K _{1c} (MPa. \sqrt{m})	
Si ₃ N ₄ dense	3.4-8.2
R.B.S.N.	1.5-2.8
Paramètre de résistance au choc thermique $R = \sigma_f (1-\nu) / \alpha.E$ (°C)	
et $R' = R. \lambda ((10^3. W/m)$	
Si ₃ N ₄ dense	R = 300-780; R' = 7-82
R.B.S.N.	R = 220-580; R' = 0.5-10

Tableau I.3: Propriétés générales du nitrure de silicium [10].

CHAPITRE II :
MECANISMES DE DEFORMATION.

Au cours de ce chapitre nous allons examiner les principaux modèles concernant les mécanismes de déformation plastique des céramiques techniques. Les études antérieures sur les céramiques dénuées de dislocations ont montré que, selon la taille de grains la déformation à haute température procède principalement par la diffusion de matière sous contrainte, soit en volume, soit le long des joints de grains. Nous présenterons tout d'abord les modèles du fluage-diffusion et nous discuterons le rôle du glissement aux joints de grains qui lui est couplé.

La présence dans nos matériaux d'une phase vitreuse résiduelle résultant de l'élaboration nous invite à aborder un modèle adapté à cette microstructure particulière et fondé sur le mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation.

Nous porterons ensuite notre attention sur un autre aspect important du comportement des céramiques à phase vitreuse intergranulaire : le phénomène de viscoélasticité et de rhéoépaississement en cisaillement.

I. FLUAGE DIFFUSION.

A température élevée et pour des tailles de grains très petites (typiquement inférieure au micromètre), il faut s'attendre à ce que les dislocations ne jouent pas un rôle important dans les mécanismes de déformation. Le joint de grains joue un rôle important dans les mécanismes de déformation à haute température des polycristaux : comparé aux atomes situés au sein du cristal parfait, les atomes formant le joint de grains se trouvent dans des sites d'énergie supérieure, du fait de la structure désordonnée de celui-ci [27].

I.1) Modèle de Nabarro-Herring.

Nabarro [28] considère l'action d'un champ de contrainte non hydrostatique sur la déformation par diffusion d'un grain cubique soumis à un champ de contrainte de cisaillement pur.

L'application des contraintes σ a pour conséquence de modifier l'enthalpie de formation d'une lacune, de plus $+\sigma.\Omega$ sur les faces en compression, de $-\sigma.\Omega$ sur les faces en tension. Ceci modifie les concentrations à l'équilibre thermique des lacunes et a pour conséquence de créer un flux de lacunes des faces en tension vers celles en compression et un flux de matière dans le sens inverse, ce qui entraîne un changement de forme du grain.

Herring [29] applique ce résultat au cas des polycristaux à grains fins et aboutit à une équation d'état du fluage par diffusion en volume de la forme suivante :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14\sigma\Omega D_v}{kT d^2} \quad (\text{CII-1})$$

- . D_v : le coefficient d'autodiffusion en volume,
- . σ : la contrainte appliquée,
- . Ω : le volume atomique,
- . k : la constante de Boltzmann,
- . d : la taille moyenne des grains,
- . T : la température absolue.

I.2) Modèle de Coble.

Le modèle de Coble [30] diffère simplement du modèle de Nabarro-Herring par le fait que le transport de matière ne se fait plus à travers le volume du grain mais le long de ses joints.

L'équation correspondant à ce mécanisme s'écrit :

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

- . D_j : le coefficient d'autodiffusion intergranulaire,
- . δ_j : l'épaisseur du joint de grains où a lieu le transport de matière.

Les expressions des vitesses de déformation propres aux modèles de Nabarro-Herring et Coble diffèrent essentiellement par l'exposant de la taille de grains.

Les deux mécanismes agissant en parallèle, on peut écrire :

$$\dot{\epsilon} = \frac{14\sigma\Omega D_V}{kTd^2} \left\{ 1 + \frac{\delta_j \pi D_j}{D_V d} \right\} \quad (\text{CII-3})$$

En général le fluage de type Nabarro-Herring est observé à haute température et le fluage de type Coble pour des températures plus faibles puisque $\delta_j D_j / D_V$, faible à haute température, augmente lorsque la température T diminue (on suppose ici généralement que l'énergie d'activation aux joints est inférieure à celle en volume).

I.3) Glissement aux joints de grains.

Les modèles qui rendent compte du fluage-diffusion s'appliquent correctement tant que les déformations restent faibles. Cependant, la compatibilité de la déformation entre grains voisins ne peut être respectée que si la diffusion lacunaire s'accompagne également de glissement aux joints de grains afin de maintenir la cohésion de l'échantillon. Toutefois, dans le cas des déformations superplastiques, la contribution du glissement aux joints de grains devient essentielle. Ici, un mécanisme d'intercalation de grains semble alors le plus apte à décrire la déformation qui ne s'accompagne pas de changement de forme des grains eux mêmes.

I.3.1) Compatibilité de déformation.

I.M. Lifshitz [31] a été le premier à rendre compte de la nécessité du glissement aux joints de grains pour maintenir la cohésion des grains. Ce problème de compatibilité lors du fluage-diffusion d'un agrégat polycristallin est illustré par la figure II.1 où T.G. Langdon [32] montre que le transport de matière vers les joints en traction doit nécessairement être accompagné d'un glissement afin de maintenir la cohésion des joints verticaux.

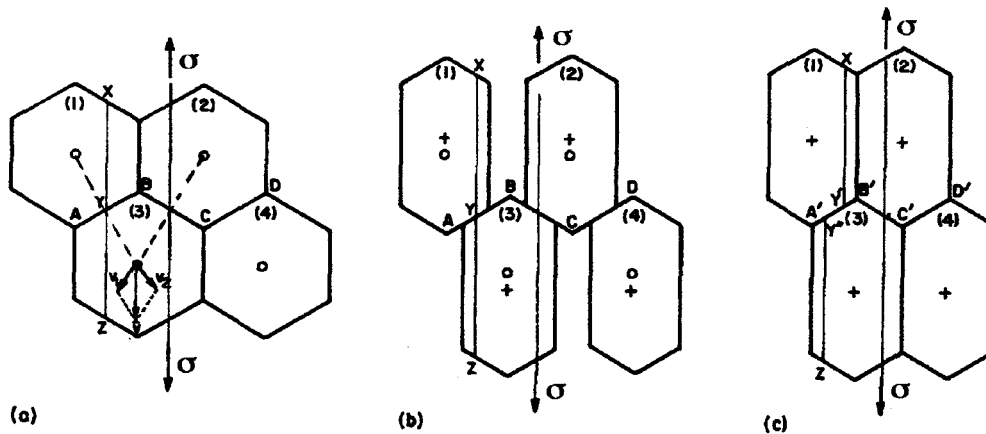


Figure II.1 : (a) état initial de quatre grains hexagonaux. La ligne repère XYZ est parallèle à σ . (b) Elongation des grains par fluage-diffusion sans glissement. La ligne repère est inchangée. (c) Nécessité d'un glissement aux joints pour maintenir la cohésion des grains. La ligne se divise en deux segments XY et Y'Z au niveau du joint [32].

Par la suite, en partant de l'idée que le glissement aux joints est contrôlé par le processus d'accommodation des incompatibilités de déformation développées soit localement par les marches sur le joint lui-même, soit à plus longue distance au niveau des noeuds triples, plutôt que par la viscosité du joint, Raj et Ashby [33] ont montré que la diffusion et le glissement de compatibilité sont deux mécanismes couplés, s'accommodant mutuellement.

I.3.2) Intercalation de grains et superplasticité structurale.

La superplasticité structurale des céramiques est définie par la potentialité d'une déformation exceptionnellement importante du matériau. Elle est liée à l'existence d'une microstructure de grains très fins et équiaxes. Après des déformations importantes, les grains restent quasiment équiaxes et la déformation ne peut s'expliquer par la seule déformation des grains eux-mêmes comme dans les modèles de Nabarro-Herring et Coble. On est donc conduit à expliquer le comportement superplastique d'un polycristal comme résultant principalement d'un réarrangement des grains par glissement aux joints.

Pour W.A. Rachinger [34], le glissement aux joints de grains doit permettre aux grains de changer de voisins au cours de l'écoulement plastique sans une déformation significative des grains eux-mêmes.

Cette idée a été reprise par M.F. Ashby et R.A. Verrall [35] pour un modèle de superplasticité par intercalation de grains avec accommodation par fluage-diffusion. La figure II.2 illustre le changement de forme transitoire d'un groupe de quatre grains, une énergie importante est nécessaire pour changer la surface du joint de grains lors du passage en position de col. Il en résulte une contrainte seuil d'écoulement de $0.72\tau/d$, avec τ l'énergie de surface du joint de grains et d la taille de grains.

En admettant que les flux de matière se produisent simultanément en volume et le long des joints de grains on obtient :

$$\dot{\epsilon} = \frac{98\Omega D_V}{kTd^2} \left\{ \sigma - \frac{0.72\tau}{d} \right\} \left\{ 1 + \frac{\delta_j \pi D_j}{D_V d} \right\} \quad (\text{CII-4})$$

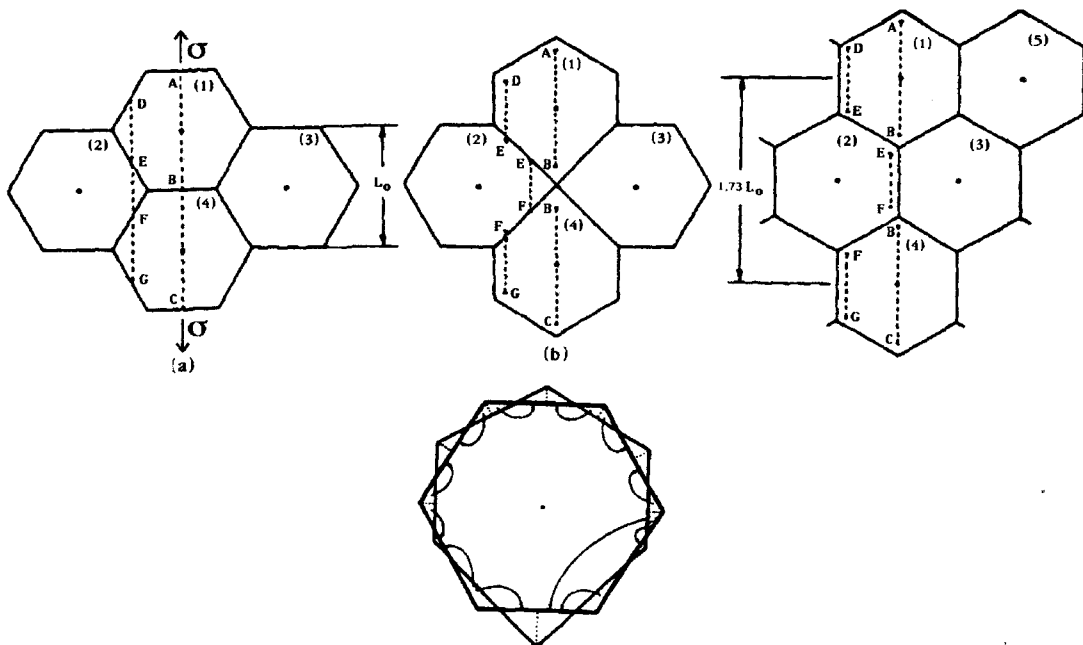


Figure II.2 : Evénement unité de déformation par intercalation de grains. La déformation finale du groupe de quatre grains est $\epsilon = 55\%$ mais la forme des grains est inchangée. (a) glissement le long des joints inclinés, (b) changement de forme par diffusion pour éviter la cavitation [35].

J.R. Spingarn et W.D. Nix [36] ont analysé les contraintes normales agissant sur un joint de grains dans un polycristal constitué de grains hexagonaux et qui se déforme par fluage-diffusion. L'hypothèse utilisée dans cette étude est l'équilibre des contraintes normales de part et d'autre du joint de grains. Ils notent que cette hypothèse n'est pas respectée dans le modèle de Ashby et Verrall et montrent que la contrainte n'est pas uniforme le long du joint de grains mais atteint un maximum au milieu de ce joint. La distribution quasi-permanente de contrainte normale (de traction ou de compression suivant l'orientation du joint) durant le fluage conduit à la diffusion. Cette solution suggère que le basculement d'intercalation d'un grain entre ses voisins ne peut se produire, dans les matériaux monophasés, que lorsqu'il y a migration des joints de grains sous l'action des forces de capillarité (fig.II.3)

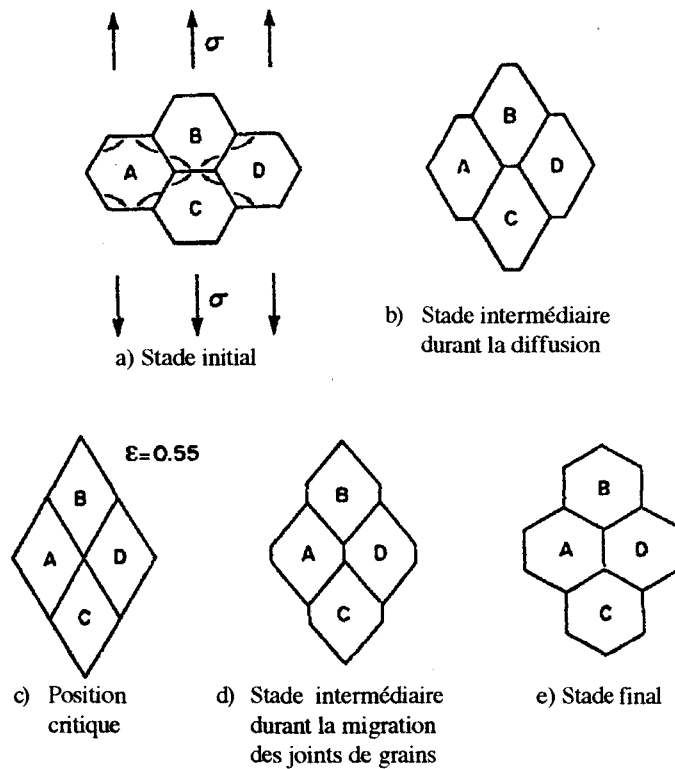


Figure II.3 : (a)-(c) flux de matière des joints en compression vers les joints en traction par diffusion; (d)-(e) migration des joints de grains [36].

II. FLUAGE PAR DISSOLUTION-DIFFUSION-PRECIPITATION.

Dans le nitrure de silicium, le mode d'élaboration et la présence de silice toujours présente dans les poudres de départ conduisent à l'existence d'une phase vitreuse résiduelle distribuée aux joints de grains et aux noeuds triples.

R. Raj et C.K. Chyung [37] ont analysé la vitesse de déformation en terme de transport de matière à travers la phase vitreuse pour une structure de joints de grains en îlots séparés par des canaux de phase vitreuse (fig. II.4). Dans cette structure semi-continue les îlots supportent la contrainte lors du glissement des grains et créent un gradient de potentiel chimique, force motrice du transport de matière à travers la phase vitreuse (fig. II.5).

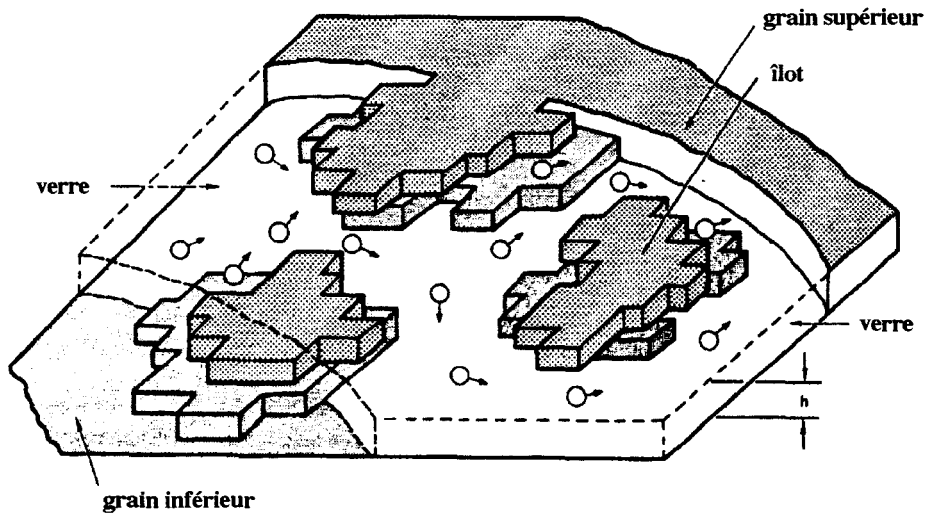


Figure II.4 : Structure en îlot du joint de grains [37].

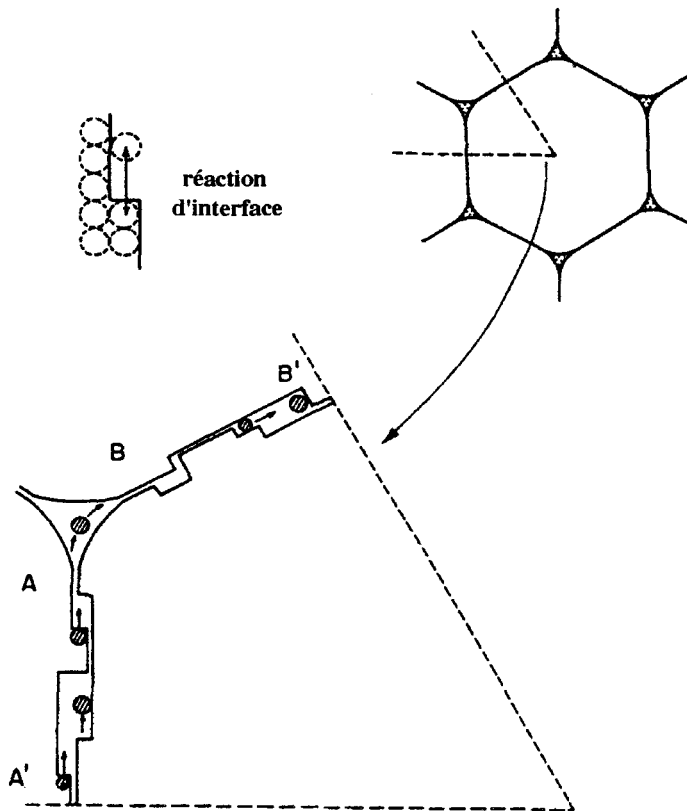


Figure II.5 : Transport des atomes d'une facette de grain vers une autre [37].

Lorsque le milieu fluide est supposé continu, un tel gradient ne peut subsister à long terme puisqu'un éventuel écoulement de fluide conduit à égaliser les différences de potentiel chimique.

Le transport de matière s'effectue par deux mécanismes en série : la réaction d'interface qui correspond au transfert des atomes à travers l'interface cristal-verre et la diffusion de la matière au sein de la phase vitreuse, de vitesses de fluage respective $\dot{\epsilon}_1$ et $\dot{\epsilon}_2$. La vitesse de déformation résultant des deux mécanismes s'écrit :

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

Si la couche vitreuse d'épaisseur h occupe une fraction de surface x dans le joint, la fraction surfacique du joint qui supporte la contrainte normale est égale à $(1-x)$ ce qui augmente la contrainte locale d'un facteur $1/(1-x)$. La vitesse de déformation induite par la réaction d'interface est donnée par la loi :

$$\dot{\epsilon}_1 = \frac{\sigma \Omega}{2kT(1-x)} \frac{k_1}{d} \quad (\text{CII-6})$$

avec :

- σ : contrainte appliquée à l'échantillon,
- k_1 : vitesse d'échange des atomes entre le liquide et le cristal
 $k_1 = \Omega N_o v_t$,
- N_o : concentration surfacique de sites disponibles,
- v_t : fréquence de sauts des atomes entre le cristal et le verre
 $v_t = v \exp\left(-\frac{\Delta H_t}{kT}\right)$.

La vitesse de déformation induite par la diffusion de matière à travers la phase vitreuse se déduit de l'équation de Coble en prenant comme épaisseur de passage celle du film vitreux et en remplaçant le coefficient

d'autodiffusion intergranulaire par le coefficient de diffusion dans le milieu vitreux de viscosité : $\eta = \frac{kT}{6\pi\Omega^{1/3}D}$

$$\dot{\epsilon}_2 = \frac{14\pi\sigma\Omega}{kT(1-x)} \frac{xh\bar{c}D}{d^3} \quad (\text{CII-7})$$

\bar{c} : concentration atomique moyenne du soluté dans la phase vitreuse,

D : $D = D_0 \exp - \frac{Q}{kT}$.

En pratique, l'un des mécanismes est bien plus rapide que l'autre et c'est le mécanisme le plus lent qui contrôle la vitesse de déformation de l'échantillon.

III. MECANISME DE DEFORMATION VISCOELASTIQUE.

Lange et al. [38] ont observé un recouvrement partiel de la déformation lors de la décharge des essais de fluage effectués en compression sur un nitrure de silicium fritté sous charge. Comme nous le montre la figure II.6, la réponse viscoélastique du nitrure de silicium a pour origine la viscoélasticité intrinsèque de la phase vitreuse intergranulaire et l'énergie élastique emmagasinée au niveau des aspérités lors du glissement des grains. La concentration de contrainte au niveau des aspérités entraîne une distorsion locale du réseau cristallin qui se traduit par l'apparition de contrastes en forme "d'ailes de papillon" lors des observations en microscopie électronique en transmission.

Lange et al. [38] ont modélisé le comportement viscoélastique du nitrure de silicium par un élément de Kelvin (fig. II.7).

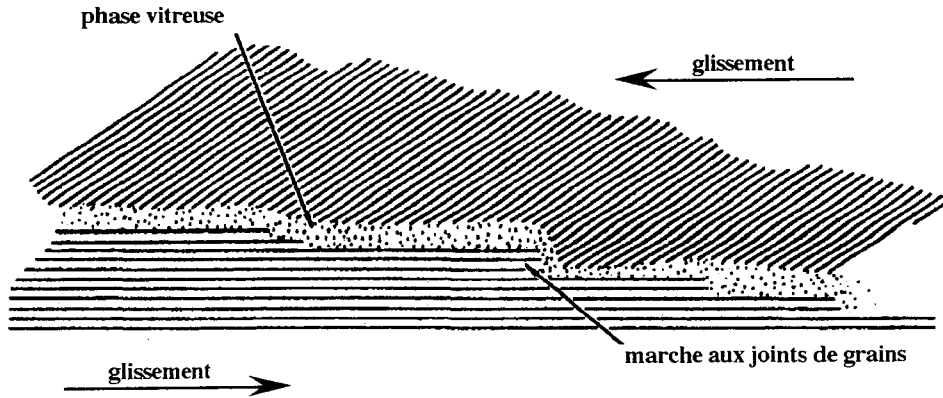


Figure II.6 : Schéma d'un joint de grains contenant des aspérités [38].

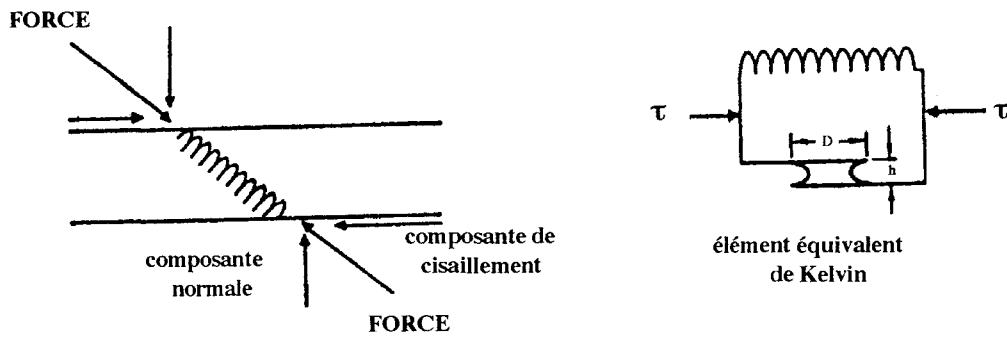


Figure II.7 : Modèle rhéologique de Kelvin associé aux effets viscoélastiques [38].

La cission introduite par la contrainte externe sur le joint de grains est égale à la somme des contraintes dues au ressort et au frotteur :

$$\tau = E \frac{A}{D^2} \varepsilon + \eta \frac{D}{h} \dot{\varepsilon} \quad (\text{CII-8})$$

- ε : déformation viscoélastique,
- E : module élastique des grains,
- η : viscosité de la phase intergranulaire,
- A : aire des aspérités,
- D : longueur du joint de grains,
- h : épaisseur du film vitreux.

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

$$\varepsilon = \frac{\tau D^2}{E A} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\theta}\right) \right] \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{\eta D^3}{h A E}. \quad (\text{CII-9})$$

Sous contrainte, le matériau est constitué d'un nombre important d'éléments de Kelvin qui agissent chacun avec leur propre temps de relaxation θ ce qui produit une réponse viscoélastique caractérisée par un spectre de relaxation.

IV. COMPORTEMENT RHEOÉPAISSISSANT EN CISAILLEMENT.

IV.1) Description générale.

Les lois de déformation dans le régime diffusionnel introduites dans les paragraphes précédents sont formellement analogues à celles d'un écoulement Newtonien qui peut être décrit par la relation : $\dot{\varepsilon}_m = \sigma/\eta$ où η est la viscosité apparente en cisaillement qui dépend de la température, de la taille de grains, ainsi que de la composition, de la répartition et du volume de la phase liquide aux joints. Si dans le cas d'un écoulement Newtonien la quantité η est suffisante pour caractériser le comportement du matériau, cela n'est pas le cas général et les matériaux présentent le plus souvent un comportement non linéaire : $\dot{\varepsilon} = A\sigma^n$. La viscosité η définie par $d\sigma/d\dot{\varepsilon}$ dépend alors de la contrainte et de la vitesse de déformation. La connaissance complète de la viscosité au moyen de la courbe $(\sigma, \dot{\varepsilon})$ est nécessaire pour la description du comportement rhéologique du matériau. Exprimé en termes de viscosité, la détermination d'un exposant de contrainte n inférieur à l'unité dans un matériau traduit une augmentation de la viscosité apparente avec la contrainte. Ce comportement correspond à un caractère globalement rhéoépaississant en cisaillement du matériau [39].

IV.2) Cas du nitrure de silicium.

Le comportement rhéoépaississant en cisaillement vient d'être mis en évidence par I.W. Chen et S.L. Hwang [2] lors d'essais de déformation effectués en compression (à 1550°C) sur des SiAlONs composés de grains équiaxes submicroniques.

Dans le cas du nitrure de silicium, ce comportement peut s'expliquer par l'évacuation progressive du film intergranulaire sous l'effet de la contrainte appliquée. Le modèle de Clarke [20] (annexe II) montre que l'application d'une contrainte locale de compression $\bar{\sigma}$ normale au joint de grains, résultante de la contrainte extérieure appliquée à l'échantillon, va s'opposer à la force de répulsion stérique, diminuant ainsi l'épaisseur d'équilibre du film vitreux. Cette épaisseur peut alors décroître jusqu'à atteindre une longueur telle que les deux zones de transition partiellement ordonnées (§I.IV) peuvent être en contact. Ce contact s'effectue pour une contrainte $\bar{\sigma}$ supérieure ou égale à une valeur limite σ^* (fig. II.8).

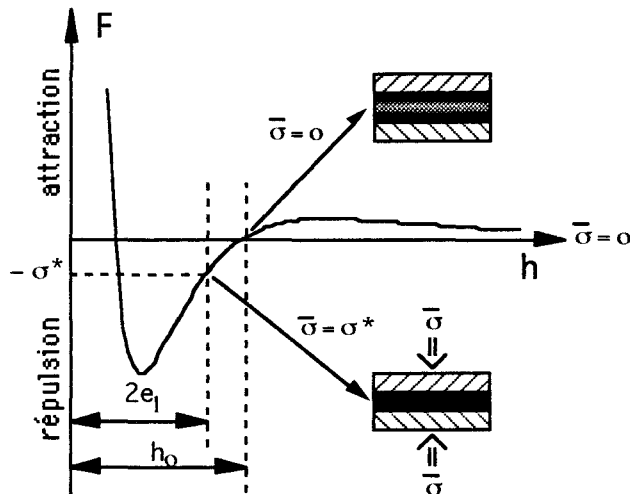


Figure II.8 : Déplacement de l'épaisseur d'équilibre sous la contrainte normale extérieure $\bar{\sigma}$ appliquée au joint de grains (F contrainte normale au joint de grains).

La nature "vitreuse" du film intergranulaire étant ainsi remise en cause, lorsque l'épaisseur du film intergranulaire est réduite à l'extrême, les

grains ne seront plus "lubrifiés". Cela va entraver leur glissement relatif et conduire à la formation d'inclusions rigides en comparaison des autres grains encore mouillés par la phase intergranulaire.

Dans les matériaux "biphasés" composés d'une fraction volumique v_f de phase rigide au sein d'une matrice ductile, la vitesse de déformation plastique dépend des fractions volumiques des deux phases, de leur distribution et de leur résistance respective à la déformation. Le comportement rhéoépaississant apparaît lorsque la fraction volumique de phase rigide n'est pas constante, mais se présente comme une fonction croissante de la contrainte appliquée.

La vitesse de fluage d'un composite "biphasé" peut être modélisée par la relation [40] :

$$\dot{\epsilon} = (1 - v_f)^{2,5} \dot{\epsilon}_m \quad (\text{CII-10})$$

- . $\dot{\epsilon}$: vitesse de déformation du composite,
- . $\dot{\epsilon}_m$: vitesse de déformation de la matrice dont le comportement est Newtonien,
- . v_f : fraction volumique de phase rigide,
- . 2,5 : valeur d'un coefficient fonction de la forme des particules rigides (ici dans le cas de particules sphériques).

Sous l'effet de la contrainte appliquée, les joints de grains visqueux qui supportent une contrainte locale normale $\bar{\sigma}$ de compression supérieure à σ^* peuvent se bloquer et introduire une fraction volumique croissante v_f de phase rigide au sein du matériau.

En étudiant l'équilibre des forces qui agissent sur un arrangement de grains d'orientation spatiale aléatoire, I.W. Chen et S.L. Hwang ont relié la contrainte normale moyenne $\bar{\sigma}$ à la contrainte appliquée à l'échantillon σ [2]:

$$\bar{\sigma} = \sigma \left(\frac{1}{2} + \cos 2\theta \right) \quad (\text{CII-11})$$

où θ est l'angle entre la contrainte appliquée et la normale au joint de grains (fig. II.9).

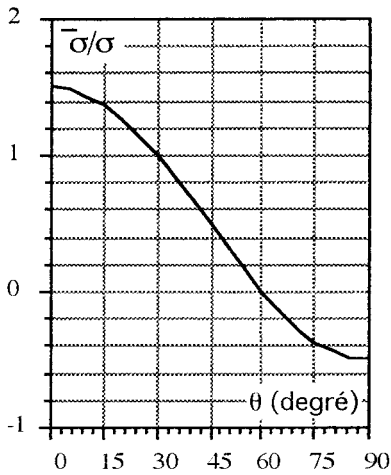


Fig. II.9 : Relation entre $\bar{\sigma}$ et σ .

Lorsque la contrainte uniaxiale de compression atteint la valeur critique $\sigma_c = \frac{2}{3} \sigma^*$, les joints de grains perpendiculaires à la contrainte appliquée vont commencer à se bloquer. Au fur et à mesure que la contrainte augmente, des grains d'orientation non perpendiculaire à la contrainte vont se bloquer à leur tour et augmenter la fraction volumique de phase rigide dans le matériau [2] :

$$(1-v_f) = \left(\frac{1}{4} + \frac{\sigma^*}{2\sigma} \right) \frac{1}{2} \quad (\sigma \geq 2/3 \sigma^*) \quad \text{(CII-12)}$$

On obtient ainsi deux lois de déformation, l'une à basse contrainte qui correspond au comportement Newtonien et l'autre qui décrit le comportement rhéoépaississant au dessus de la contrainte critique σ_c :

$$\dot{\epsilon} = \begin{cases} \frac{\sigma}{\eta} & \text{pour } \sigma < 2/3 \sigma^* \\ \left(\frac{1}{4} + \frac{\sigma^*}{2\sigma} \right)^{1,25} \frac{\sigma}{\eta} & \text{pour } \sigma \geq 2/3 \sigma^* \end{cases} \quad \text{(CII-13)}$$

CHAPITRE III :
PROCEDURE EXPERIMENTALE.

L'étude des mécanismes et de la microstructure de déformation du nitrure de silicium a nécessité le développement de matériels et techniques spécifiques concernant l'observation de la microstructure et la caractérisation mécanique du matériau.

Le besoin de pouvoir disposer d'un nombre important d'observations relatives à l'évolution microstructurale demande une technique de préparation de lames minces fiable dont les différentes phases font l'objet de la première partie de ce chapitre.

L'appareillage de déformation à haute température utilisé dans cette étude est classique dans son principe. Néanmoins son adaptation à des températures supérieures à 1700°C sous atmosphère contrôlée a été réalisée après une phase de mise au point assez délicate. Il est présenté dans la seconde partie du chapitre.

I. TECHNIQUES DE CARACTERISATION STRUCTURALE.

I.1) Préparation des échantillons pour les observations au Microscope Electronique en Transmission (M.E.T.).

Les caractérisations de la microstructure avant et après déformation ont été effectuées sur un JEOL 200 CX et un PHILIPS CM30 travaillant respectivement sous une tension d'accélération de 200 et 300 kV. Les observations en microscopie électronique en transmission ne pouvant s'effectuer sur des zones épaisses, la préparation des lames minces comporte deux étapes : le préamincissement mécanique et l'amincissement final par bombardement ionique. Un film de carbone est ensuite vaporisé sur une face de la lame amincie pour éviter les problèmes de déflexion du faisceau électronique par des charges électriques résiduelles.

I.1.1) Préamincissement mécanique.

Des lames à faces parallèles de 200 à 300 μm d'épaisseur sont découpées dans les échantillons à l'aide d'une scie diamantée. Le polissage final s'effectue sur une surface de référence en verre à l'aide d'une poudre abrasive à grains très fins de carbure de silicium en solution dans de l'eau (taille moyenne de grains de 3 μm). Pour contrôler l'épaisseur et le parallélisme des faces, l'échantillon est collé dans une cuvette de profondeur connue (de 25 à 30 μm) réalisée par attaque à l'acide fluorhydrique dans une lame de verre (fig. III.1).

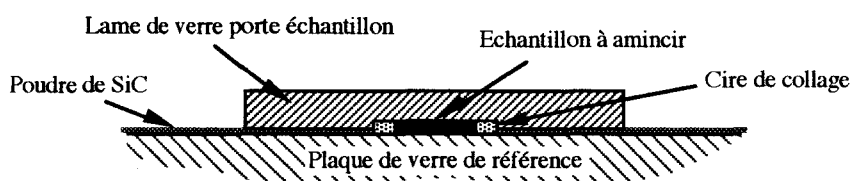


Figure III.1 : Polissage de la lame mince.

I.1.2) Amincissement final par bombardement ionique.

Cette méthode permet d'obtenir de grandes régions transparentes et représentatives de l'échantillon massif. Un gaz ionisé fortement accéléré par une haute tension bombarde la surface de l'échantillon et arrache des atomes au cours de la collision. L'amincissement est arrêté dès l'apparition d'un trou au centre de la lame.

L'amincissement ionique est réalisé sur un appareil GATAN par bombardement simultané des deux faces de la lame mince en prenant comme conditions d'amincissement :

- . tension d'accélération : 5kV,
- . courant ionique : 2 x 0,5 mA,
- . angle d'incidence du faisceau : 12 à 15°,

. durée moyenne d'amincissement 8 à 12 heures.

I.2) Préparation des échantillons pour les observations au Microscope Electronique à Balayage (M.E.B.).

Un microscope électronique à balayage de type CAMBRIDGE 250 a permis l'observation de surface des matériaux étudiés. De plus, l'attaque des surfaces à la soude fondue (NaOH) a permis de révéler la microstructure des échantillons. Les échantillons ont été recouverts d'un film d'or ou de carbone selon le mode d'observation utilisé (électrons secondaires ou électrons rétrodiffusés), et collés à la laque d'argent pour éliminer les charges électriques résiduelles de surface. La tension d'accélération employée va de 15 à 30 kV selon le type d'observation à effectuer.

I.3) Mesure de densité.

La densité a été déterminée par une méthode de poussée d'Archimède dans l'alcool. Si m_{alc} est la masse de l'éprouvette dans l'alcool de densité d_{alc} , m_{air} sa masse dans l'air, sa densité est donnée par $d = m_{air} \cdot d_{alc} / (m_{air} - m_{alc})$. La densité de l'alcool est déterminée à partir d'un monocristal de référence en saphire. La sensibilité de l'appareillage de mesure permet une détermination de la densité de l'échantillon avec une précision de l'ordre du pour-cent.

I.4) Analyse des phases cristallines par diffraction de RX.

Ces analyses ont été effectuées sur un diffractomètre KRISTALOFLEX 810 SIEMENS à anticathode de cobalt $K\lambda_1 = 1,79021 \text{ \AA}$ et $K\lambda_2 = 1,79285 \text{ \AA}$. La détermination du rapport α/β dans le nitrure de silicium est effectuée d'après

la méthode définie par G.P. Gazzara et al. [41] en utilisant les raies de diffraction (210) de α -Si₃N₄ ainsi que (101) et (210) de β -Si₃N₄.

II. TECHNIQUES DE CARACTERISATION MECANIQUE.

I I.1) Module d'Young et coefficient de Poisson des matériaux après C.I.C..

Connaissant la masse volumique ρ , la détermination du module d'Young et du coefficient de Poisson s'effectue par mesure de la vitesse longitudinale V_L et transversale V_T d'ondes ultrasonores lors de la traversée du matériau.

$$\text{Module d'Young : } E = \rho V_T^2 \frac{3 V_L^2 - 4 V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{CIII-1})$$

$$\text{Coefficient de Poisson : } \nu = \frac{1}{2} \frac{V_L^2 - 2 V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (\text{CIII-2})$$

I I.2) Dureté et ténacité du matériau.

La caractérisation de la dureté et de la ténacité à température ambiante a été obtenue par indentation Vickers réalisée sur une surface polie du matériau sous une charge de 10 kgf afin d'obtenir une fissuration semi-circulaire ($c/a > 3$) (fig. III.2).

La dureté est donnée par la relation :

$$H_v = \frac{1,8544}{4a^2} P \quad (\text{CIII-3})$$

Dans le cas d'une fissuration semi-circulaire, la ténacité peut être calculée par la méthode d'Anstis [42] :

$$K_{IC} = 1,6 \cdot 10^{-2} P \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{c} \right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{(CIII-4)}$$

où E est le module de Young (GPa), H = H_V* 0,00981 (GPa), et P la charge d'indentation.

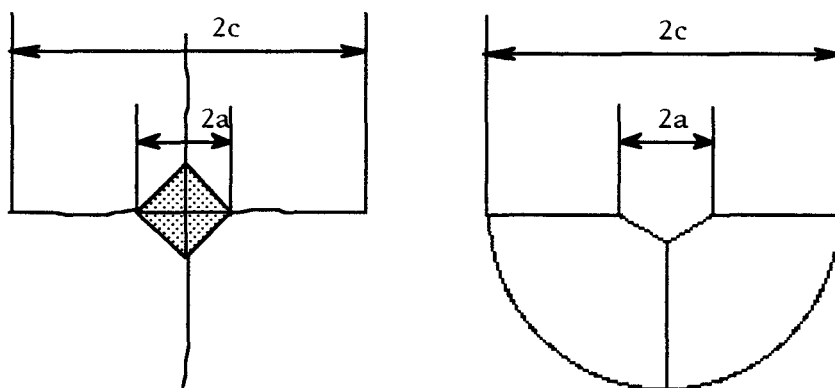


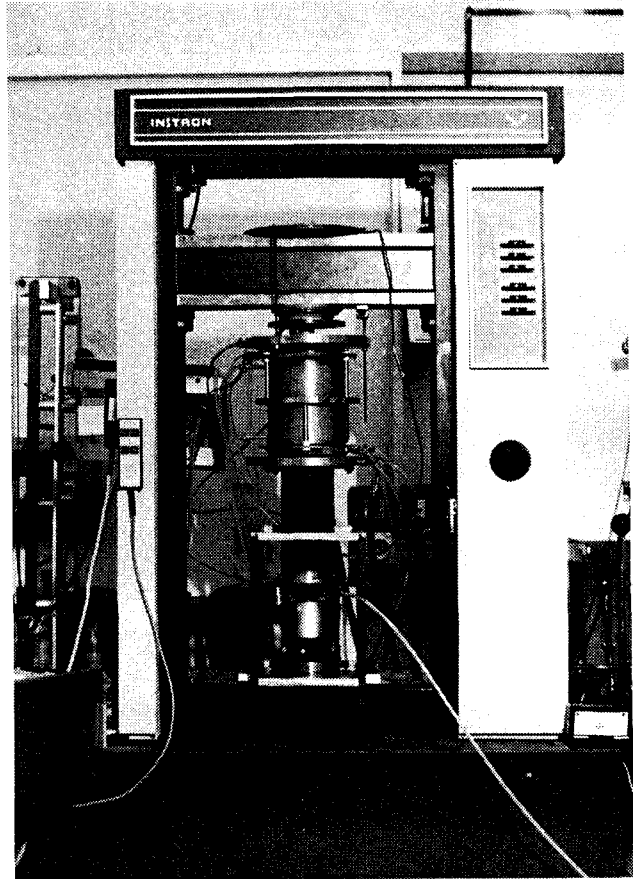
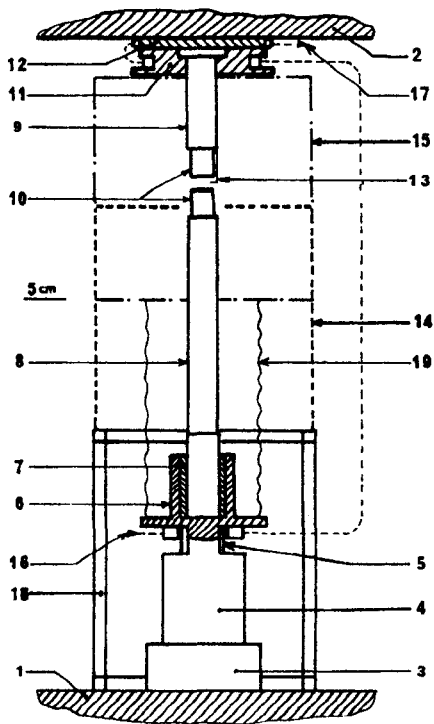
Figure III.2 : Empreinte obtenue par indentation Vickers

I I.3) Déformation à haute température.

Les essais de compression ont été réalisés sur une machine INSTRON de type TTDM pouvant travailler à vitesse de traverse ou à charge imposée (fig. III.3)

I I.3.1) Dispositif de déformation.

La charge est transmise par deux pistons en alumine qui se situent dans la partie "froide" du four. Le montage de la figure II.3 constitué de la superposition des divers éléments de part et d'autre de l'éprouvette, est



- 1- Traverse fixe
- 2- Traverse mobile
- 3- Support de cellule
- 4- Cellule de mesures
- 5- Bague de fixation
- 6- Support de piston inférieur
- 7- Entretoises (laiton)
- 8- Piston inférieur (AF.997)
- 9- Piston supérieur (AF.997)
- 10- Sabots de compression
- 11- Bride (laiton)
- 12- Pièce d'étanchéité (laiton)
- 13- Thermocouple
- 14- Four position basse
- 15- Four en position de travail
- 16- Arrivée d'eau de refroidissement
- 17- Sortie d'eau
- 18- Support du four en position basse
- 19- Soufflet (acier inox)

Figure III.3 : Montage de déformation.

destiné à éloigner de la partie chaude les pistons en alumine dont la résistance mécanique s'effondre à 1600°C.

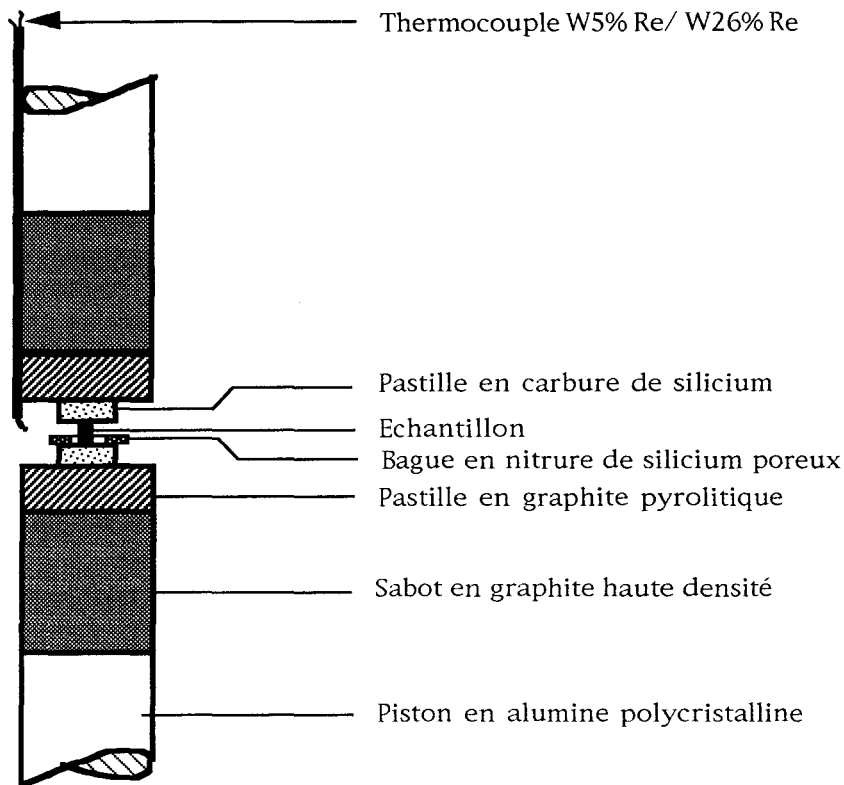


Figure III.4 : Montage au voisinage de l'échantillon.

Ce montage se compose de :

- . pistons en alumine d'un diamètre de 35 mm,
- . sabots en graphite de densité 1,82 et d'une hauteur de 31 mm,
- . pastilles en graphite pyrolytique de densité 2,2 et d'épaisseur 10 mm,
- . pastilles en carbure de silicium dense, d'un diamètre de 10 mm et d'une épaisseur 5 mm.

Un film de nitrure de bore est déposé sur la surface des pastilles en carbure de silicium afin de réduire les frictions au niveau des têtes de l'échantillon au cours de la déformation.

Le piston supérieur est fixé sous la traverse mobile, tandis que le piston inférieur prend appui sur la cellule de mesure de force, solidaire de la poutre inférieure fixe du bâti de l'INSTRON. Un dispositif placé en bas du piston inférieur permet de régler le parallélisme des deux pistons.

Pendant la montée en température, la machine impose une faible charge constante à l'échantillon afin de maintenir le contact entre celui-ci et les pistons qui se dilatent.

L'absence d'extensiomètre au niveau de l'échantillon, ne permet pas d'obtenir directement la déformation de celui-ci. Un extensomètre placé sur le bâti de déformation enregistre le déplacement de la traverse. Cette grandeur enregistrée ne correspond pas uniquement à la déformation de l'échantillon, mais aussi à celle du montage, il est donc nécessaire de connaître la réponse en charge du montage afin de remonter à la déformation de l'échantillon.

II.3.2) Dispositif de chauffage.

Le four tubulaire est solidaire de la traverse mobile au cours de la déformation. Il est constitué d'une résistance chauffante en graphite (fig. III.5) pouvant travailler à des températures supérieures à 1800°C. Un moufle cylindrique en alumine, permet de réaliser une barrière entre l'atmosphère de l'échantillon et celle nécessaire au bon fonctionnement de la résistance en graphite. Nos essais s'effectuant sous azote, ce moufle est enlevé pour faciliter la mise sous vide du four avant le balayage d'azote.

L'étanchéité avec le support du piston inférieur est réalisée par l'intermédiaire d'un soufflet en acier inox, permettant un libre déplacement du four autour de ce piston. Durant l'essai, une surpression d'azote de 30 mbars (par rapport à la pression atmosphérique) est maintenue dans le four.

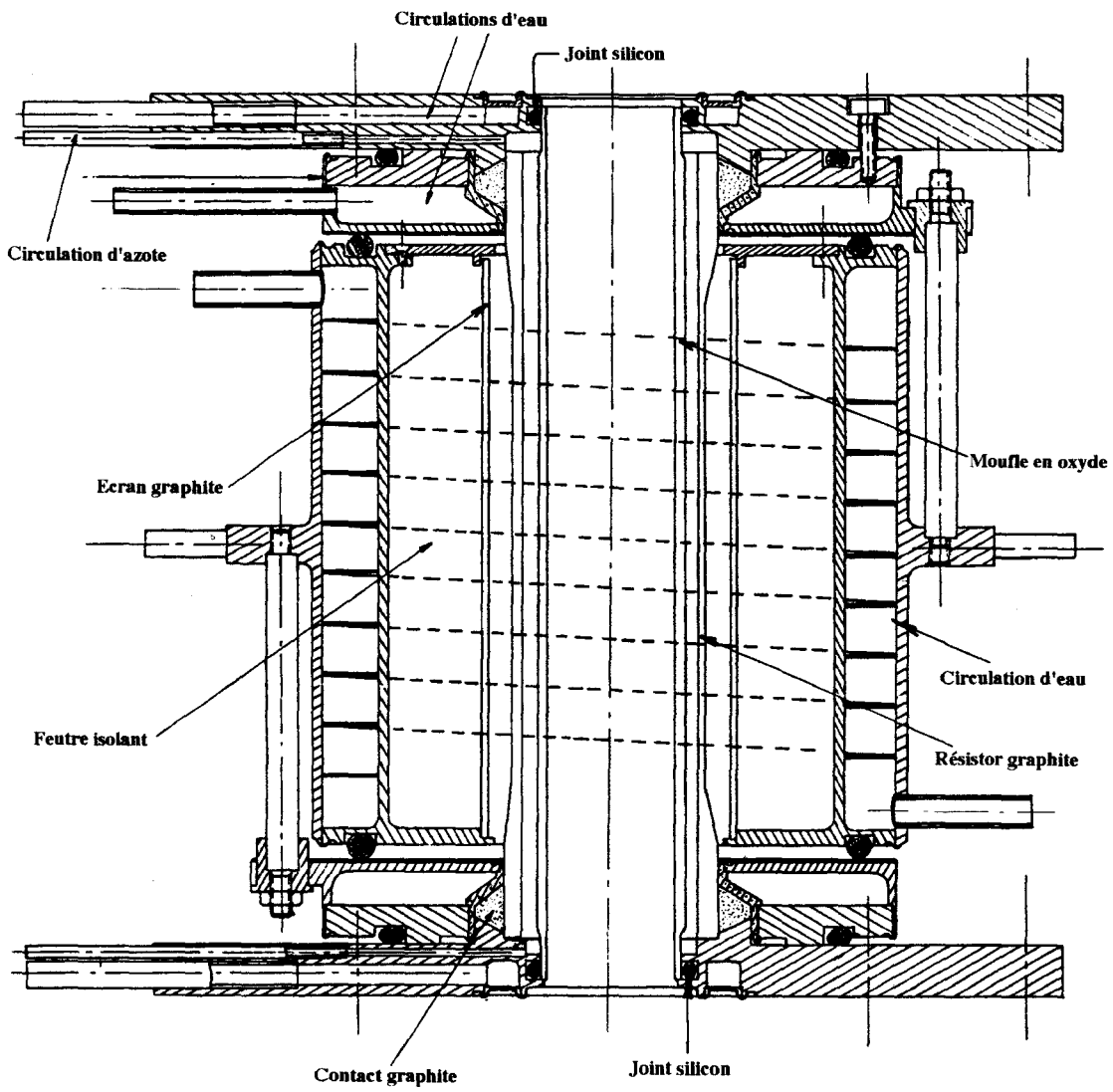


Figure III.5: Dispositif de chauffage.

Le contrôle de température est assuré par un ensemble de régulation et de programmation EUROTHERM piloté par un thermocouple Tungstène 5% Rhénium/Tungstène 26% Rhénium de la société CIME BOCUZE. La soudure chaude du thermocouple est placée à proximité de l'échantillon comme l'indique la figure III.4. En l'absence d'un système d'extensiomètre au niveau de l'échantillon, l'essai ne peut commencer qu'une fois la stabilité thermique du montage atteinte.

II.3.3) Atmosphère du four.

A haute température, la perte de masse de nitrure de silicium s'effectue principalement par évaporation précoce [43] de $\text{SiO}_{(g)}$ et $\text{N}_{2(g)}$. Il est facile de maintenir une surpression d'azote tandis que l'apport d'une surpression de SiO afin de limiter cette évaporation est plus difficile. Ces problèmes ont pu être résolus en entourant l'échantillon d'une bague en nitrure de silicium poreux (fig.III.4) de même composition que celui-ci. Cette bague va s'oxyder plus rapidement que l'échantillon et créera une atmosphère de protection autour de ce dernier.

La mise au point de cette bague s'est effectuée sur les derniers essais de déformation réalisés sur les échantillons de type A à gros grains. La perte de masse est alors passée de 10% à 0,3% pour l'échantillon avec une chute de masse de 20% pour la bague poreuse.

L'analyse de la surface de la bague nous révèle la formation de longs whiskers en carbure de silicium. Ces whiskers (fig.III.6) peuvent être observés à la surface de l'échantillon et se localisent au niveau des ruptures du film vitreux (fissure, éclat en surface d'échantillon,...), ou sur les pièces en graphite du four.

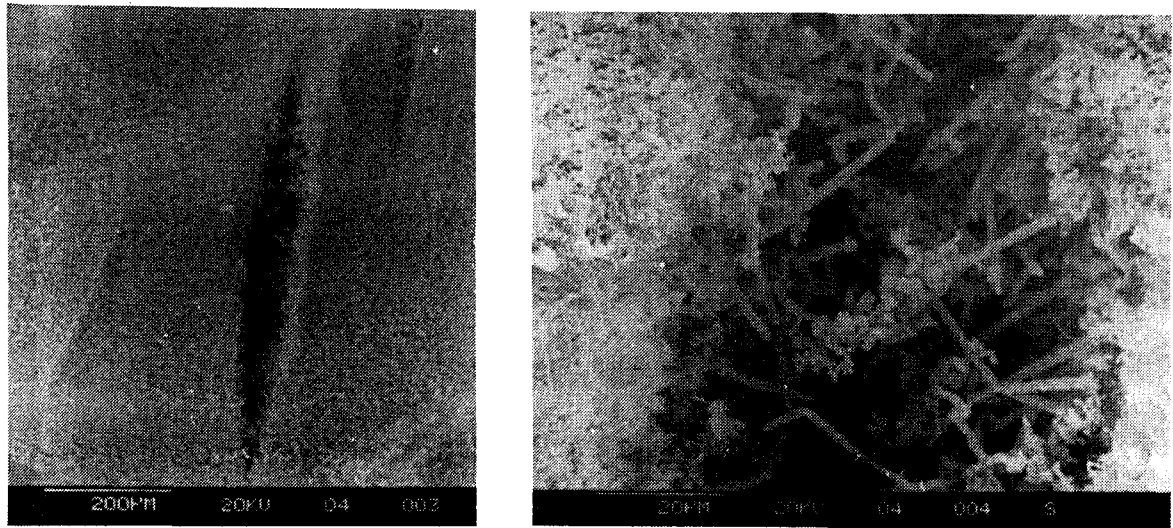


Figure III.6 : Formation de whiskers de SiC dans une fissure.

La formation de whiskers de carbure de silicium a déjà été observée par Mersier et al. [44] lors du frittage naturel du nitrure de silicium en creuset graphite à 1600°C sous azote. Le milieu environnant est important et la présence de monoxyde de carbone augmente la vitesse d'évaporation et favorise l'oxydation active [45].

Travaillant en milieu inerte, la pression d'oxygène est faible et l'oxygène piégé dans le graphite du four va se transformer en monoxyde de carbone suivant la réaction : $2C(s) + O_2(g) \rightarrow 2CO(g)$. L'observation des whiskers au niveau des ruptures de film vitreux indique que la réaction de formation du SiC se produit selon : $SiO(g) + CO(g) \rightarrow SiC + O_2(g)$. Ce résultat est en bon accord avec Hieai et al. [46] pour qui la stabilité du nitrure est plus faible que celle du carbure à haute température. Ces observations confirment donc la nature réductrice de l'atmosphère du four qui va accélérer la perte de poids de l'échantillon. De plus, l'oxydation met en jeu la mobilité des espèces présentes aux joints de grains et peut jouer un rôle important sur les vitesses de déformation.

CHAPITRE IV :

REALISATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.

Un certain nombre d'auteurs se sont intéressés ces dernières années au frittage direct de poudres de nitrure de silicium par compression isostatique à chaud (C.I.C.) avec comme objectif d'éliminer ou de réduire fortement les ajouts afin d'améliorer les propriétés mécaniques à haute température.

Nous nous sommes basés sur leurs travaux afin d'obtenir une microstructure optimisée en vue de la déformation superplastique que nous souhaitons étudier.

I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

H.C. Yeh et al. [47] ont montré qu'il était possible de densifier le nitrure de silicium sans ajout jusqu'à une densité relative de 95% à 1760°C sous une pression de 275 MPa. Ils observent une relation entre le taux de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et la densité finale, et mettent en évidence la présence de dislocations dans les gros grains.

Partant de ces résultats, K. Homma et al. [48] ont étendu les conditions opératoires jusqu'à 2000°C sous 150 MPa. Ces conditions de frittage extrêmes ont permis d'obtenir sans ajout des densités relatives supérieures à 99%. La microstructure des échantillons est équiaxe et plus fine que celle des matériaux habituellement élaborés à l'aide d'ajouts de frittage. Le frittage s'effectue en phase liquide résultant de la silice présente à la surface du nitrure de silicium et se traduit au refroidissement par un film vitreux intergranulaire d'épaisseur nanométrique.

Une étude récente de I. Tanaka et al. [49-50-51] sur des échantillons réalisés sans ajout met en évidence l'importance de la pureté des poudres de départ et montre que quelques ppm d'impuretés suffisent pour rendre la densification facile et pour diminuer les propriétés mécaniques à chaud du matériau. L'allongement des grains ne se fait qu'au dessus du point de fusion

de la phase secondaire où le mécanisme de dissolution-précipitation prend place dans le processus de transformation de phase. Bien que Si_3N_4 et SiO_2 peuvent réagir et donner $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, sa formation semble négligeable dans cette étude car la vitesse de réaction est très lente en l'absence d'ajouts appropriés. Le dernier stade de la densification correspond à un fluage diffusion sous contrainte avec une croissance importante de la taille de grain.

Partant d'une poudre Stark LC12S de grande surface spécifique ($20\text{m}^2/\text{g}$) l'étude réalisée parallèlement à la nôtre par P. Eveno et al. [52] a montré la nécessité d'élever la température de pressage du nitrure de silicium pur jusqu'à 1900°C pour atteindre une densité relative de 98,4%. En dessous de cette température, la densification n'est pas complète et le taux de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ reste faible ($<20\%$). A 1900°C le taux de conversion passe à 90% et donne une structure essentiellement équiaxe de taille moyenne $0,25\ \mu\text{m}$.

Une faible quantité d'ajouts favorise un abaissement considérable des températures de CIC. L'utilisation d'oxyde d'yttrium permet par sa viscosité élevée, de garder de bonnes propriétés mécaniques à chaud [14].

R.R. Wills et al. [53] densifient totalement le nitrure de silicium en présence de 5% d'oxyde d'yttrium à 1725°C et 200 MPa. La microstructure générale est constituée de grains submicroniques équiaxes.

O. Yeheskel et al. [54-55] regardent l'influence de la quantité d'oxyde d'yttrium sur la densification et les propriétés mécaniques du matériau ainsi obtenu. A 1800°C sous une pression de 90 MPa, une faible quantité d'ajouts (0,5%) suffit à faire passer la densité relative de 65% à 85%, celle-ci varie ensuite de façon linéaire avec le pourcentage d'ajouts et plus de 11% d'oxyde d'yttrium sont néanmoins nécessaires pour atteindre la densité théorique. Ces auteurs notent la présence de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pour les faibles quantités d'ajouts et la disparition de cette phase au profit d'autres phases ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$, ...) lorsque le taux d'ajouts augmente.

Le matériau de L. Thémelin [56] obtenu à 1730°C sous une pression de 170 MPa et 0,5% d'oxyde d'yttrium révèle un réseau de grains β -Si₃N₄ allongés et de taille homogène. Le rapport d'aspect des grains se situe entre 9-10 pour une longueur moyenne de l'ordre de 0,2-0,3 μ m. Il est à noter une quantité importante (30%) de phase α -Si₃N₄ résiduelle.

Partant d'une poudre Stark LC12S, F. Castro et al. [57] étudient l'influence de l'ajout d'oxyde d'yttrium sur les mécanismes de densification sous une pression de 150 MPa. Pour le matériau sans ajout, pour une température supérieure à 1700°C, la densification s'accompagne d'un faible taux de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ correspondant à un mécanisme de réarrangement. Vers 1725°C, température correspondant à la fusion de la silice, la quantité de phase amorphe intergranulaire augmente mais il faut atteindre 1950°C pour que la viscosité de celle-ci diminue assez pour permettre d'atteindre la densité théorique. L'ajout de 1% d'oxyde d'yttrium permet d'abaisser la température de pressage à 1750°C et donne un matériau dense avec des traces de Si₂N₂O.

D'autres ajouts tel que l'alumine, l'oxyde de magnésium et le spinelle (MgAl₂O₄) ont été utilisés lors du pressage isostatique à chaud.

N. Inngelström et al. [58] utilisent Al₂O₃, Y₂O₃ et AlN comme ajouts afin de jouer sur la balance en Al, O, et Y. La microstructure générale consiste en de petits grains inférieurs à 1 μ m de largeur de forme plutôt équiaxe et de gros grains allongés de plus de 10 μ m de longueur.

E.M. Knutson-Wedel et al. [9] observent l'influence sur la microstructure et les propriétés mécaniques, de différents types d'oxyde utilisés comme ajouts de frittage. Pour cela, ils utilisent des pourcentages allant de 4 à 6% et 2 à 6% respectivement pour l'alumine et l'oxyde d'yttrium. Ils montrent qu'une faible quantité d'alumine abaisse la température de l'eutectique de la phase vitreuse et augmente d'une façon importante la densification. A 1500°C la densité théorique ne peut être atteinte sans l'ajout d'alumine. La

microstructure est constituée de grains équiaxes avec peu de verre résiduel localisé sous forme de poches et la quantité importante de phase α résiduelle rend le matériau très dur. A 1750°C avec Y_2O_3 , le volume de verre résiduel est important et se trouve réparti en un film intergranulaire émergeant en poches aux noeuds multiples des grains. La microstructure est constituée de longs grains de β - Si_3N_4 . A 1750°C sans Y_2O_3 , peu de verre résiduel peut être détecté ce qui suggère que l'alumine entre dans le réseau de la matrice pour former par substitution un β' -SiAlON. La forme des grains reste en général équiaxe.

D. Sordelet et al. [59] ont étudié l'influence de la pression, de la température et de la durée de pressage sur le matériau final. Pour ces auteurs, l'ajout d'alumine en complément à l'oxyde d'yttrium, ne change pas la cinétique de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ par rapport à un matériau réalisé uniquement avec de l'oxyde d'yttrium comme ajout, mais augmente considérablement la vitesse de densification et donne une microstructure équiaxe.

Pour finir cette étude bibliographique, citons l'apparition récente de renforts, tels que des particules de ZrO_2 [9-60-61] et des plaquettes de SiC [62-63] pour améliorer les propriétés du nitrure de silicium obtenu par compression isostatique à chaud. Le tableau IV.1 résume les principales études réalisées sur la compression isostatique du nitrure de silicium.

Le but de la présente étude est la déformation superplastique du nitrure de silicium obtenu par compression isostatique à chaud. Pour ce faire nous avons cherché à obtenir une structure la plus équiaxe et la plus fine possible, et un volume de phase vitreuse résiduelle faible afin d'éviter la cavitation à haute température mais suffisant pour faciliter le glissement aux joints de grains. Quant à la phase vitreuse, sa viscosité ne doit pas être trop élevée dans le domaine de températures de déformation visé dans cette étude pour donner des vitesses de déformation raisonnables. De cette étude bibliographique, il ressort que l'oxyde d'yttrium peut fournir le volume de

phase vitreuse résiduelle souhaité et l'alumine doit diminuer la température d'eutectique de cette phase et conduire à une structure plus équiaxe. Nous avons donc retenu comme ajouts 0,5%_m d'Y₂O₃ et 0,5%_m d'Al₂O₃ en poids. La température de compression isostatique ne dépend pas uniquement des ajouts utilisés mais également de la finesse et de la pureté des poudres de départ. Le frittage sans ajout semble demander une température supérieure à 1900°C. Avec les ajouts sélectionnés, l'étude effectuée par Casto et al. [57] avec la même poudre de nitrure de silicium montre qu'il doit être possible de densifier ce matériau à 1750°C afin de limiter la croissance de grains.

Matériau Ajout	Gaine	Pression (MPa)	Température (°C)	Ref
sans	Molybdène	275-413	960-1760	[47]
sans	Vycor	150	1800-2000	[48]
sans	Borosilicate	170	1600-1950	[49-50-51]
sans	Tantale	200	1700-1900	[52]
Y ₂ O ₃	Tantale	210	1725	[53]
sans Y ₂ O ₃	Tantale	90-200	->1800	[54-55]
Y ₂ O ₃	Verre	170	1730	[56]
Y ₂ O ₃	Vycor	150	1600-1950	[57]
Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , AlN	Verre	200	1725	[58]
Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂	Verre	200	1550-1750	[9-60]
Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Verre	138-207	1230-1825	[59]
sans, ZrO ₂	Verre	180	1850-1900	[61]
sans, SiC	Borosilicate	180	2050	[62-63]
sans	Silice, Pyrex	100-200	1100-1900	[64]
sans	Silice	100-200	1400-1900	[65]
TiN, VN, AlN, ZrN YN, NbN, TaN HfN, Mg ₃ N ₄	Silice	150	1750-1850	[66]
sans Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Verre	200-250	1750-1950	[67]
sans Y ₂ O ₃	Silice, Vycor, Pyrex	150	1700-1800	[68]
Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Vycor	60-200	1450-1700	[69]
Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃	Niobium, Verre	193	1800-1900	[70]

Tableau IV.1 : Paramètres de compression isostatique à chaud.

II. REALISATION ET CARACTERISATION DES ECHANTILLONS.

La composition des poudres utilisées est résumée dans le tableau IV.2 . Elles sont homogènes et de granulométrie très fine pour la matrice et l'oxyde d'yttrium. La poudre de nitrure de silicium obtenue par nitruration, est principalement composée de phase α (environ 3% de β -Si₃N₄) et sa surface spécifique de 20 m²/g lui confère une grande réactivité lors du frittage.

	Si ₃ N ₄	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Surface spécifique (m ² /g)	19-22	12	6
Taille moyenne des particules	<0,7 μ m	0,3 μ m	0,5 μ m
Taille max des particules	2 μ m		
Forme cristalline	$\frac{\alpha}{\alpha+\beta} > 90\%$		
Composition chimique % en poids			
N	>38		
O	1,9-2,4%		
C	<0,2	0,12	
F	$\approx 0,12$		
Fe	<0,03		0,0005
Al	<0,1		
Ti	<0,02		
Ca	<0,005		0,0004
Na	0,2		0,0013
K			0,0031
Si libre	<0,1		0,0051

Tableau IV.2 : Caractéristiques physico-chimiques des matières premières selon le fabricant.

I I.1) Réalisation.

La première phase de réalisation est effectuée par la société Céramiques Techniques Desmarquest. La poudre de nitrure de silicium est mélangée en jarre à l'aide de billes en nitrure de silicium à 0,5%_m de Y₂O₃ et 0,5%_m d'Al₂O₃ dans de l'alcool. L'élimination des agglomérats s'effectue par un passage au tamis après séchage rotatif de la poudre. Le mélange est consolidé par compression isostatique à froid sous une pression de 150 MPa et chauffé à 1200°C sous azote. Le dégourdi obtenu (65% d_{th}) est ensuite usiné à l'outil diamanté aux dimensions de la gaine. La mise en gaine tantale sous vide très poussé et la Compression Isostatique à Chaud sont effectuées respectivement à l'ONERA Chatillon et l'ONERA Palaiseau. Après densification, la gaine tantale est attaquée chimiquement à l'acide fluorhydrique chaud afin d'extraire le matériau.

En parallèle à cette étude, des échantillons réalisés sans ajout sont étudiés par P. Eveno au Laboratoire de Physique des Matériaux du CNRS de Bellevue Meudon (LPM).

Deux types d'échantillons avec ajouts ont été réalisés pour notre étude. Le matériau de type A utilise le cycle nécessaire à la densification du matériau obtenu sans ajout, par P. Eveno. Le matériau de type B correspond à l'optimisation du cycle de frittage et de la procédure de mise en gaine. Il est à noter que la gaine utilisée pour le matériau B est plus grande afin d'augmenter le volume de matériau fritté et de pouvoir introduire de la poudre de nitrure de bore entre la gaine et le préfritté. Le tableau IV.3 et la figure IV.1 résument les conditions d'obtention de ces échantillons.

	TYPE A	TYPE B
montée en température	500°C/ heure	800°C/heure
température de palier	1900°C	1740°C
pression en palier	200 MPa	174-140 MPa
durée du palier	1 heure	1,5 heure
refroidissement	lent : 80°C/heure	rapide : 880°C/heure
dimension avant C.I.C.	$\phi = 15,8$ mm L = 26 mm	$\phi = 22,8$ mm L = 48 mm
dimension après C.I.C.	$\phi = 13,6$ mm L = 21,4 mm	$\phi = 19,7$ mm L = 42 mm
masse volumique	3,17 g/cm ³ -> $\approx 100\%$ d _{th}	3,18 g/cm ³ -> $\approx 100\%$ d _{th}
Module Elastique	-	309 GPa
Coefficient de Poisson	-	0,27
teneur massique en O ₂ du préfritté	2,4%	2,4%
teneur massique en O ₂ après HIP	1,6%	1,95%
Dureté (Vickers)	15,79 GPa	17,40 GPa
K _{1C}	-	3 MPa \sqrt{m}

Tableau IV.3 : Elaboration et caractéristiques des matériaux réalisés.

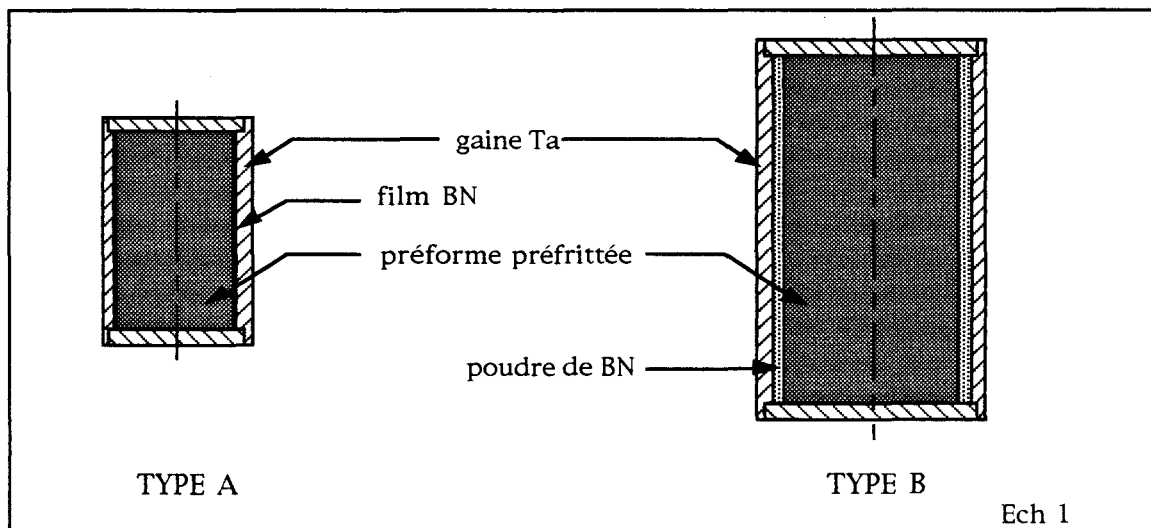


Figure IV.1 : Différentes gaines utilisées

I I.2) Caractérisation.

II.2.1) Matériau de type A.

Le nitrure de silicium ayant adhéré à la gaine tantale lors d'essais préliminaires, le préfritté est revêtu avant sa mise en gaine d'un film de nitrure de bore à l'aide un aérosol commercial. Le cycle de température utilisé correspond à celui nécessaire à la densification du matériau sans ajout réalisé par l'équipe de P. Eveno [52]. Après compression isostatique à chaud, le matériau obtenu présente de nombreuses fissures traversant l'échantillon, développées probablement en raison du désaccord dilatométrique entre le matériau et la gaine.

Le matériau de type A présente des grains aciculaires de taille moyenne $1,2\mu\text{m}$ dans leur largeur qui sont préjudiciables à la déformation superplastique de par leur forme et leur taille. Il contraste fortement du matériau sans ajout composé de grains équiaxes de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ de taille moyenne $0,25\mu\text{m}$. Ce résultat montre qu'une faible quantité d'ajouts suffit à accélérer considérablement la densification et donner une microstructure totalement différente comparativement à celle d'un matériau pur fritté dans les mêmes conditions.

La densité théorique est atteinte (annexe I) et les observations en microscopie électronique en transmission (MET) ne montrent pas de porosité résiduelle visible.

L'observation en microscopie électronique en balayage (MEB) d'un échantillon attaqué à la soude fondue (fig. IV.2, photos a et b) montre l'aspect allongé des grains et donne une taille moyenne de $1,2\mu\text{m}$ dans le sens de la largeur avec un rapport d'aspect de 3. Lors de la préparation des surfaces, il semble que la population de petits grains a tendance à quitter la surface de l'échantillon et l'observation en microscopie électronique en transmission rend mieux compte de l'hétérogénéité de la microstructure.

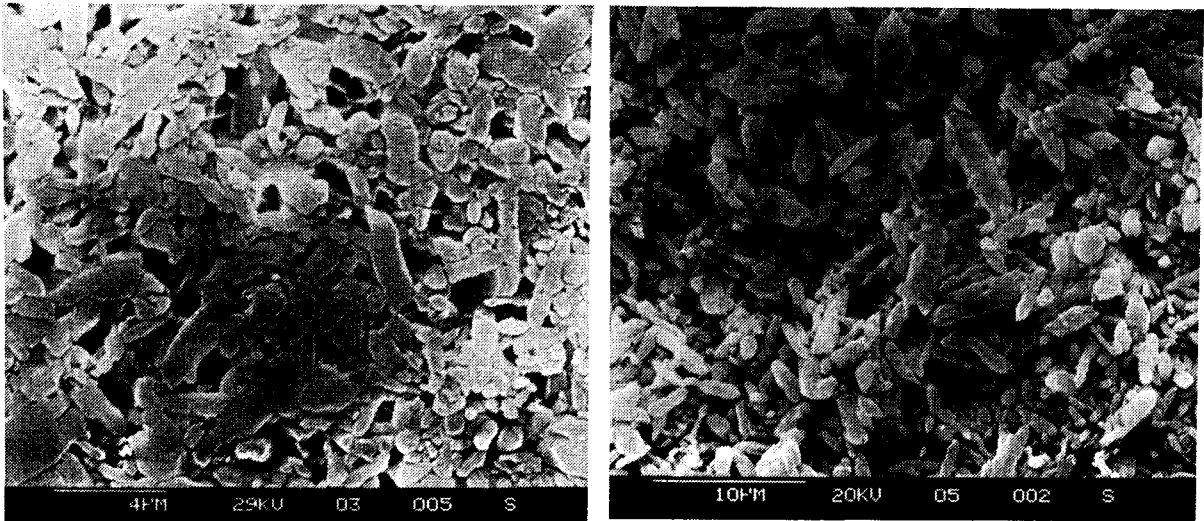
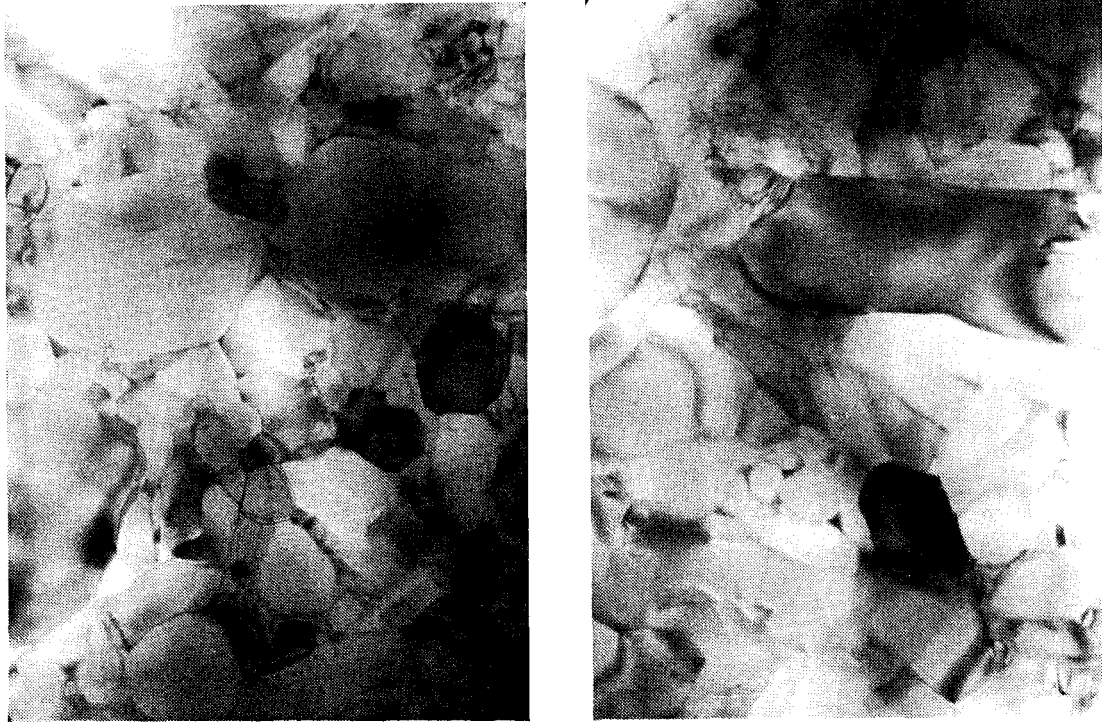


Figure IV.2 : Surface attaquée (a) et surattaquée (b) du nitrure de silicium fritté à 1900°C, 200 MPa (MEB).

La figure IV.3 montre l'existence d'amas de petits grains équiaxes de taille comprise entre 0,1 et 0,5 μm , ce qui ramène la taille moyenne des grains à environ 0,8 μm . C'est au niveau des petits grains que la phase vitreuse résiduelle est facilement détectable sous forme de poches (fig. IV.4) se situant principalement aux noeuds triples des grains. On peut trouver dans ces poches vitreuses de petits nodules sphériques de composition semblable à celle du nitrure de silicium et de taille inférieure à 50nm (fig. IV.4). La microanalyse par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X montre que la phase vitreuse contient du silicium, de l'oxygène, de l'azote, de l'aluminium et de l'yttrium. L'analyse quantitative de cette phase vitreuse est rendue difficile par la proximité et la superposition de grains de nitrure de silicium.



1 μ m

Figure IV.3 : Vue générale (a) gros grains perpendiculaire au plan d'observation, (b) longs grains dans le plan d'observation (MET).



500 nm

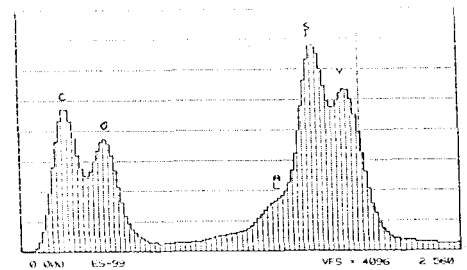


Figure IV.4 : Poches vitreuses (V) aux noeuds triples et nodule (N) (MET).

Pour le frittage effectué à 1900°C, contrairement au matériau sans ajout, la conversion $\alpha \rightarrow \beta$ est complète. La phase cristalline $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est facilement identifiable (fig. IV.5) par ses fautes traversant le grain dans le sens de sa longueur ou perpendiculairement à cette direction [71]. La présence d'oxynitride de silicium $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ dans les matériaux avec et sans ajouts, dénonce la forte teneur en oxygène de la poudre initiale de nitrure de silicium (2,7% en poids*). Cet oxygène se trouve sous forme d'un film (1nm) de SiO_2 à la surface du grain ou en volume [72], son taux augmente souvent avec la finesse de la poudre de départ. Il est également responsable de la formation de la phase vitreuse. La phase $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ est souvent mise en évidence lors du C.I.C. [9-57-61], O. Yeheskel et al. [55] ainsi que N. Ingelström et al. [58] mettent en évidence $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ pour les faibles ajouts et les fortes teneurs en oxygène, celle-ci disparaît au profit d'autres phases lorsque la quantité d'ajouts augmente.

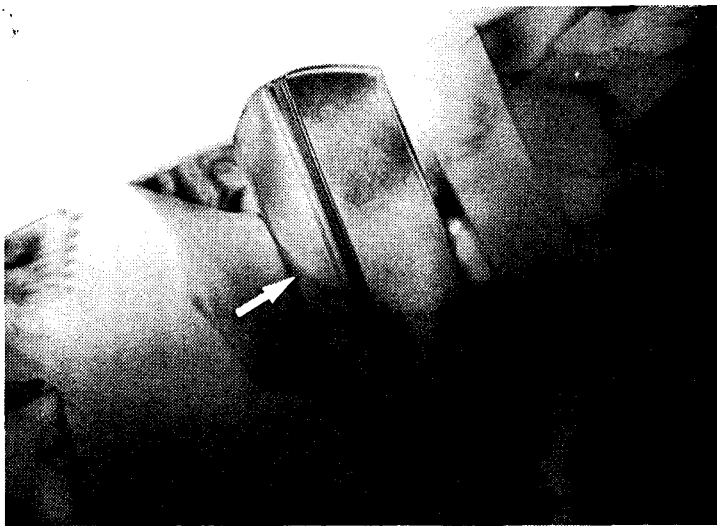
La présence de dislocations (fig. IV.6) dans les gros grains met en évidence une déformation plastique de ceux-ci au cours du frittage ou du refroidissement, afin de relaxer les concentrations de contrainte dues à la pression de frittage élevée (200 MPa).

I. Iturriza et al. [73] ont observé deux mécanismes de relaxation des dislocations après un traitement post-CIC :

- . la pénétration d'un grain voisin qui annihile les défauts générés durant la déformation par la migration du joint de grain.

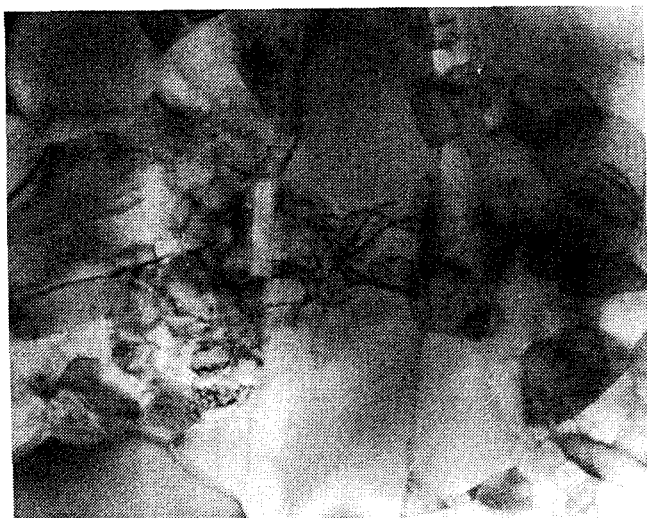
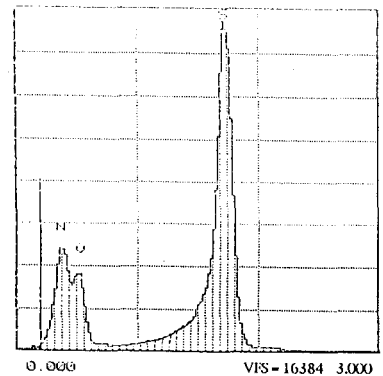
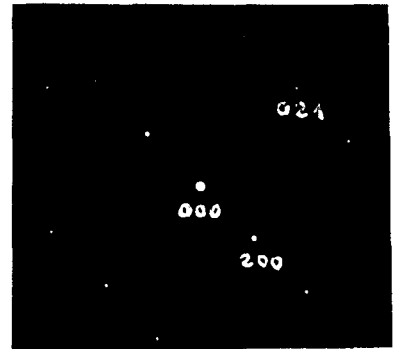
- . la fragmentation des grains par réarrangement des dislocations en configuration de moindre énergie, pour former des sous-joints de faible désorientation, Ce type de relaxation est souvent rencontré dans les gros grains de notre échantillon (fig. IV.7).

* voir annexe : 1.



500 nm

Figure IV.5 : Grain fauté de Si_2N_2O .



1 μm

Figure IV.6 : Dislocations dans un long grain.



Figure IV.7 : Sous-joints de faible désorientation.

II.2.2) Matériau de type B.

Défini à la suite de l'étude bibliographique, le cycle de frittage réalisé pour ce matériau doit limiter la croissance de grain et donner une microstructure plus homogène et plus apte à la déformation superplastique.

Des revêtements en nitrure de bore sont souvent employés pour le frittage du nitrure de silicium, ces études ne montrent pas de réaction entre la matrice et celui-ci. L'épaisseur du film de BN utilisé pour la fabrication du matériau de type A était trop faible pour accommoder les contraintes parasites entre le préfritté et la gaine. De la poudre de BN est cette fois introduite et tassée comme le montre la figure IV.1 entre le préfritté et la gaine pour donner une épaisseur de 1 mm.

La figure IV.8 montre après CIC la matrice en nitrure de silicium qui ne présente plus de fissure et dont la densité relative atteint 100%.

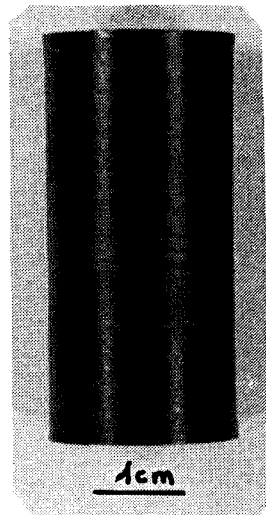


Figure IV.8: Echantillon après CIC.

Une première observation en microscopie électronique à balayage, (fig. IV.9) montre des grains équiaxes de taille généralement inférieure au micromètre. L'analyse par diffraction des rayons X révèle toujours la présence d'oxynitride de silicium $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ et de la phase α résiduelle ($\approx 10\%$). Cette phase α plus dure que la phase β entraîne une augmentation de la dureté du matériau et la microstructure plus fine et équiaxe donne une faible ténacité (tableau IV.3).

L'observation en microscopie électronique en transmission (fig. IV.10) confirme cette structure plus fine de taille de grain moyenne de $0,5 \mu\text{m}$ et montre un matériau plus homogène que le matériau de type A. La phase vitreuse de composition similaire au matériau précédent est mise en évidence par la présence des poches aux noeuds triples ou aux joints de grains (fig. IV.11). Les grains sont généralement dénués de dislocations. La porosité dans ce matériau est inexistante ce qui confirme que la densité théorique est atteinte (annexe I).

Certains grains semblent montrer une densité importante de très petits défauts (fig. IV.12). En examinant de plus près les contrastes, ces défauts correspondent à des boucles de dislocations. Ces boucles ont déjà été observées récemment dans des grains de $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ préparés par dépôt chimique en phase vapeur à partir de SiCl_4 et NH_3 entre 1450° et 1500°C et dans les grains résiduels de phase α après frittage [74]. Wang et al. [75] ont observé et étudié ces boucles dans un nitrure de silicium dense, obtenu par pressage uniaxial à chaud et refroidi rapidement. Ils montrent qu'elles résultent de la condensation de lacunes se trouvant en sursaturation lors du refroidissement rapide ($1450^\circ/\text{heure}$). Il semblerait que celles-ci se trouvent dans les grains de phase α . Les grains contenant les boucles sont en général plus grands que la moyenne et de forme irrégulière.

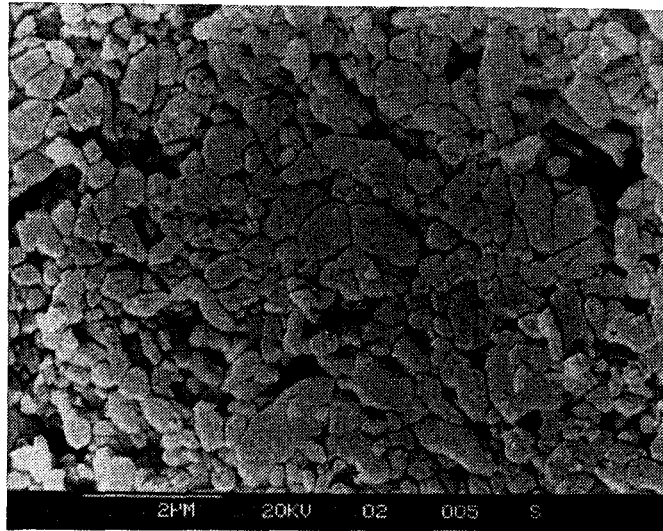
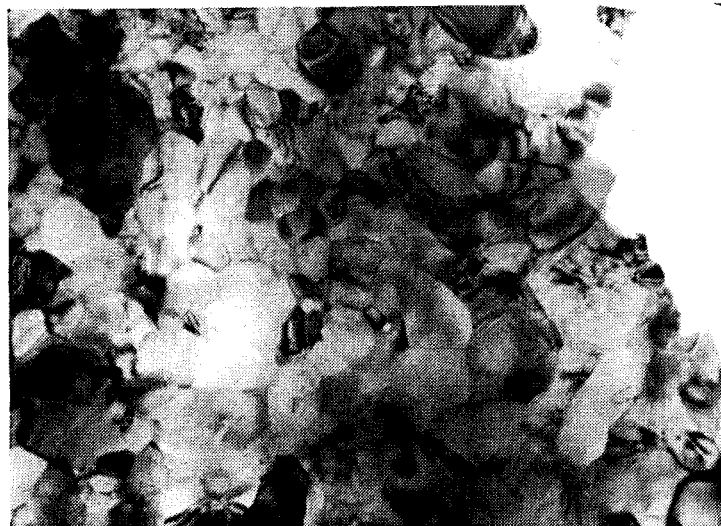
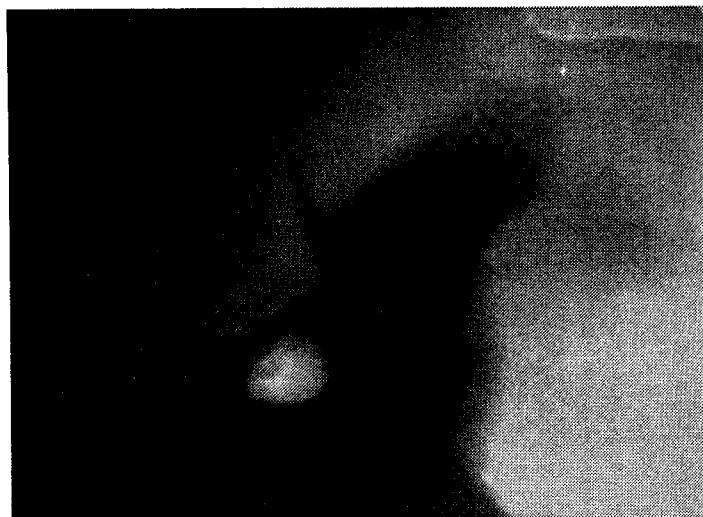


Figure IV.9 : Surface attaquée à la soude fondue (MEB).



1 μ m

Figure IV.10 : Microstructure générale (MET).



200 nm

Figure IV.11 : Poches vitreuses.



1 μm

Figure IV.12 : Boucles de dislocations.

III. REPARTITION DE LA PHASE SECONDAIRE.

La compression isostatique à chaud, nous a permis d'atteindre une densification complète du matériau sans introduire un volume important de phase secondaire, ceci afin d'éviter la cavitation à haute température. Il nous reste à vérifier que le volume de phase secondaire est suffisant pour mouiller tous les grains et de regarder la répartition possible de cette phase au sein du matériau. Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce chapitre au matériau de type B densifié à basse température et présentant la microstructure la plus apte à la déformation superplastique.

III.1) Fraction volumique de phase secondaire F_S .

Dans l'hypothèse que le matériau est uniquement constituée de Si_3N_4 , Al_2O_3 , Y_2O_3 et SiO_2 :

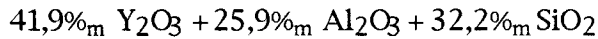
matériau avec ajouts $\rightarrow 99\%_m (\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2) + 0,5\%_m \text{Y}_2\text{O}_3 + 0,5\%_m \text{Al}_2\text{O}_3$

La mesure d'oxygène effectuée après densification sur le matériau de type B ($1,95\%_m$) permet de calculer le pourcentage massique des différents constituants (annexe I) et d'estimer la fraction volumique F_S de phase secondaire introduite dans le matériau :

$$\text{matériau de type B} \left\{ \begin{array}{l} \%_m \text{ SiO}_2 = 3,02 \\ \%_m \text{ Y}_2\text{O}_3 = 0,5 \\ \%_m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 0,5 \\ \%_m \text{ Si}_3\text{N}_4 = 95,98 \end{array} \right\} \text{ phase secondaire } \Rightarrow F_S = 5,1\%_v$$

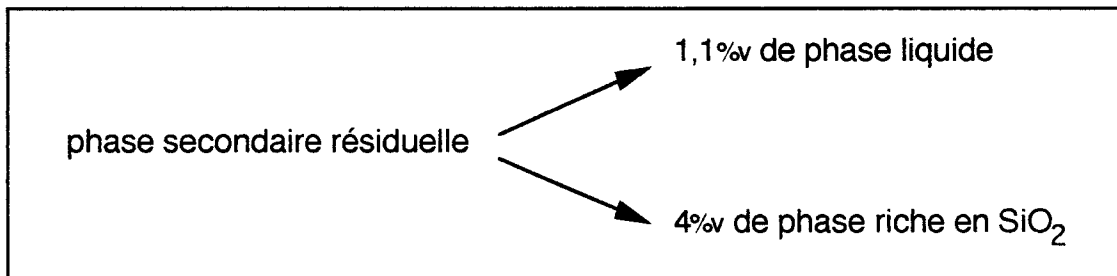
III.2) Fraction volumique de phase liquide formée à l'eutectique F_1 et répartition de la phase secondaire.

Composition eutectique du système $\text{SiO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1345°C) :



Dans l'hypothèse où l'oxyde d'yttrium est totalement dissous dans la phase liquide, la composition de la phase vitreuse à l'eutectique, rapportée à la masse totale de l'échantillon, permet d'estimer la fraction volumique de phase liquide F_1 formée dans l'échantillon à cette température :

$$\Rightarrow \begin{cases} \%_m \text{Y}_2\text{O}_3 = 0,5 \\ \%_m \text{Al}_2\text{O}_3 = 0,3 \\ \%_m \text{SiO}_2 = 0,38 \end{cases} \text{ phase liquide} \Rightarrow F_1 = 1,1\%_v$$



Avec les hypothèses utilisées, nous voyons que la phase secondaire va produire 1,1%_v de phase liquide à l'eutectique. Il est à noter que cette fraction volumique est calculée pour une température de 1345°C et que le volume de phase liquide doit être plus important aux températures élevées rencontrées dans notre étude. Lors de la densification, l'excédant d'alumine va entrer dans le réseau cristallin du nitrure de silicium pour former un SiAlON tandis que la silice va participer à la formation de $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Il nous reste à vérifier que le volume de phase liquide formé à l'eutectique est suffisant pour

mouiller tous les joints de grains afin de faciliter le glissement aux joints de grains lors des essais de déformation.

Partant de la forme d'équilibre d'un grain calculée pour une microstructure équiaxe obtenue après frittage (fig. IV.13), la fraction volumique minimum F_m de phase liquide permettant de mouiller la totalité des joints de grains est égale à :

$$F_m = \frac{\text{surface}}{\text{volume}} \frac{h_o}{2} = \frac{20,65}{7,66} \frac{r^2}{r^3} \frac{h_o}{2} \approx 2,7 \frac{h_o}{d}$$

avec d le diamètre de grains et h_o l'épaisseur du film intergranulaire.

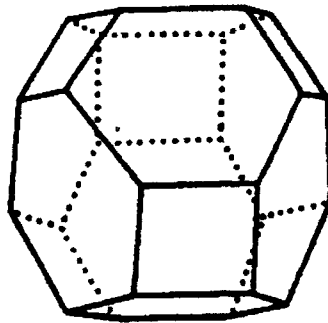


Figure IV.13 : Forme de grains après frittage.

Pour une épaisseur h_o égale à 1,2 nm, correspondant à une épaisseur de film intergranulaire couramment rencontrée avec ce type d'ajouts, et une taille de grain de 500 nm (matériau de type B), la fraction volumique minimum F_m de phase liquide nécessaire afin de mouiller tous les joints de grains est de 0,65%. Comparée à la fraction volumique de phase liquide formée à la température d'eutectique (1,1%), nous voyons que la faible quantité d'ajouts utilisée est suffisante pour mouiller tous les joints de grains dès la température de formation de cette phase liquide. Ce résultat peut s'appliquer au matériau de type A fritté à plus haute température du fait de sa taille de grains plus élevée.

IV. CONCLUSION.

La technique de Compression Isostatique à Chaud en gaine tantale a permis d'obtenir le matériau espéré en début de programme pour l'étude du comportement superplastique du nitrure de silicium comportant peu de phase vitreuse. En abaissant la température de densification et en augmentant la vitesse de refroidissement, nous sommes passés d'une microstructure hétérogène composée en partie de gros grains allongés à une microstructure équiaxe, homogène et submicronique plus apte à la déformation.

CHAPITRE V :

ETUDE MECANIQUE EN COMPRESSION.

Après avoir exposé dans un premier temps la méthode d'exploitation des essais de déformation en vue de la détermination d'une loi phénoménologique d'écoulement, nous présentons dans ce chapitre les résultats obtenus pour les échantillons de type A et B.

I. TRACE DES COURBES CONTRAINTE-DEFORMATION A VITESSE DE TRAVERSE IMPOSEE CONSTANTE (V.T.C.).

Après une durée d'environ 1 heure pour atteindre l'équilibre thermique du montage, la température étant stabilisée, la traverse descend à vitesse constante $v = \frac{dz}{dt}$ (z représente la position de la traverse).

Le déplacement Δz de celle-ci s'accompagne d'une force F au niveau de l'échantillon et l'interaction échantillon/machine (fig V.1) peut se résumer par : $\Delta z = \Delta z_e + \Delta l_e + \Delta l$ (CV-1)

- Avec :
- . Δz_e : la variation de longueur élastique du montage de compression,
 - . Δl_e : la variation de longueur élastique de l'échantillon,

$$\Delta l_e = \frac{F l_0}{E S_0}$$
 (E : module d'Young, l_0 et S_0 : longueur et surface initiales d'échantillon),
 - . Δl : la variation de longueur plastique de l'échantillon.

Des essais sans échantillon sont effectués à différentes vitesses de traverse et différentes températures pour la détermination de Δz_e . Dans le domaine de force (0-300 daN) et de température de l'étude (1600-1750°C), la rigidité du montage reste constante et peut être décrite par la courbe $\Delta z_e = f(F)$ (fig. V.2). Il est maintenant possible de remonter à la variation de longueur plastique de l'échantillon : $\Delta l = \Delta z - (\Delta z_e + \Delta l_e)$.

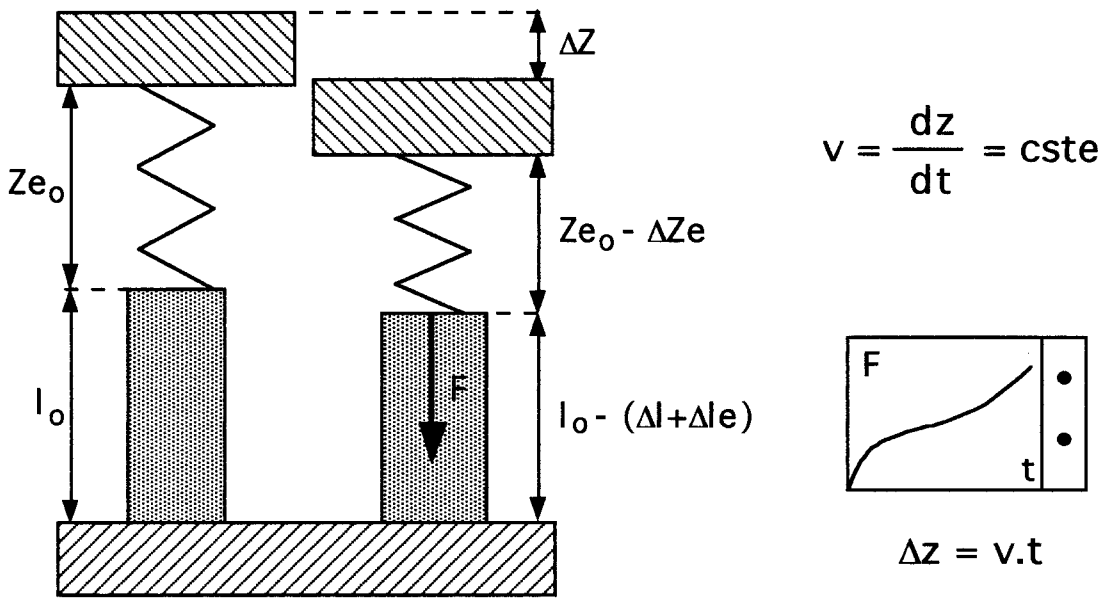


Figure V.1 : Essai à vitesse de traverse constante.

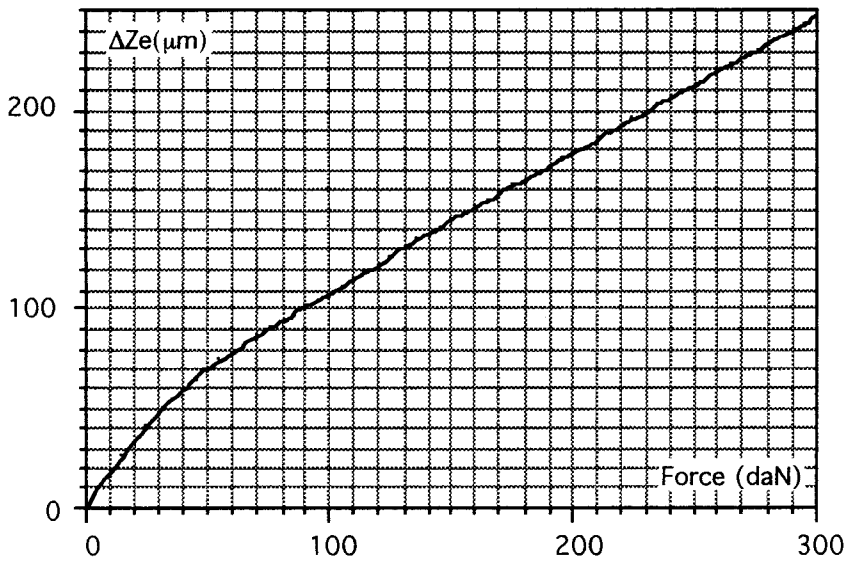


Figure V.2 : Rigidité du montage.

Au démarrage d'un essai de déformation, la charge augmentant de façon importante, la part de déformation due à l'échantillon est faible en comparaison de celle due au montage. La détermination du module d'Young à

partir de la pente à l'origine est rendue difficile et sans une mesure directe de la déformation au niveau de l'échantillon, sa détermination est imprécise. La déformation plastique mesurée sur l'échantillon en fin d'essai est en assez bon accord avec celle enregistrée et corrigée de Δz_e au cours de la déformation.

a) Déformation vraie.

Partant d'une longueur initiale l_0 , la déformation plastique vraie est calculée à partir de la variation de longueur plastique Δl de l'échantillon (négative en compression) par la relation :

$$\varepsilon = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln \left(\frac{l}{l_0} \right) = \ln \left(\frac{l_0 + \Delta l}{l_0} \right) = \ln(1 + \varepsilon_0) \quad (\text{CV-2})$$

où ε_0 est la déformation nominale.

b) Contrainte vraie.

La section de l'échantillon augmente au cours de la déformation et dans l'hypothèse où le volume de l'échantillon reste constant et la forme de celui-ci demeure parallélépipédique, elle s'exprime en fonction de la section initiale S_0 et de la déformation nominale ε_0 par la relation suivante :

$$S = S_0 \frac{l_0}{l} = S_0 \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} = \frac{S_0}{1 + \varepsilon_0}$$

$$\text{soit } \sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon_0) = \sigma_0 (1 + \varepsilon_0) = \sigma_0 \exp \varepsilon \quad (\text{CV-3})$$

où σ_0 est la contrainte nominale.

c) Vitesse de déformation vraie.

Lorsque la force appliquée à l'échantillon reste constante, ceci revient à dire que la déformation élastique du montage ne varie pas au cours du temps :

$$\dot{\varepsilon} = \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{v}{l} = \frac{v}{l_0} \frac{l_0}{l_0 + \Delta l} = \frac{v}{l_0 (1 + \varepsilon_0)} = \frac{\dot{\varepsilon}_0}{1 + \varepsilon_0} = \dot{\varepsilon}_0 \exp(-\varepsilon) \quad (\text{CV-4})$$

où $\dot{\varepsilon}_0$ est la vitesse de déformation nominale.

Les déformations ε_0 et ε étant négatives, la vitesse de déformation vraie augmente régulièrement au cours du temps.

En tenant compte de l'évolution de la charge au cours de l'essai, la variation de la vitesse de déformation est fonction cette fois ci de la déformation du montage. Une forte variation de la charge au cours de l'essai (par exemple un fort durcissement $\theta = \left(\frac{d\sigma}{d\varepsilon}\right)$) peut entraîner une diminution sensible de la vitesse de déformation de l'échantillon

II. DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE TYPE A.

Ce matériau de structure assez hétérogène est composé de gros grains allongés et d'amas de petits grains plus équiaxes. Les essais ont été principalement effectués à vitesse de traverse constante de 1600 à 1750°C sur des éprouvettes parallélépipédiques de dimensions 2x2x4 mm³. La taille des éprouvettes était limitée par la présence des fissures dans le matériau fritté. Il est à noter la mise au point d'une protection des échantillons (bague poreuse §III.II.3.3) afin de limiter l'évaporation précoce de certaines espèces chimiques aux températures élevées rencontrées dans cette étude, mais que seuls les derniers essais ont pu profiter de celle-ci.

II.1) Essais de déformation.

Dans les essais à vitesse de traverse imposée constante, les courbes contrainte-déformation présentent pour certaines vitesses de déformation et températures un "crochet de compression" constitué d'une contrainte d'écoulement maximum suivie d'une décroissance prononcée de celle-ci sur 10-15% de déformation. Au delà de cette limite, la contrainte peut croître de nouveau allant même jusqu'à dépasser dans certains cas le premier maximum.

La figure V.3 montre trois essais réalisés à 1µm/min, à la plus faible température expérimentale (1600°C). Les observations microstructurales effectuées sur ce type d'échantillon (Chapitre VI), montreront que la déformation ne s'effectue pas à volume constant, ceci explique l'utilisation de la contrainte nominale σ_0 à la place de la contrainte vraie σ . Les essais (a) et (b) effectués sur le brut de frittage montrent une bonne reproductibilité de l'expérience. L'essai (c) met en évidence l'influence de la géométrie de l'éprouvette. Effectué sur un échantillon de longueur plus petite et de même section que les échantillons précédents, la vitesse de déformation initiale de cet essai se trouve ainsi augmentée ce qui entraîne une contrainte

d'écoulement plus élevée. En revanche, le recuit subi par cet échantillon ne semble pas influencer la déformation.

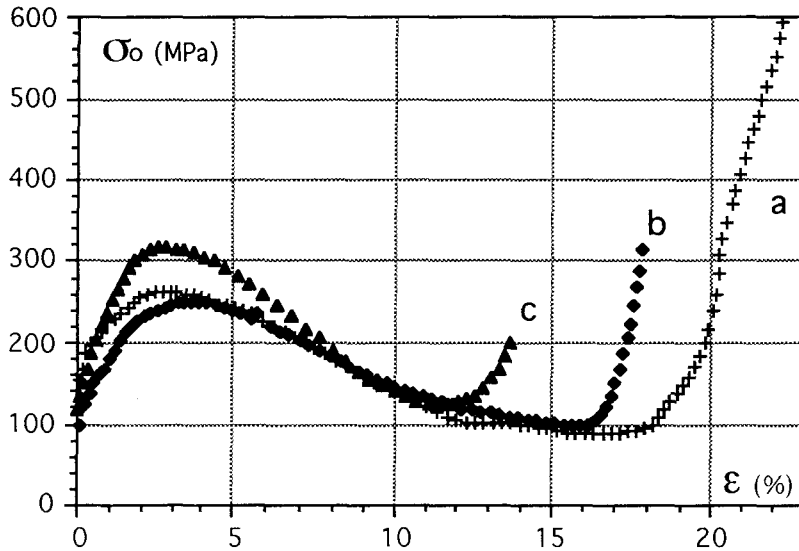


Figure V.3 : Déformation à $1\mu\text{m}/\text{min}$ et 1600°C .

- (a) $l_0 = 4,169 \text{ mm}$, $\dot{\epsilon}_0 = 4 \cdot 10^{-6}/\text{s}$; (b) $l_0 = 4,226 \text{ mm}$, $\dot{\epsilon}_0 = 3,94 \cdot 10^{-6}/\text{s}$.
 (c) échantillon recuit à 1600°C pendant 15h $l_0 = 3,588 \text{ mm}$, $\dot{\epsilon}_0 = 4,65 \cdot 10^{-6}/\text{s}$.

L'ensemble des courbes des figures V.4 et V.5 suggère une transition fragile-ductile dans le comportement du matériau. A vitesse de déformation élevée ou à basse température, le "crochet de compression" est caractéristique d'un comportement fragile malgré une remontée de la contrainte en fin d'essai. A mesure que la vitesse de déformation diminue ou que la température augmente, l'amplitude du "crochet de compression" décroît. A 1750°C , la disparition du "crochet de compression" au profit d'un pseudo-palier de contrainte permet d'envisager un comportement plus ductile du matériau au delà de cette température.

Pour ce type de matériau, la déformation peut principalement être expliquée par les observations à l'échelle macroscopique. Nous allons

montrer que du fait d'un fort endommagement, celle-ci est essentiellement fragile, et produite par une non accommodation de la déformation aux joints de grains.

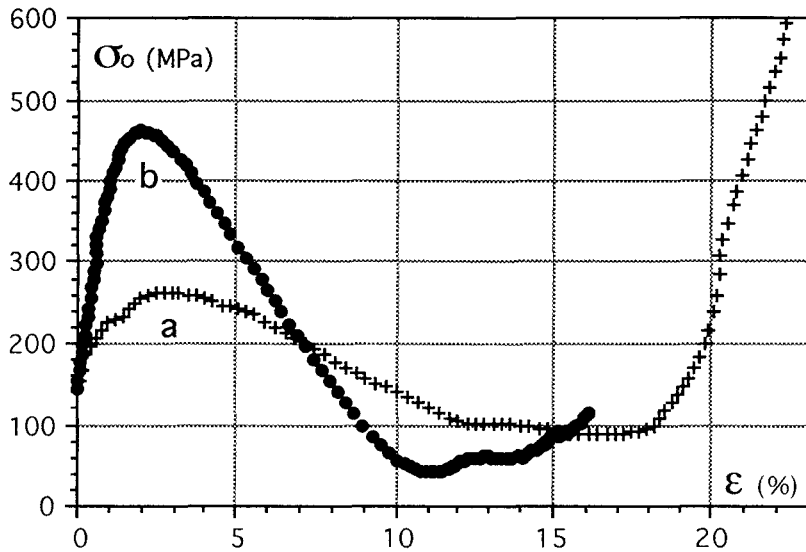


Figure V.4 : Influence de la vitesse de déformation à 1600°C
(a) $\dot{\epsilon}_0 = 4.10^{-6}/s$, (b) $\dot{\epsilon}_0 = 2.10^{-5}/s$.

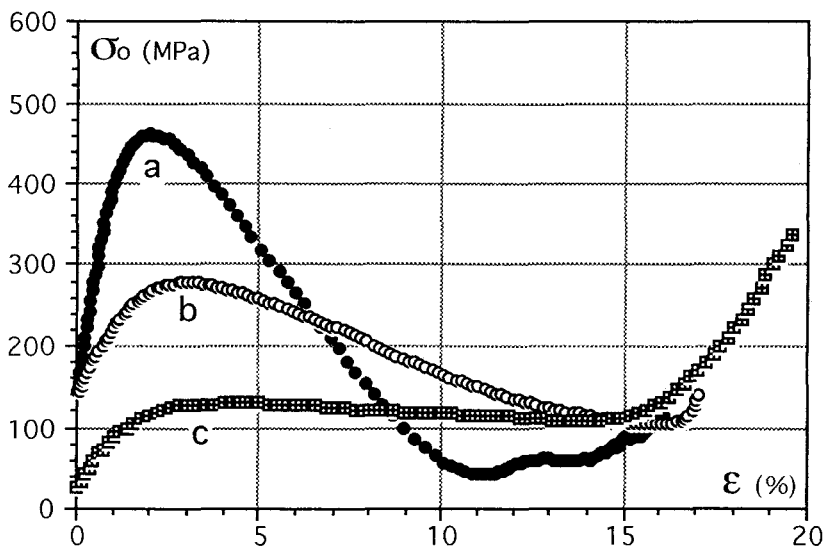


Figure V.5 : Influence de la température $\dot{\epsilon}_0 = 2.10^{-5}/s$;
(a) 1600°C, (b) 1650°C, (c) 1750°C.

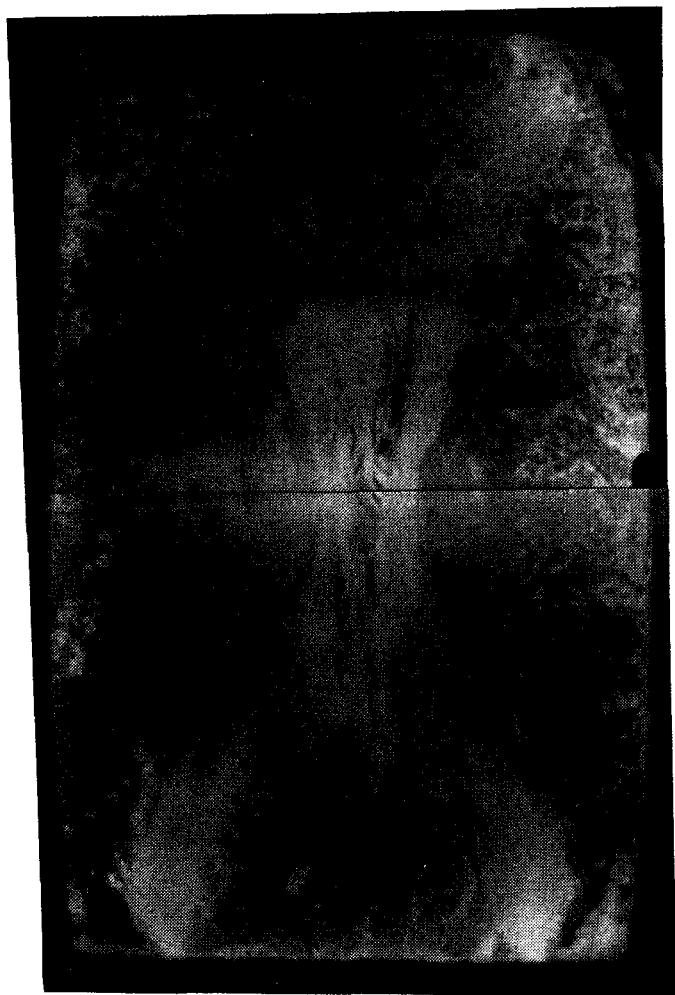
II.2) Caractérisation de l'endommagement.

Comme nous le montre la micrographie de la figure V.6 l'apparition de croix, à la surface des échantillons déformés, faisant un angle moyen de 32° par rapport à l'axe de compression suggère que la rupture fragile de l'échantillon résulte d'une déformation très hétérogène localisée sur les plans de cisaillement. Les fissures présentes à la surface de l'échantillon, se propagent toujours parallèlement à l'axe de compression et se localisent principalement au centre, au niveau des croix et près des bords en traction de l'échantillon.

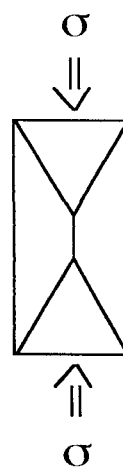
En compression, la friction entre l'échantillon et les pastilles de SiC introduit un champs de contrainte hétérogène dans l'échantillon. Pour un échantillon "fragile", cela conduit à des plans de cisaillement principaux dont l'angle par rapport à l'axe de compression est fonction du coefficient de friction et de la géométrie de l'éprouvette [76].

L'examen minutieux des micrographies des échantillons à différents stades de la déformation permet de rendre compte de l'allure de la courbe de déformation schématisée présentée sur la figure V.7.

L'observation au microscope électronique en transmission présentée sur la figure V.8 nous montre une décohésion des gros grains au début du "crochet de compression" tandis que les zones à petits grains qui restent denses semblent mieux accommoder la déformation. La décohésion des joints de grains ne permettant pas de relaxer assez rapidement l'énergie élastique emmagasinée par l'échantillon, celle-ci ne cesse d'augmenter. Arrivée à une valeur critique correspondant au début du "crochet de compression", au point (a) de la figure V.7, la propagation et la coalescence de fissures s'effectuent alors surtout dans les plans de cisaillement principaux fig. V.9. Ce type de comportement a déjà été observé lors de la déformation en compression du béton [77], du dioxyde d'uranium [78] et du spinelle [79].

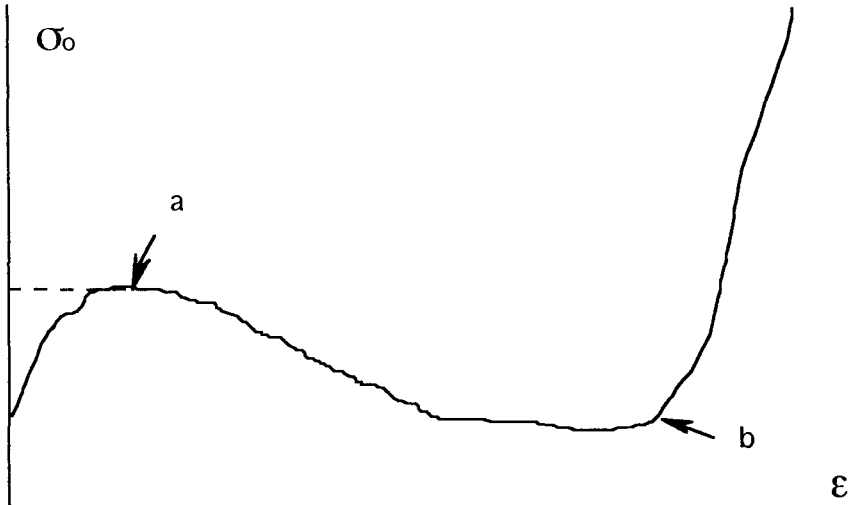


1 mm



Plans de cisaillement maximum.

Figure V.6 : Echantillon recuit à 1600°C pendant 15h, $l_0 = 3,588$ mm,
 $\dot{\epsilon}_0 = 4,65 \cdot 10^{-6}/s$; $\epsilon = 14\%$; 1600°C (courbe c fig. V.3).



- a : endommagement plus rapide dans les plans de cisaillement principaux.
- b : blocage des "poinçons" supérieur et inférieur.

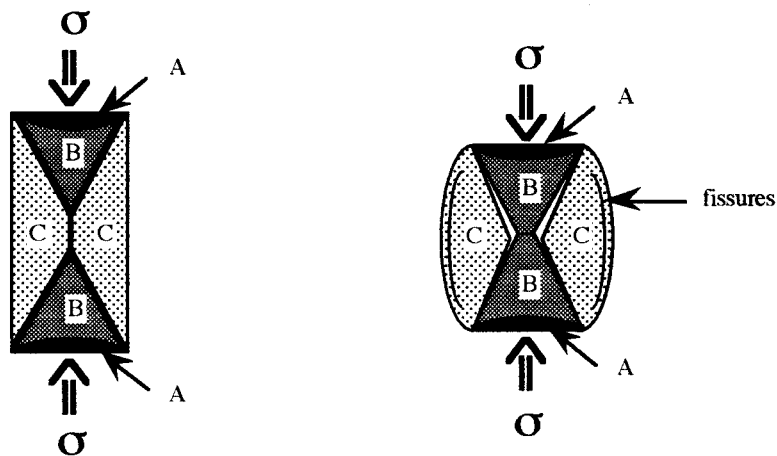
Figure V.7 : Courbe type de déformation.



1 μm

Figure V.8 : Observation au microscope électronique en transmission d'un échantillon déformé de 3% à 1600°C avec une vitesse initiale $\dot{\epsilon}_0 = 4.10^{-6}/s$.

Après un endommagement important du matériau, les joints de grains étant pratiquement tous ouverts, les grains et la porosité forment en compression une structure cellulaire ne pouvant plus se déformer. Les poinçons inférieurs et supérieurs présentés sur le graphe b de la figure V.9 arrivent cependant à supporter la charge qui ne cesse d'augmenter (point b de la figure V.7). Si cette remontée en charge est poussée assez loin, la décohésion entre les poinçons (B) et les parties (C) s'effectue comme le montrent les figures V.9b et V.10. Il est à noter sur le schéma la présence des zones (A) qui correspondent à des zones de faible endommagement créées par la non déformation de l'échantillon au niveau de ses têtes du fait des forces de friction.



a) Plans de cisaillement maximum.

b) Endommagement principal de l'échantillon.

Figure V.9 : Hétérogénéité de déformation dans l'échantillon.
(coupe centrale de l'échantillon).

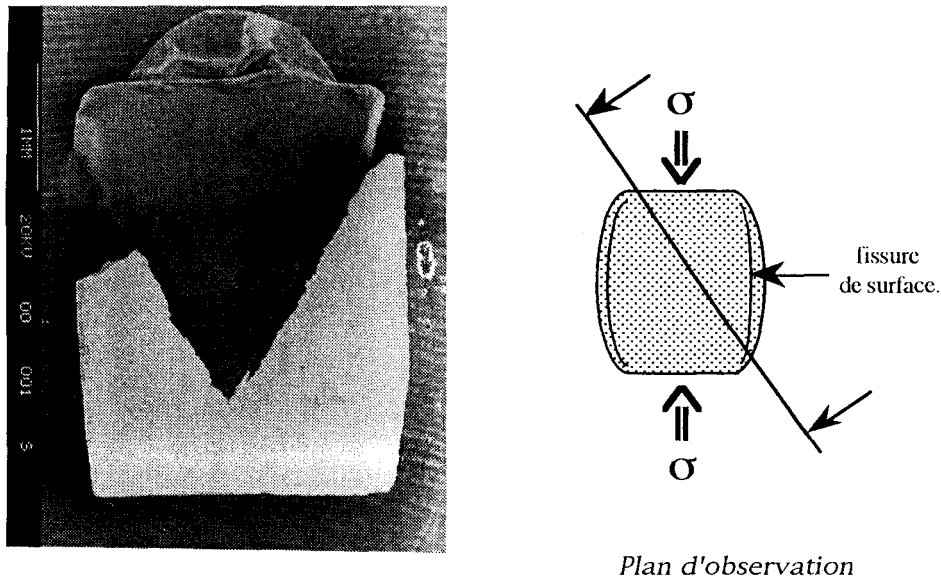


Figure V.10 : Observation au microscope électronique à balayage de l'endommagement après la brusque remontée de contrainte.

II.3) Sensibilité à la vitesse de la contrainte maximum.

Du fait de l'absence de régime stationnaire dans le cas des essais à vitesse de traverse imposée, la contrainte considérée est prise au maximum du "crochet de compression" ou au début du palier de contrainte lorsque celui-ci existe. Elle se situe au début de la déformation où le matériau n'est pas trop endommagé et peut être corrigée de la variation de section de l'éprouvette dans l'hypothèse d'une déformation à volume constant (CV-3). Parmi tous les essais à vitesse de traverse imposée, la protection de l'échantillon par une bague en nitrure de silicium poreux n'a été effectuée que pour celui avec sauts de vitesse (fig. V.11).

Afin de déterminer la valeur de l'exposant de contrainte n nous utilisons la loi d'Arrhénius ci dessous :

$$\dot{\epsilon} = k(S) \cdot \left(\frac{\sigma}{\sigma_r}\right)^n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) = k'(S,T) \left(\frac{\sigma}{\sigma_r}\right)^n \quad (CV-5)$$

- σ_r : contrainte de référence que nous prendrons égale à 1MPa,
- $k(S)$: fonction de la microstructure et de la composition,
- T : température absolue,
- R : constante des gaz parfaits ($8,31 \text{ J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$),
- n : exposant de contrainte,
- ΔG : énergie d'activation.

A 1600°C , les deux courbes présentant un "crochet de compression" (fig. V.4) nous donnent un exposant de contrainte de 2,8. La tendance à la disparition à 1750°C de ce "crochet" (fig. V.11) suggère que les mécanismes d'accommodation commencent à être assez rapides pour relaxer toute l'énergie fournie par le déplacement de la traverse et que de ce fait nous nous rapprochons de la transition fragile-ductile du matériau. En reportant sur un diagramme (log-log) la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ "au crochet de compression" en fonction de la contrainte (fig. V.12), la pente nous fournit cette fois un exposant moyen de 0,54.

Des exposants de contrainte supérieurs à l'unité sont couramment observés dans le nitrure de silicium comportant une phase vitreuse résiduelle qui se déforme par cavitation. Plus particulièrement, pour des matériaux réalisés par C.I.C., Will [53] obtient un exposant de 2,3 tandis que Ferber [80] détermine des exposants supérieurs à 3 provoqués par la cavitation aux noeuds triples et aux joints de grains. Ainsi la déformation non accommodée donne généralement des exposants de contrainte élevés, ce qui est en bon accord avec nos observations en microscopie électronique en transmission qui mettent en évidence la formation de cavités et la décohésion

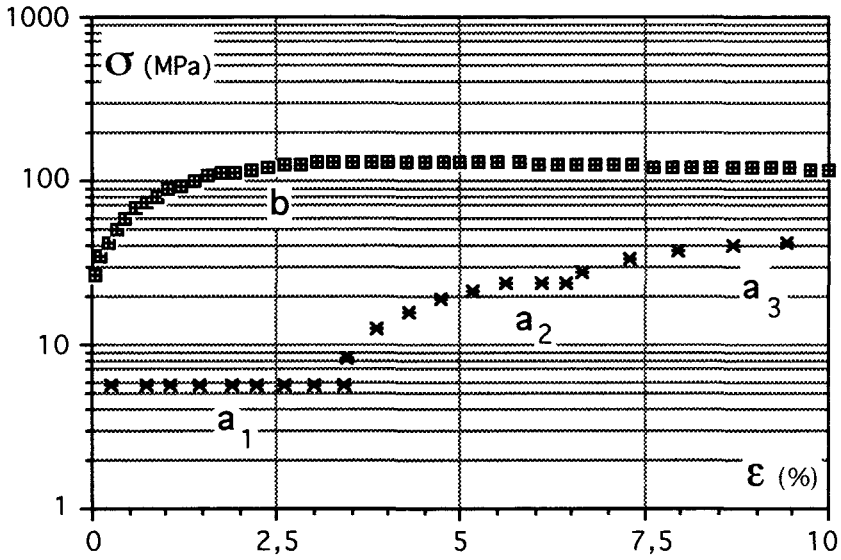


Figure V.11 : Influence de la vitesse à 1750°C.
 (a₁) $\dot{\epsilon}_0 = 3,9 \cdot 10^{-6} / s$; (a₂) $7,81 \cdot 10^{-6} / s$; (a₃) $1,17 \cdot 10^{-5} / s$;
 (b) $\dot{\epsilon}_0 = 2 \cdot 10^{-5} / s$.

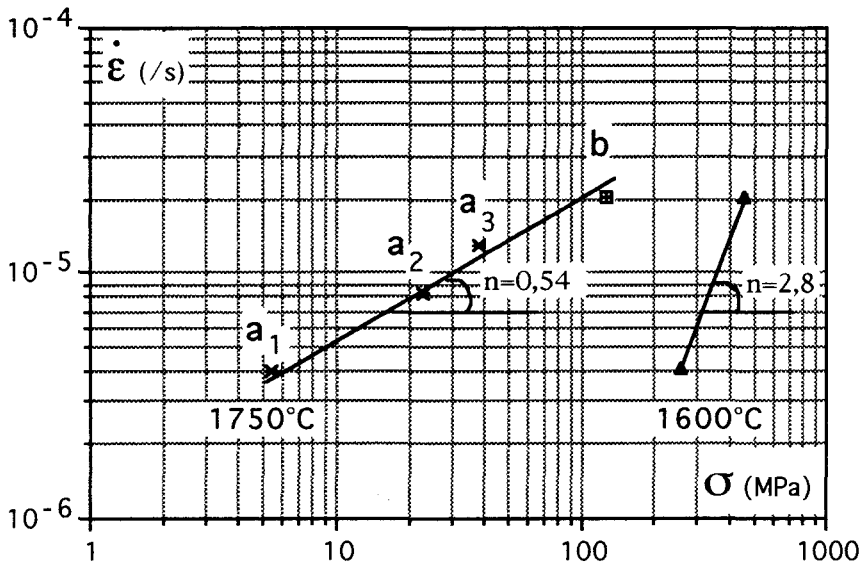


Figure V.12 : Détermination de l'exposant de contrainte à 1600 et 1750°C.

des joints de grains à ce stade peu avancé de la déformation. La valeur de l'exposant de contrainte inférieure à l'unité est chose moins courante dans le nitrure de silicium, elle sera confirmée et interprétée à l'aide des essais effectués sur les échantillons plus ductiles de type B.

Ne pouvant augmenter la température sans craindre une trop forte décomposition de l'échantillon et ne pouvant descendre en dessous de $1\mu\text{m}/\text{min}$ pour la vitesse de traverse machine, il nous est impossible d'explorer toute l'étendue du domaine de déformation au cours des essais à vitesse de traverse imposée. Nous avons néanmoins utilisé l'asservissement en force de la machine de déformation pour effectuer des "essais de fluage", sur un échantillon protégé à l'aide d'une bague en nitrure de silicium (fig. V.13).

Nous avons pu comparer ces essais à ceux plus précis réalisés à 1600°C au Laboratoire de Physique des Matériaux de Meudon sur un véritable bâti de fluage avec chargement de l'échantillon imposé à l'aide de poids [52]. Les différents résultats obtenus sont résumés sur la figure V.14. On a placé également sur ce graphe les maxima de contrainte obtenus à vitesse de traverse constante. Les essais effectués au L.P.M. de Meudon ont fourni au delà de 100 MPa un exposant de contrainte de 1 qui augmente avec la contrainte jusqu'à 3.

Les deux types d'essais se complètent relativement bien. La vitesse semble présenter une faible sensibilité à la contrainte jusqu'à 100 MPa et la vitesse de déformation ne s'accélère qu'à partir de 178 MPa. Le stade tertiaire mis en évidence à cette contrainte est conforme au domaine fragile observé à vitesse de traverse imposée. L'allure de nos courbes (log-log) est comparable à celle obtenue en fluage au L.P.M., néanmoins nos vitesses de déformation sont supérieures à celles obtenues à Meudon de près d'un ordre de grandeur. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence : atmosphère du four plus réductrice, méthode de chargement discontinue plus violente dans nos

essais pouvant conduire à la formation d'un matériau légèrement plus endommagé qu'en fluage à charge constante.

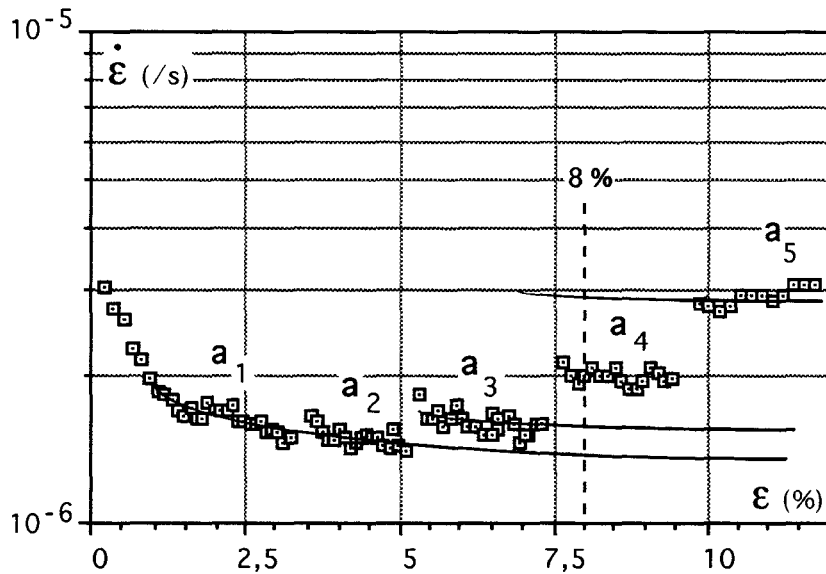


Figure V.13 : Fluage à 1600°C; sous une contrainte de : 57 MPa (a_1), 77 MPa (a_2), 104 MPa (a_3), 136 MPa (a_4), 178 MPa (a_5).

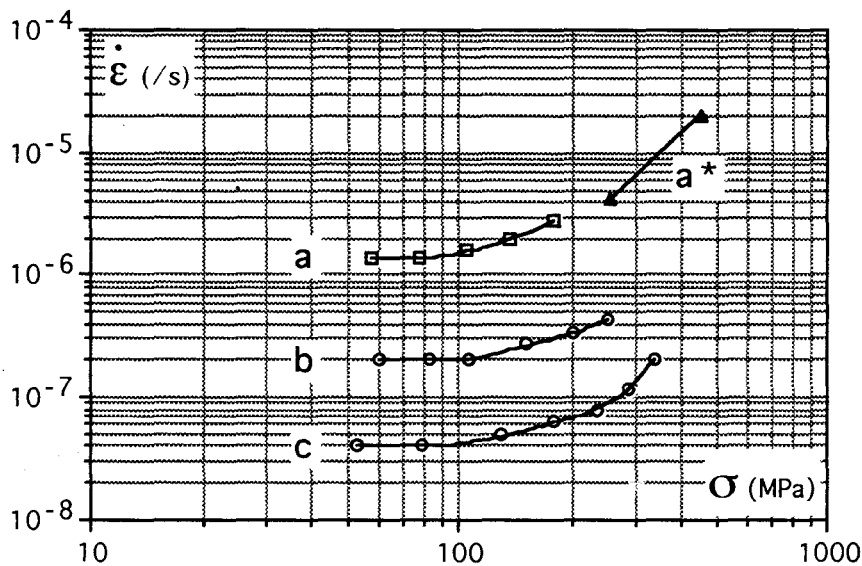


Figure V.14: a) fluages sur INSTRON effectués à 1600°C.
 a*) contrainte maximum des essais à vitesse imposée effectués à 1600°C.
 b) et c) essais réalisés au LPM à 1600°C et 1500°C respectivement.

III. DEFORMATION DES ECHANTILLONS DE TYPE B.

Partant du même mélange de poudre, cette structure plus homogène, plus fine et équiaxe doit faciliter le glissement aux joints de grains. La taille des éprouvettes de compression n'étant plus limitée par la présence de fissures dans le matériau fritté, celles-ci sont de forme parallélépipédique de dimensions $3 \times 3 \times 7 \text{ mm}^3$.

III.1) Présentation générale des courbes de déformation.

Nous avons vu que la perte de masse peut être considérablement limitée par l'utilisation d'une bague poreuse ($65\% d_{th}$) de même composition que celle de l'échantillon. Dans un premier temps, l'objectif étant d'obtenir des déformations importantes, on s'impose une géométrie de la bague (hauteur réduite, diamètre intérieur assez grand) qui ne permet pas de réaliser une protection optimale (perte de masse comprise entre 5 et 10%). Une deuxième série d'essais moins longs a donc été effectuée en prenant soin de protéger au mieux l'échantillon (perte de masse comprise entre 0,2 et 1,5%).

L'allure générale des courbes de déformation en fonction de la température et de la vitesse de déformation est présentée sur la figure V.15. Chaque courbe contrainte-déformation peut généralement se décomposer en trois stades. Le stade I présente une montée rapide de la contrainte correspondant au domaine élastique et à la transition vers le domaine plastique. Durant le stade II, après un premier pseudo-palier à faible contrainte, celle-ci augmente plus ou moins rapidement au cours de la déformation du fait de l'augmentation de la vitesse de déformation et du durcissement du matériau. Le stade III correspond au passage de la déformation ductile vers la déformation fragile, il montre un second pseudo-palier de contrainte suivi éventuellement d'une décroissance prononcée de celle-ci. Augmenter la température ou diminuer la vitesse de déformation a

pour effet de diminuer la contrainte d'écoulement et de repousser le stade III à des déformations plus importantes.

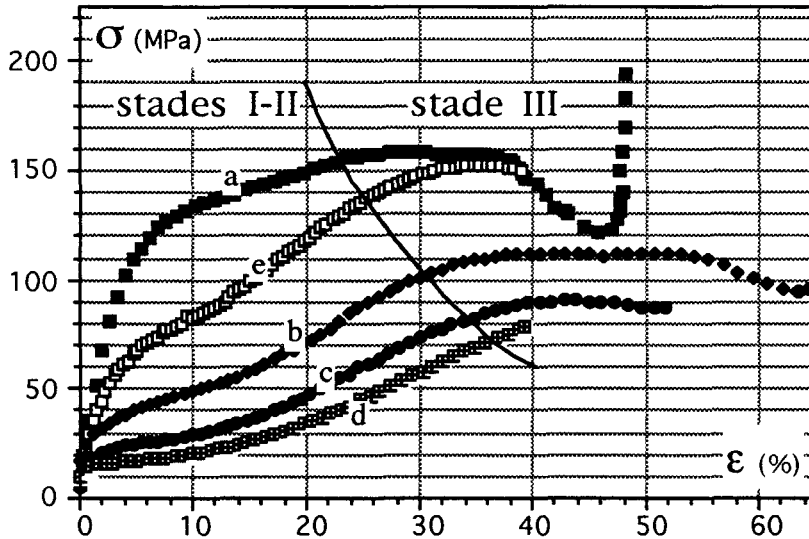


Figure V.15 : Influence de la température et de la vitesse de déformation.

$\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$: (a) 1594°C ; b) 1643°C ; c) 1671°C ; d) 1695°C ;
 (e) $\dot{\epsilon}_0 = 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; 1594°C .

Bien que la transition entre les stades II et III ait lieu pour une même déformation et une même contrainte d'écoulement, la géométrie de l'éprouvette semble affecter principalement le stade III. En effet, contrairement à l'échantillon (a), l'échantillon (b) plus petit ne présente plus de pseudo-palier mais une remontée de la contrainte à ce stade de la déformation (fig. V.16).

III.2) Caractérisation de l'endommagement.

Pour les basses températures et les vitesses de déformation élevées, la photo de la figure V.17 révèle pour des déformations de près de 50% la formation des "poinçons" typiques de la déformation fragile observée précédemment pour le matériau de type A dès les premiers 20% de déformation (fig.V.9).

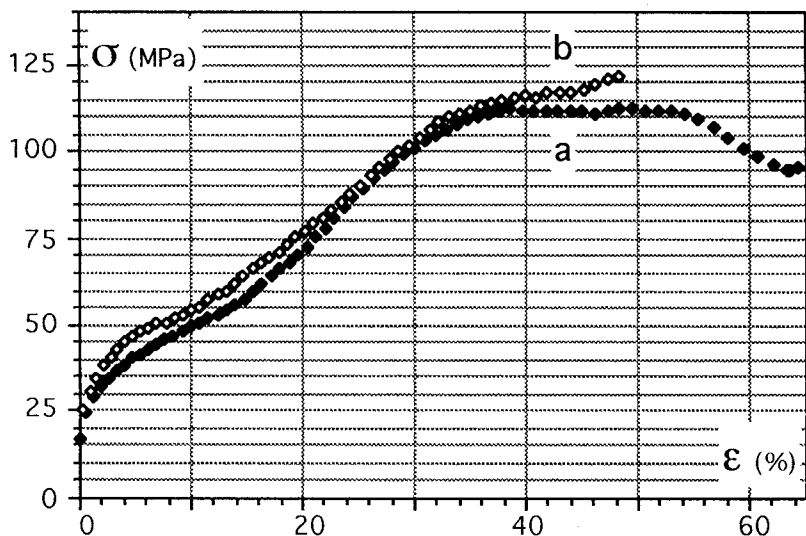


Figure V.16 : Influence de la géométrie de l'éprouvette
 $\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5} / s$; $1643^\circ C$: (a) $l_0 = 6,962 mm$; b) $l_0 = 5,570 mm$.

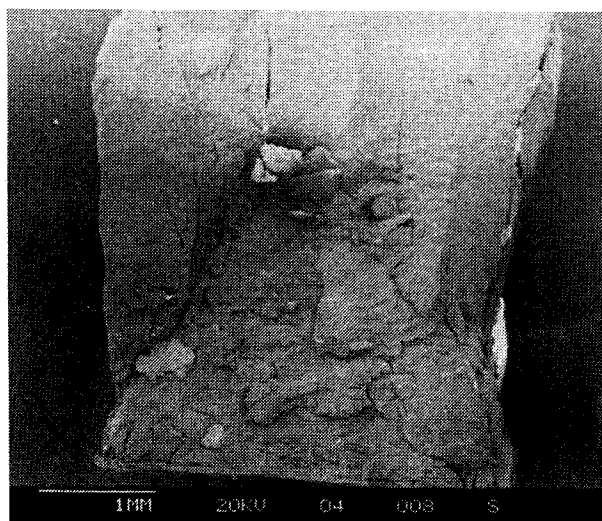


Figure V.17 : Formation de "poinçons" à basse température,
 (courbe a fig.V.15).

Pour les températures plus élevées et des vitesses plus faibles, l'endommagement n'est plus principalement localisé dans les plans de cisaillement principaux, mais réparti dans tout le volume suivant le schéma présenté sur la figure V.18 où les parties les plus claires correspondent aux parties les plus endommagées (les moins denses après déformation). Le cas (a) correspond à la déformation dans le stade II, (b) et (c) sont respectivement le début et la limite de déformation dans le stade III.

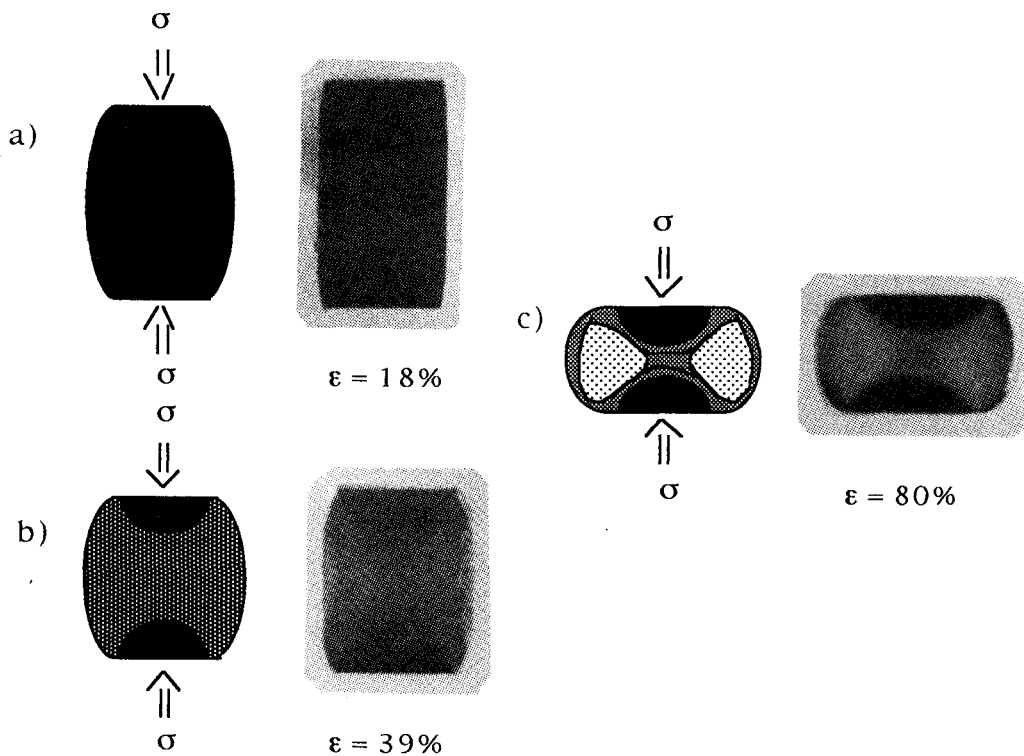


Figure V.18 : Hétérogénéité de déformation dans le cas d'une transition ductile-fragile (coupe centrale de l'échantillon).

A partir de la différence dans la distribution de la porosité entre les cônes et flancs des échantillons on peut en déduire que les contraintes à l'intérieur des cônes sont principalement compressives tandis que celles agissant sur le reste de l'échantillon sont principalement des tractions. Bien que les pores et les cavités existent à travers tout l'échantillon il n'y a pas d'évidences de plans de pores interconnectés du type de celui observé dans les échantillons fragiles.

III.3) Etude des paramètres d'activation thermique de la déformation.

La déformation plastique à haute température est un processus thermiquement activé. Nous avons vu que de manière générale la vitesse de déformation est habituellement formulée par l'équation (CV-5). La détermination de ΔG et de l'exposant de contrainte n permet de discerner les mécanismes de déformation.

III.3.1) Essais à vitesse de traverse imposée.

III.3.1.1) Sensibilité de la contrainte à la vitesse.

Pour avoir un domaine de vitesse suffisant et une température raisonnable, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux essais de déformation réalisés à 1643°C. Pour ce faire, deux séries d'essais avec des conditions expérimentales différentes ont été réalisées à cette température (fig. V.19 et V.20).

La première série (fig. V.19), correspondant à des déformations importantes, a permis de démontrer la potentialité de formage superplastique du matériau à cette température. Nous observons sur la courbe (c) un changement de pente important vers la contrainte 20 MPa indiquant une modification dans le comportement du matériau.

Les essais plus ciblés de la deuxième série (fig. V.20) se limitent à des déformations de 40%. Ils ont permis d'observer plus précisément le comportement du matériau de part et d'autre de ce niveau de contrainte en supprimant les problèmes de perte de masse au cours de la déformation.

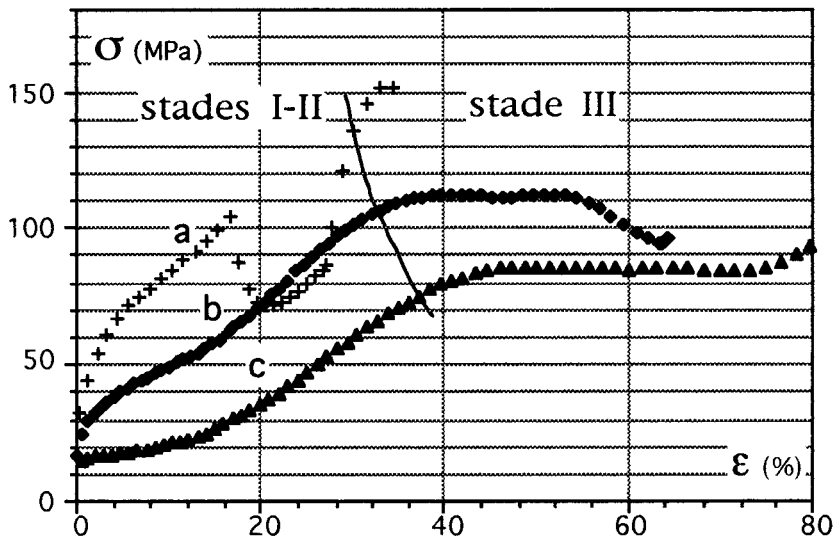


Figure V.19 : Première série d'essais effectués à 1643°C

a) $\dot{\epsilon}_0 = 1,91.10^{-5}/s$ et $1,2.10^{-5}/s$, b) $\dot{\epsilon}_0 = 1,2.10^{-5}/s$; c) $\dot{\epsilon}_0 = 7,16.10^{-6}/s$.

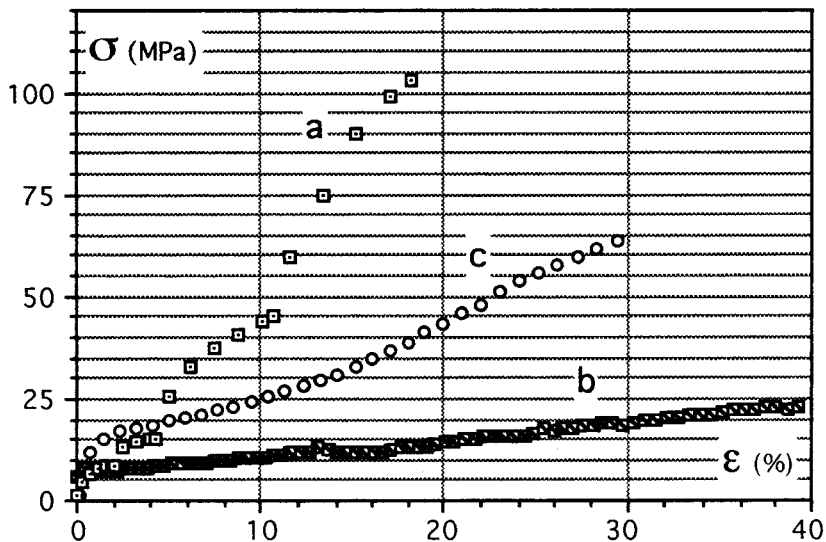


Figure V.20 : Deuxième série d'essais effectués à 1643°C

a) $\dot{\epsilon}_0 = 2,39.10^{-6}/s$; $4,06.10^{-6}/s$; $7,17.10^{-6}/s$ et $9,56.10^{-6}/s$;

b) $\dot{\epsilon}_0 = 2,38.10^{-6}/s$; c) $\dot{\epsilon}_0 = 4,78.10^{-6}/s$.

Nous avons vu que la détermination de l'exposant de contrainte n pouvait être effectuée soit de manière "conventionnelle" en portant dans un diagramme (log-log) la vitesse $\dot{\epsilon}$ en fonction de la contrainte pour différents échantillons, soit de manière "différentielle" en effectuant des sauts de vitesse de déformation sur un même échantillon. Dans la première méthode la pente de la courbe donne directement n , dans la seconde n est déterminé à structure constante par la relation :

$$n = \left(\frac{\Delta \log(\dot{\epsilon})}{\Delta \log(\sigma)} \right)_{T,S}$$

Nous avons pour notre part utilisé une troisième méthode. Sachant qu'à vitesse de traverse imposée constante, la vitesse de déformation augmente au cours de l'essai, on peut attribuer à chaque point de la courbe une vitesse de déformation vraie et une contrainte vraie. Cette méthode présente l'avantage de pouvoir faire une mesure de n sur un même échantillon en explorant une gamme de contrainte relativement étendue. Elle ne donne cependant un exposant de contrainte physiquement significatif que pour un durcissement résultant uniquement de l'augmentation de vitesse de déformation vraie avec la déformation.

Dans le cas présent, le durcissement apparent n'est pas uniquement dû à l'augmentation de la vitesse de déformation, mais aussi à un durcissement structural (croissance de grain, ...) de l'échantillon. Les pentes présentées sur la figure V.21 correspondent donc à un exposant de contrainte apparent qui n'est pas obtenu à structure constante. L'essai (a) à faible contrainte semble présenter un comportement différent avec un exposant de contrainte apparent supérieur à celui des autres essais. Cette différence peut s'expliquer par un exposant de contrainte isostructural plus grand (exposant lié au mécanisme élémentaire de déformation) et/ou un durcissement structural plus faible (lié à l'évolution de la microstructure au cours de la déformation).

Aux fortes contraintes, la rupture de pente montre le passage vers le stade III de la déformation.

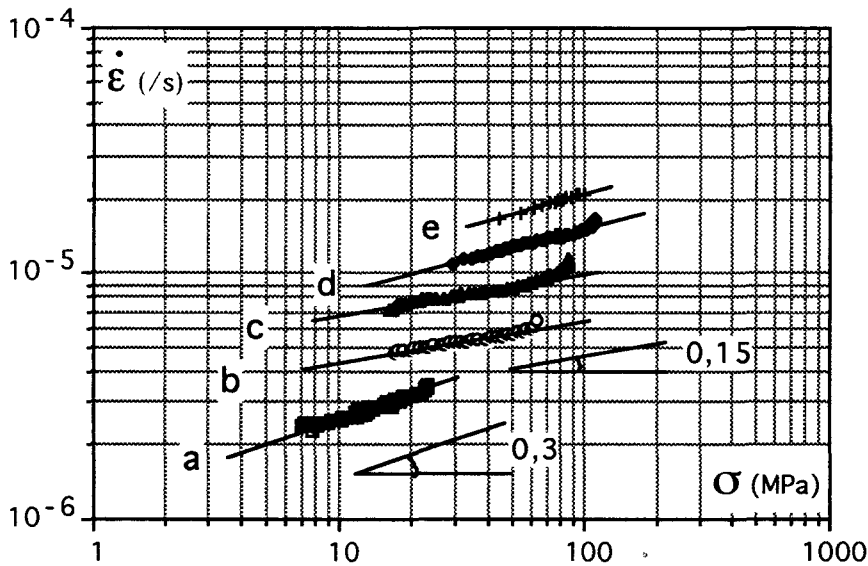


Figure V.21 : courbe vitesse-contrainte des différents essais effectués à 1643°C

- a) $\dot{\epsilon}_0 = 2,39 \cdot 10^{-6} / s$; b) $\dot{\epsilon}_0 = 4,78 \cdot 10^{-6} / s$; c) $\dot{\epsilon}_0 = 7,16 \cdot 10^{-6} / s$;
 d) $\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5} / s$; e) $\dot{\epsilon}_0 = 1,91 \cdot 10^{-5} / s$.

III.3.1.2) Détermination de l'exposant isostructural.

La détermination de l'exposant de contrainte isostructural (fig. V.22) peut se faire à partir des sauts de vitesse présentés sur le graphe (a) de la figure V.20.

L'exposant n proche de 1 mesuré lors du premier saut, suggère que la déformation est contrôlée à basse contrainte par la diffusion. Comme le montre le dernier saut, le domaine haute contrainte présente un exposant de contrainte de 0,56. S'il est fréquent d'obtenir des mécanismes de plasticité avec des exposants supérieurs à 1 (mouvements de dislocations, réactions

d'interfaces,), l'exposant inférieur à 1 ne peut s'expliquer par un mécanisme classique.

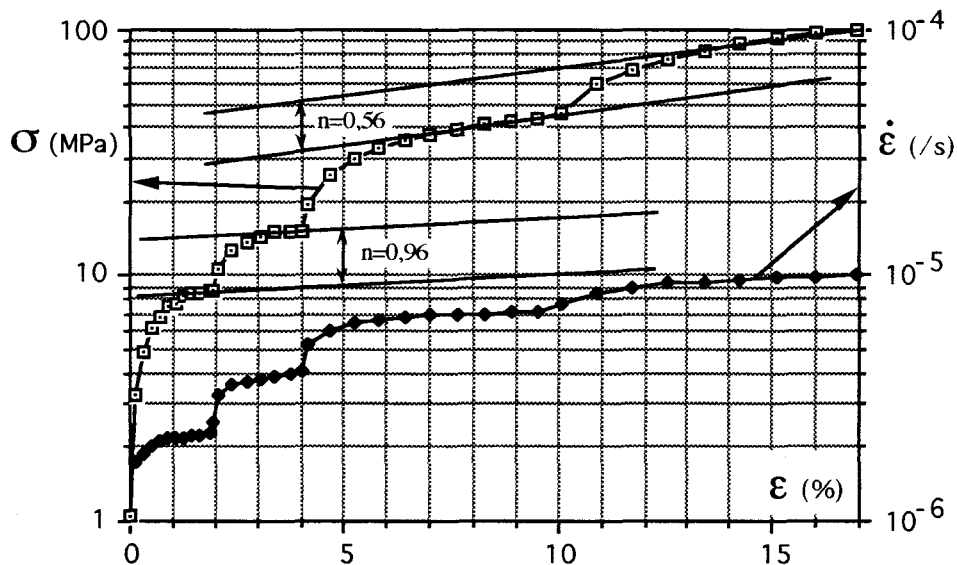


Figure V.22 : Influence des sauts de la vitesse à 1643°C
 (♦) vitesse de déformation (/s);
 (◻) contrainte corrigée (MPa).

L'observation du tableau V.1 qui résume les principales observations réalisées sur le matériau de type B, indique un changement de comportement de ce matériau pour une contrainte de transition voisine de 20 MPa. Ce changement peut être attribué à une évolution de la microstructure de part et d'autre de cette transition où à un changement au niveau du mécanisme élémentaire de déformation.

Contrainte < 20 MPa	Contrainte > 20 MPa
<u>Durcissement apparent :</u>	
faible	augmentation rapide
<u>Exposant de contrainte apparent :</u>	
pente moyenne de 0,3	pente moyenne de 0,15
<u>Exposants de contrainte intrinsèques :</u>	
n = 0,96	n = 0,56

Tableau V.1 : Comportement du matériau au dessus et en dessous de 20 MPa.

Il serait intéressant de comparer les différentes courbes obtenues à vitesse de traverse constante pour confirmer l'exposant de contrainte isostructural proche de 0,5 obtenu au dessus de 20 MPa. La difficulté réside dans le changement structural intervenant au cours de la déformation. Pour rendre compte de ce changement observé en microscopie électronique en transmission après déformation (croissance de grains, ...), qui peut être fonction du temps (croissance statique, ...), ou de la déformation (croissance dynamique, ...), les deux possibilités de dépendance du coefficient structural $k'(S,T)$ de la relation (CV-5) doivent être envisagées

Les courbes de la figure V.20 montrent que seul l'essai effectué à basse vitesse (courbe b) se situe totalement en dessous de la transition en ne présentant pas de brusque augmentation de la contrainte. Dans l'hypothèse d'un exposant constant égal à 0,96 tout au long de la déformation, cet essai réalisé avec une vitesse nominale $\dot{\epsilon}_0 = 2,39 \cdot 10^{-6}/s$ permet de déterminer le coefficient k' :

$$k' = \frac{\dot{\epsilon}}{\left(\frac{\sigma}{\sigma_r}\right)^{0,96}} \quad (CV-6)$$

où $\dot{\epsilon}$ et σ représentent la vitesse de déformation et la contrainte vraies.

a) Hypothèse où k' est principalement fonction de la déformation : $k'(S) = k'(\epsilon)$.

La figure V.23 représente k' en fonction de la déformation ϵ calculé à partir de l'essai de référence réalisé à $\dot{\epsilon}_0 = 2,39 \cdot 10^{-6}/s$. Cette courbe va permettre de normaliser les autres essais et d'observer les variations de n avec la contrainte.

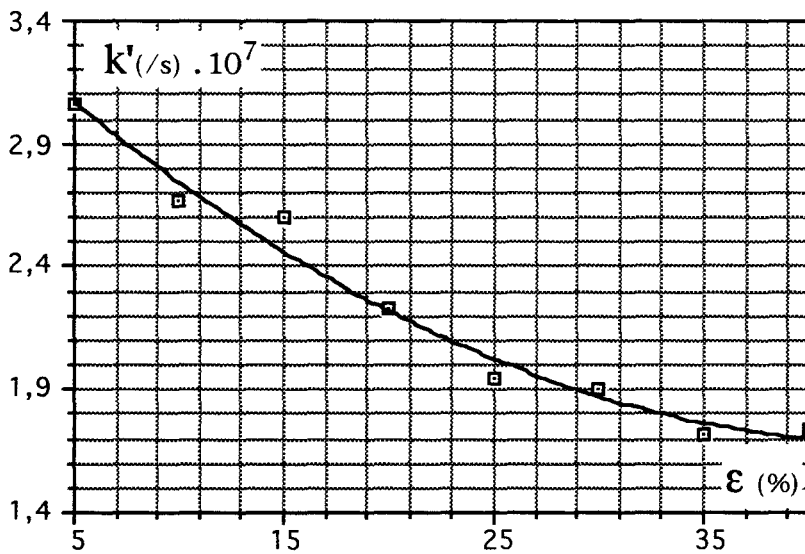


Figure V.23 : Variation de k' en fonction de la déformation pour l'essai effectué à $\dot{\epsilon}_0 = 2,39 \cdot 10^{-6}/s$.

Connaissant les variations de k' , l'exposant de contrainte isostructural du matériau peut être déduit de la courbe normalisée $\log\left(\frac{\dot{\epsilon}}{k'}\right)_\epsilon$ en fonction du

$\log\left(\frac{\sigma}{\sigma_r}\right)_\epsilon$ (fig.V.24) :

$$n = \left(\frac{\Delta \log \left(\frac{\dot{\epsilon}(\epsilon)}{k'(\epsilon)} \right)}{\Delta \log \left(\frac{\sigma(\epsilon)}{\sigma_r} \right)} \right)_\epsilon \quad (CV-7)$$

La transition évoquée précédemment est nettement visible et se présente sous la forme d'une rupture de pente au voisinage de 20 MPa. L'hypothèse selon laquelle notre essai de référence se trouve en dessous de la transition est bien vérifiée. L'exposant proche de 1 en dessous de la transition est bien inférieur à l'unité après celle-ci.

En plaçant sur un même graphe les deux séries d'essais, la figure V.25 présente un décalage entre les deux courbes respectives. Cette observation peut s'expliquer par une influence de l'atmosphère du four sur la vitesse de déformation. L'augmentation de l'exposant de contrainte aux vitesses de déformation élevées est due au passage vers le stade III de la déformation.

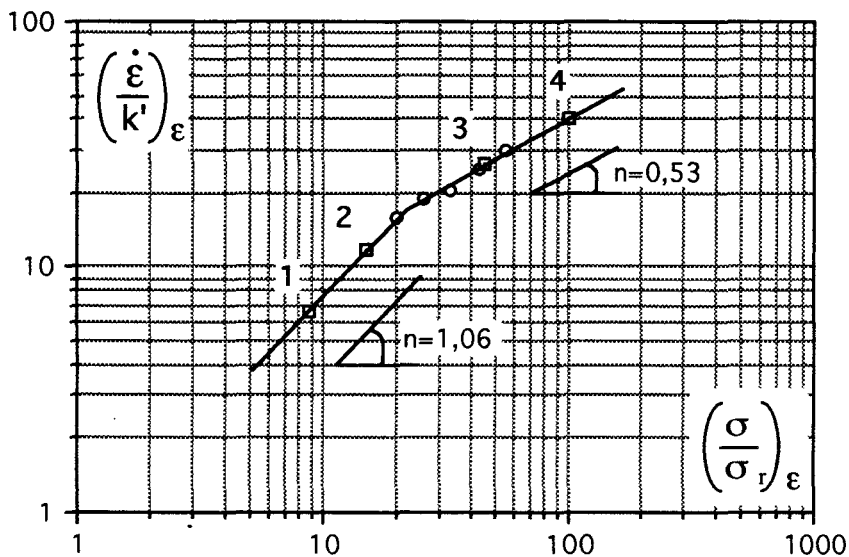


Figure V.24 : Dépouillement normalisé de la deuxième série à ϵ constant ($\sigma_r = 1$ MPa)

(\blacksquare) (1) : $\dot{\epsilon}_0 = 2,39 \cdot 10^{-6}/s$; (2) : $4,06 \cdot 10^{-6}/s$; (3) : $7,17 \cdot 10^{-6}/s$ et (4) : $9,56 \cdot 10^{-6}/s$;

(\circ) $\dot{\epsilon}_0 = 4,78 \cdot 10^{-6}/s$ dépouillé avec un pas de 5%.

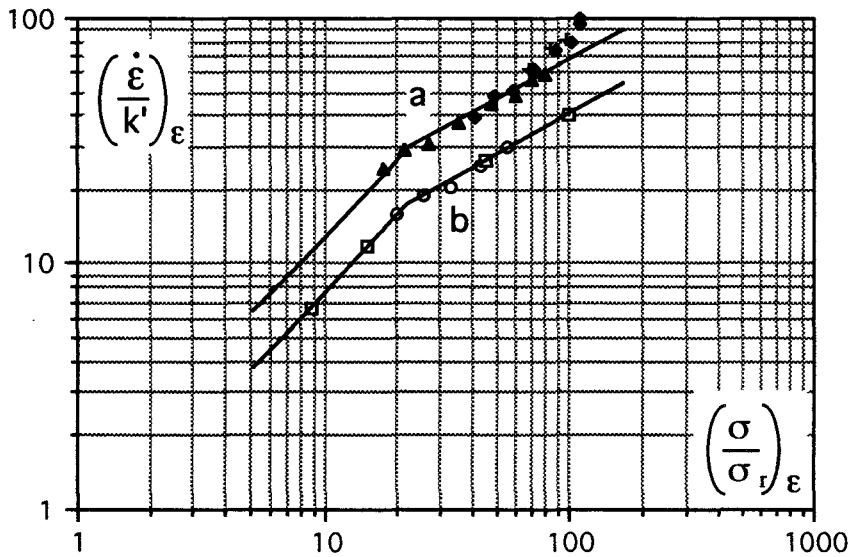


Figure V.25 : Influence des conditions d'essai ($\sigma_r = 1 \text{ MPa}$)
 a) Essais de la première série dépouillés avec un pas de 5% :
 b) Deuxième série d'essai.

b) Hypothèse où k' est principalement fonction du temps :

$k'(S) = k'(t).$

On suit la même démarche mais cette fois les courbes sont normalisées à temps constant. Connaissant les variations de k' en fonction de la déformation il suffit de tracer pour différents temps $\log \left(\frac{\dot{\epsilon}}{k'} \right)_t$ en fonction de $\log \left(\frac{\sigma}{\sigma_r} \right)_t$ pour obtenir l'exposant de contrainte isostructural du matériau (fig.V.26) :

$$n = \left(\frac{\Delta \log \left(\frac{\dot{\epsilon}(t)}{k'(t)} \right)}{\Delta \log \left(\frac{\sigma(t)}{\sigma_r} \right)} \right)_t \quad \text{(CV-8)}$$

Comme précédemment la transition est nettement visible au voisinage de 20 MPa ce qui montre que l'observation de celle-ci ne dépend pas du mode de dépouillement des courbes. Il est cependant à noter une plus grande dispersion des essais dans ce dernier mode de dépouillement ce qui suggère que k' est plutôt fonction de la déformation.

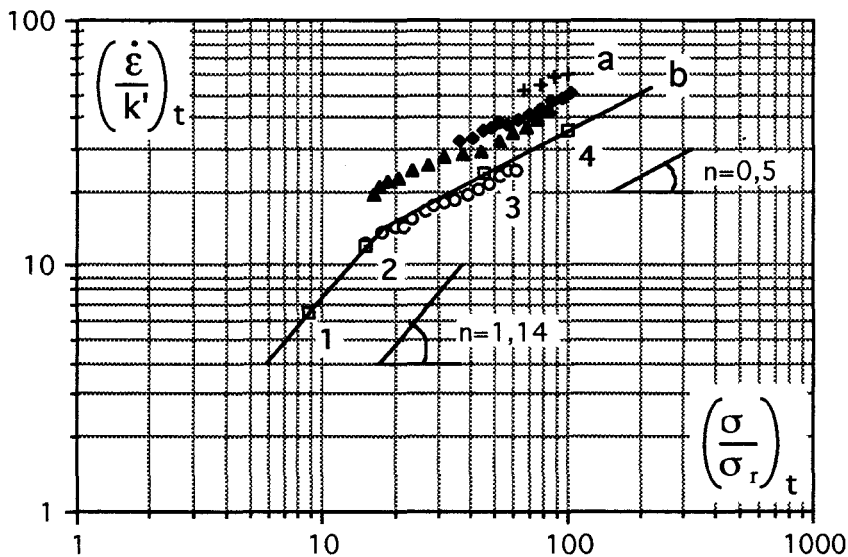


Figure V.26 : Dépouillement normalisé à temps constant ($\sigma_r = 1$ MPa)

a) Première série d'essais : dépouillé avec un pas de 30 min.

b) Deuxième série d'essai : dépouillé avec un pas de 30 min.

III.3.2) Essais à contrainte constante.

III.3.2.1) Exposant de contrainte isostructural.

Deux essais sont effectués à 1643°C (fig. V.27) dans les conditions expérimentales de la première série (faible protection des échantillons) afin de déterminer le comportement en "fluage" du matériau. Les exposants de contrainte calculés au niveau des sauts de contrainte sont les suivants :

30	>	40	MPa	n=0,85
40	>	51	MPa	n=0,54
51	>	65	MPa	n=0,56
65	>	85	MPa	n=0,44
85	>	110	MPa	n=0,46
110	>	140	MPa	n=0,72
140	>	185	MPa	n>1,5

Entre 40 et 110 MPa on retrouve un exposant proche de 0,5. Aux faibles contraintes, celui-ci tend vers 1 et au dessus de 110 MPa il augmente à nouveau avec le passage vers un fluage tertiaire. Les différents domaines rencontrés sont visibles sur la figure V.28 tracée avec des vitesses extrapolées à un taux de déformation de 25%.

III.3.2.2) Energie d'activation.

Pour demeurer en dessous de la transition tout en restant dans une gamme de vitesse correcte, la détermination de l'énergie d'activation définie par la loi d'Arrhénius a été effectuée à 20 MPa par sauts de température (fig V.29). Par extrapolation à 7,5% de déformation (fig V.30) on obtient :
 $\Delta G = 614 \pm 50$ kJ/mole

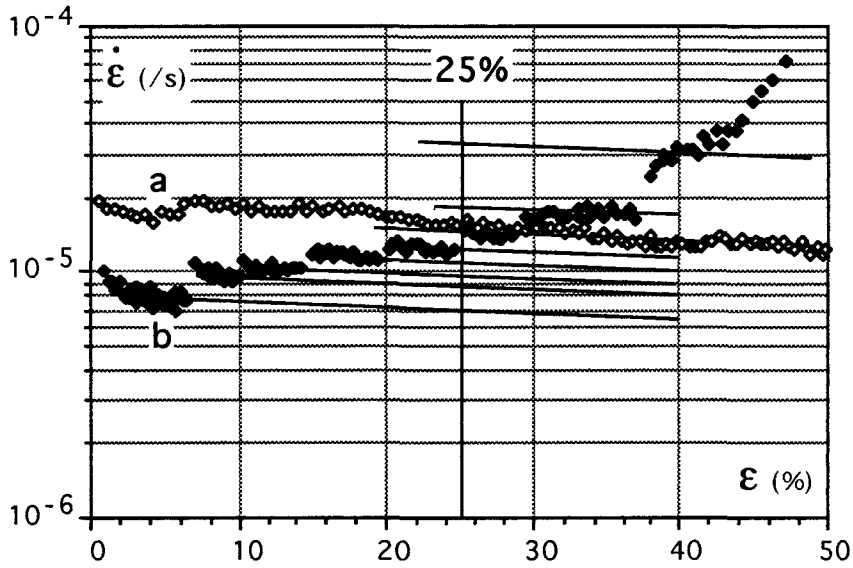


Figure V.27 : Essais à contrainte constante à 1643°C,
 a) $\sigma = 77$ MPa;
 b) $\sigma = 30, 40, 51, 65, 85, 110, 140$ et 185 MPa.

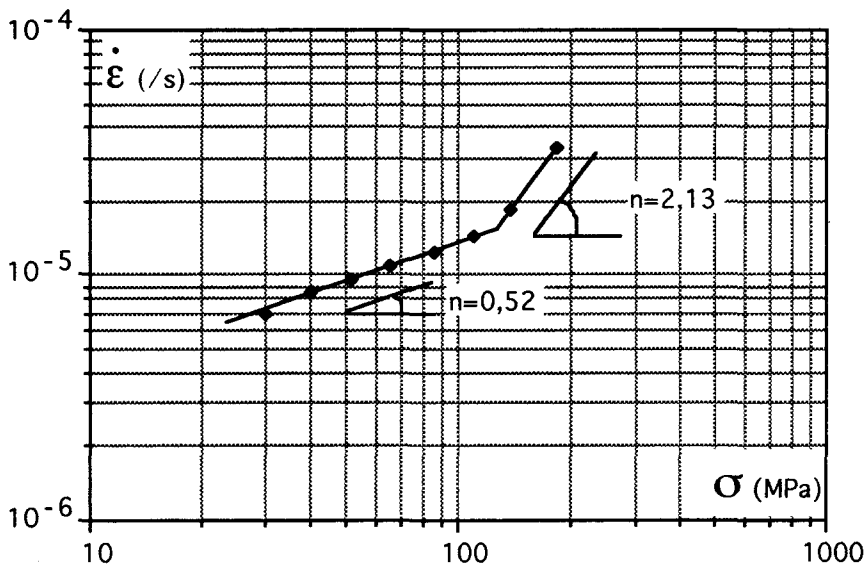


Figure V.28 : Sauts de contrainte à 1643°C,
 b) $\sigma = 30, 40, 51, 65, 85, 110, 140$ et 185 MPa.

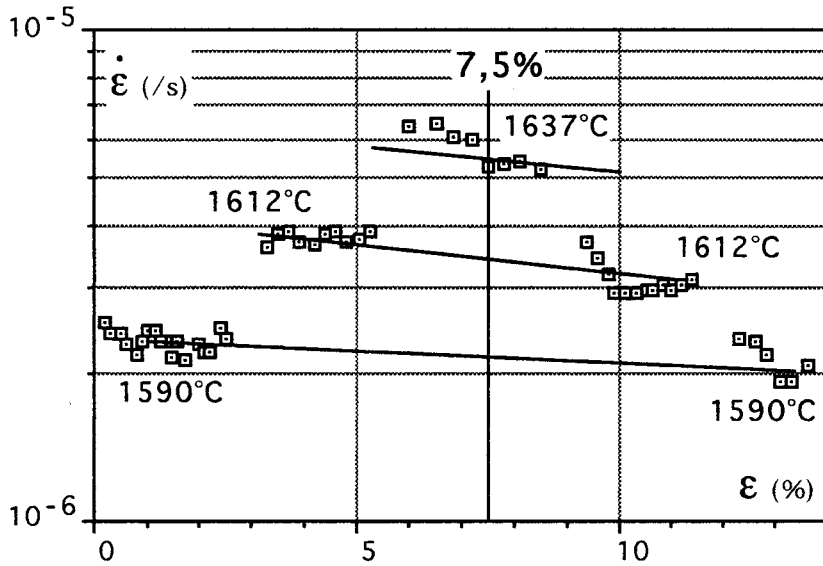


Figure V.29 : Influence de la température à 20 MPa,

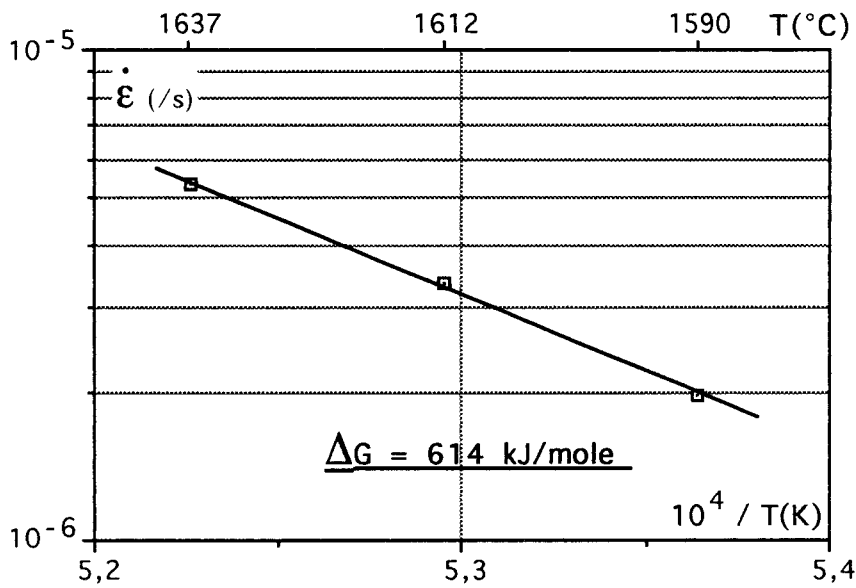


Figure V.30 : Détermination de l'énergie d'activation à 20 MPa.

IV. CONCLUSION.

Dans le domaine étudié, le matériau de type A présente à vitesse de déformation imposée un caractère principalement fragile. Au cours des essais en fluage à basse contrainte, la faible sensibilité de la vitesse à la contrainte appliquée ($n < 1$) montrant un comportement rhéoépaississant du matériau peut s'expliquer par un blocage de grains du à la stabilité du film vitreux interfacial, ou à la structure enchevêtrée des grains allongés. L'augmentation de l'exposant de contrainte au dessus de 100 MPa correspond au passage vers un fluage tertiaire avec coalescence de cavités et propagation de fissures au sein du matériau.

La microstructure plus fine du matériau de type B à permis d'étudier à 1643°C les domaines de contrainte s'étendant vers les plus basses contraintes ($\sigma < 100$ MPa). Trois domaines de déformation ont donc été mis en évidence : un domaine ductile présentant un exposant de contrainte $n=1$ en dessous de la contrainte de 20 MPa, un comportement rhéoépaississant ($n=0,5$) ductile au dessus de cette contrainte critique avec le passage vers un comportement de type cavitationnel dans le domaine des hautes contraintes (≈ 100 MPa).

En respectant la continuité de la vitesse de déformation à la transition ($\sigma = \sigma_c = 20$ MPa), la loi de déformation déterminée expérimentalement dans le domaine ductile du matériau de type B peut se mettre sous la forme générale :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma = \sigma_r \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\alpha_\sigma k'(S)} \right)^{\frac{1}{n_\sigma}} & \\ \alpha_\sigma = 1 \text{ et } n_\sigma = 1 & \text{pour } \sigma \leq \sigma_c \\ \alpha_\sigma = \left(\frac{\sigma_c}{\sigma_r} \right)^{0,5} \text{ et } n_\sigma = 0,5 & \text{pour } \sigma \geq \sigma_c \end{array} \right. \quad (\text{CV-9})$$

CHAPITRE VI :
MICROSTRUCTURE APRES DEFORMATION.

Parallèlement à l'établissement de l'équation de déformation, l'observation de la microstructure s'avère nécessaire à la compréhension des mécanismes qui opèrent lors de la déformation des polycristaux. En effet, les caractéristiques structurales observées après déformation doivent permettre de mieux préciser les rôles respectifs des différents défauts de structure tels que les dislocations, les joints de grains, la phase vitreuse, les pores etc... habituellement responsables de l'écoulement plastique des polycristaux.

Dans ce chapitre nous allons étudier les répercussions de la déformation sur la microstructure des deux variétés de nitrure de silicium. Cela doit permettre de comprendre le mécanisme d'accommodation de la déformation à l'échelle du grain.

I. ECHANTILLONS DE TYPE A.

La figure VI.1 permet de donner une vue schématique générale de la microstructure après déformation.

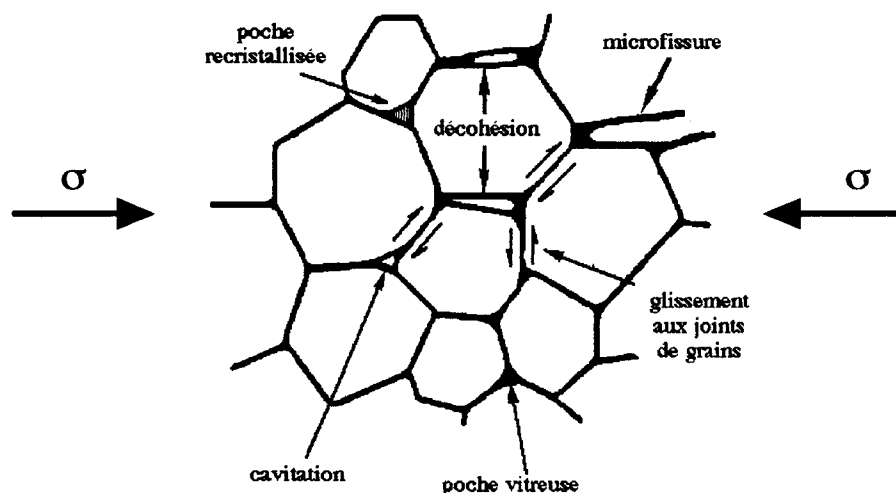


Figure VI.1 : Caractéristique microstructurale du matériau de type A déformé.

La principale différence qui existe entre les échantillons bruts de C.I.C. et ceux déformés concerne l'apparition d'une cavitation et la croissance des cavités aux noeuds triples et aux joints de grains pendant le processus de déformation.

Bien que cette cavitation soit un phénomène général dans les échantillons de type A, on l'observe cependant de façon plus extensive dans les échantillons déformés à basse température ou à vitesse de déformation élevée, conduisant à des niveaux de contrainte pouvant atteindre les seuils de rupture dans certains cas (400-900 MPa).

Aux plus faibles contraintes ($\sigma \leq 100$ MPa) et aux températures les plus élevées (1650 et 1750 °C) on constate la germination de cavités éparses dans le matériau dont une grande partie demeure cependant dense (fig VI.2).



Figure VI.2 : Fluage à 1650°C sous 80 MPa, $\varepsilon = 8\%$.

Pour des conditions de déformation conduisant à des niveaux de contrainte supérieurs à 400 MPa, l'endommagement se généralise dans tout l'échantillon avec la décohé sion rapide des grains dès le début de la

déformation. La figure VI.3 présente la microstructure au niveau d'un "crochet de compression" ($\varepsilon = 3\%$) d'un essai réalisé à 1600°C et à vitesse de traverse nominale $\dot{\varepsilon}_0 = 2.10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Les pores sur les joints de grains parallèles à l'axe de compression ont commencé à coalescer jusqu'à entraîner une décohésion de certains grains. La déformation plastique devient instable quand de telles zones de décohésion croissent en nombre et en taille jusqu'à ce que leur percolation les conduisent à s'aligner sur des plans de fragilité faisant un angle moyen de 30° par rapport à la contrainte appliquée. A ce niveau de déformation la fracture de l'échantillon par cisaillement est imminente (fig. V.6 du chapitre V). Le niveau de contrainte élevé peut aussi entraîner la rupture intragranulaire de grains comparables à des whiskers (fig. VI.4) qui ne peuvent retarder durablement la propagation de microfissures parallèles à la contrainte appliquée (fig. VI. 5).

Sur les courbes de déformation, ces décohésions peuvent être liées à la décélération de la croissance de la contrainte, puis à la décroissance de la contrainte.



Figure VI.3 : décohésion des grains à 1600°C , $\dot{\varepsilon}_0 = 2.10^{-5}/\text{s}$, $\varepsilon = 3 \%$, $\sigma_{\text{max}} = 450 \text{ MPa}$.



Figure VI.4 : Rupture intragranulaire à 1600°C, $\dot{\epsilon}_0 = 2 \cdot 10^{-5}/s$, $\epsilon = 3\%$, $\sigma_{\max} = 450$ MPa.

Pour un niveau de contrainte intermédiaire ($\sigma \leq 280$ MPa), les micrographies en transmission montrent de très nombreuses cavités arrondies localisées aux noeuds multiples ou ayant coalescé pour former des microfissures limitées à quelques grains. La longueur limitée de ces microfissures et leur front de forme arrondie montrent que les mécanismes de diffusion commencent à opérer pour relaxer les concentrations de contraintes en tête de microfissure. Le matériau peut ainsi être déformé de 20% avec un endommagement qui conduit à une chute de densité de l'ordre de 30% (fig. VI.6). Cette chute de densité s'identifie facilement lors des observations métallographiques par le passage de la couleur noire pour un matériau dense au gris-blanc pour un matériau de densité relative 70%.

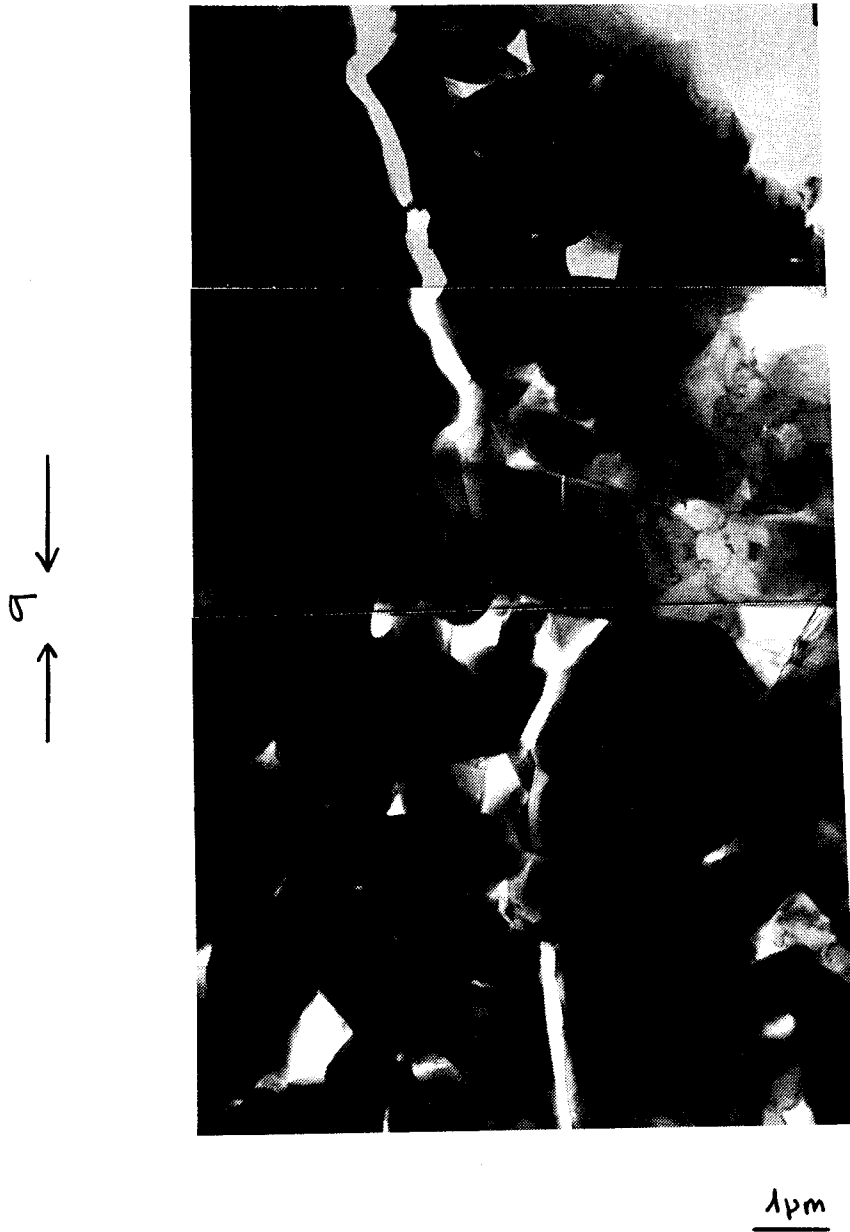


Figure VI.5 : Propagation de microfissures parallèle à la contrainte à 1600°C,
 $\dot{\epsilon}_0 = 4.10^{-6}/s$, $\epsilon = 19\%$, $\sigma_{max} = 600$ MPa.

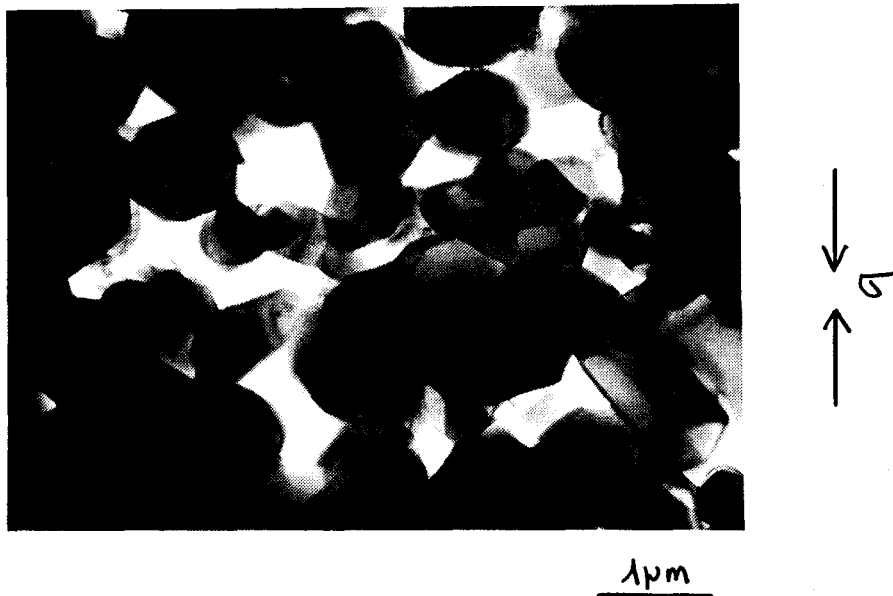


Figure VI.6 : Chute de densité en fin de déformation à 1650°C , $\dot{\epsilon}_0 = 2.10^{-5}/\text{s}$, $\epsilon = 20\%$, $\sigma_{\text{max}} = 280 \text{ MPa}$.

La plupart des évidences expérimentales du glissement aux joints de grains dans les céramiques sont indirectes et se fondent sur l'observation de cavités cunéiformes aux noeuds triples. Dans notre cas, l'observation d'effets viscoélastiques le long des joints de grains qui ne sont pas trop endommagés confirme ce glissement. Ces effets viscoélastiques sont associés dans le cas du nitrure de silicium à la présence d'aspérités au niveau des joints de grains qui en freinent le glissement. Ces franges de déformation sont considérées comme des indicateurs de la présence d'un film vitreux intergranulaire qui rend l'étape du glissement aux joints très facile. Le contraste en forme "d'ailes de papillon" observé en microscopie électronique en transmission provient d'une déformation élastique locale du réseau cristallin des grains au niveau des points de contact de deux grains (fig VI.7).



Figure VI.7 : Effets viscoélastiques,, Fluage à 1650°C sous 80 MPa, $\epsilon = 8\%$.

D'autre part, dans les échantillons fortement endommagés, certains grains conservent malgré leur décohésion des points de contact qui sont alors soumis à des champs de contrainte élastique très élevés. Lorsque l'on est en présence de gros grains, ces concentrations de contrainte peuvent alors être localement relaxées par la propagation de dislocations (fig VI.8).

A partir de l'ensemble des micrographies provenant des échantillons déformés, nous avons établi que la phase vitreuse secondaire se redistribue systématiquement au cours des essais. L'ouverture des joints de grains entraîne, sous l'action des forces de capillarité, une redistribution des poches vitreuses aux noeuds triples sous la forme de films superficiels au niveau des nouvelles surfaces formées par la décohésion (fig VI.9 et VI.10).

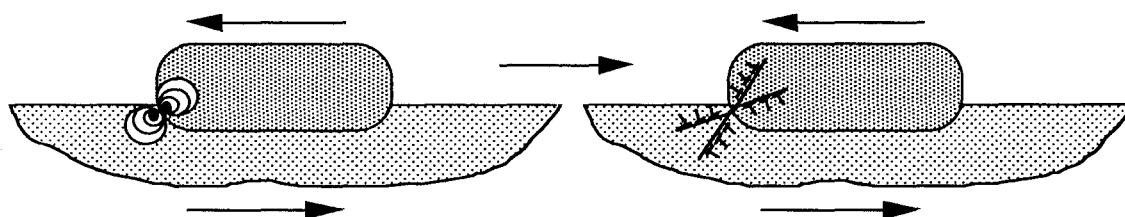


Figure VI.8 : Rugosité au niveau d'un long grain, dans deux conditions de diffraction différentes; (e) zone de déformation élastique, (d) activation des dislocations.

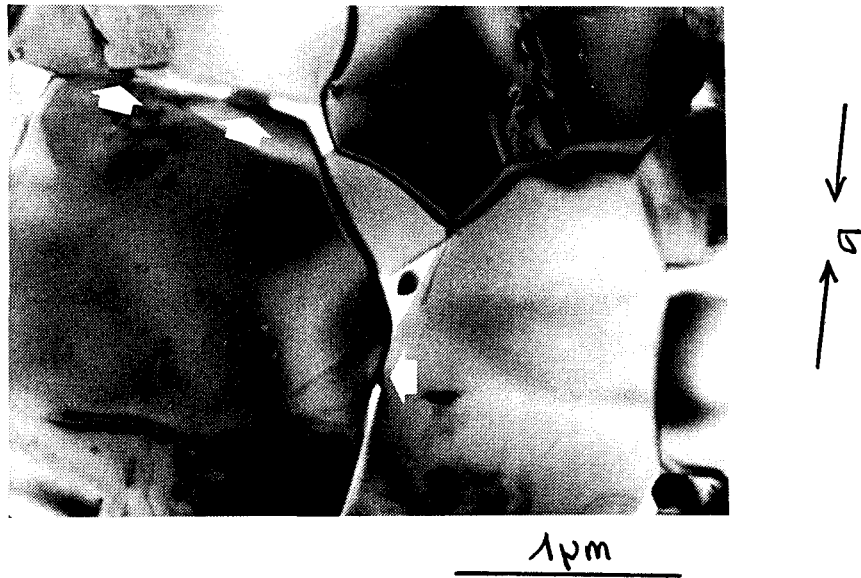


Figure VI.9 : Evacuation de la phase vitreuse des noeuds triples..

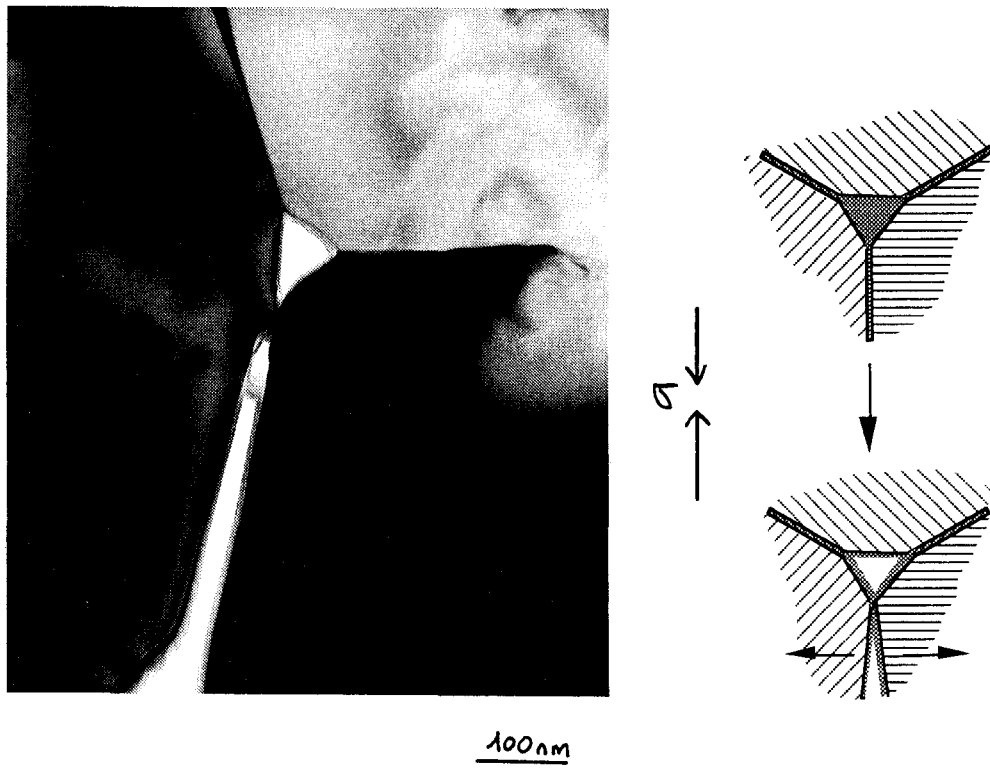


Figure VI.10 : Film vitreux continu ségrégeant aux joints de grains.

Après déformation, un grand nombre de poches présente une recristallisation partielle de la phase vitreuse (fig. VI.11). L'analyse chimique nous indique une phase cristalline riche en Yttrium, Silicium et Oxygène. En comparant celle-ci à celles effectuées par G. Bernard-Granger [22] lors de l'étude de la dévitrification de la phase vitreuse du nitrure de silicium, on peut identifier cette phase cristalline comme étant un disilicate d'yttrium.

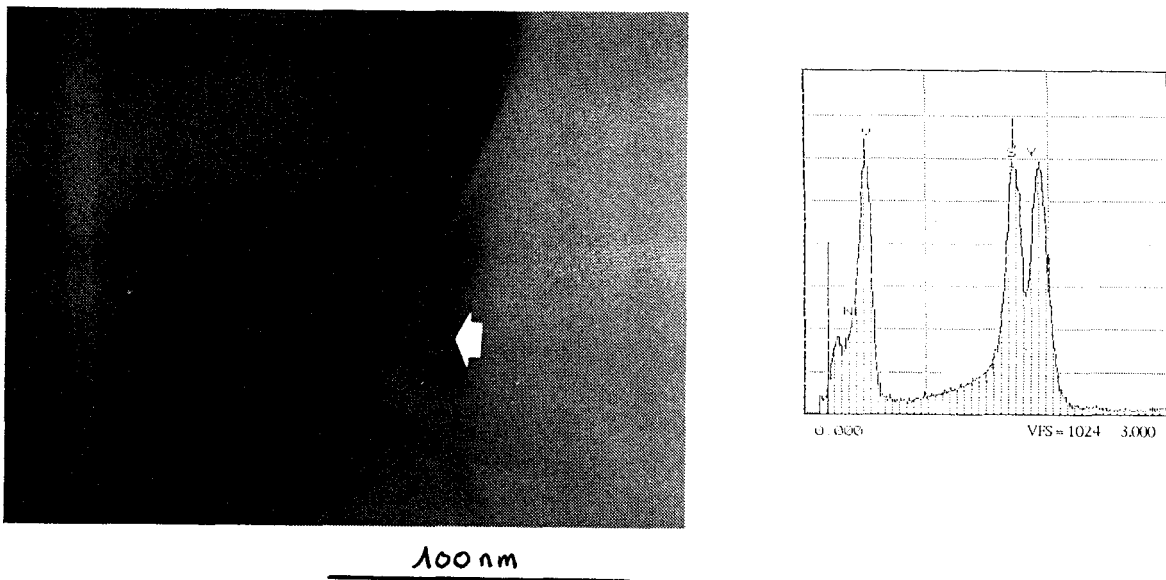


Figure VI.11 : Poche recristallisée analysée (c).

La dévitrification partielle peut se produire également au sein de la phase intergranulaire des joints ayant subi des décohésions. L'analyse chimique de la phase vitreuse ségrégeant au niveau de la poche recristallisée ne montre plus la présence d'Yttrium. Le film vitreux résiduel semble donc composé uniquement de Silicium et d'Oxygène (SiO_2) (fig. VI.12).

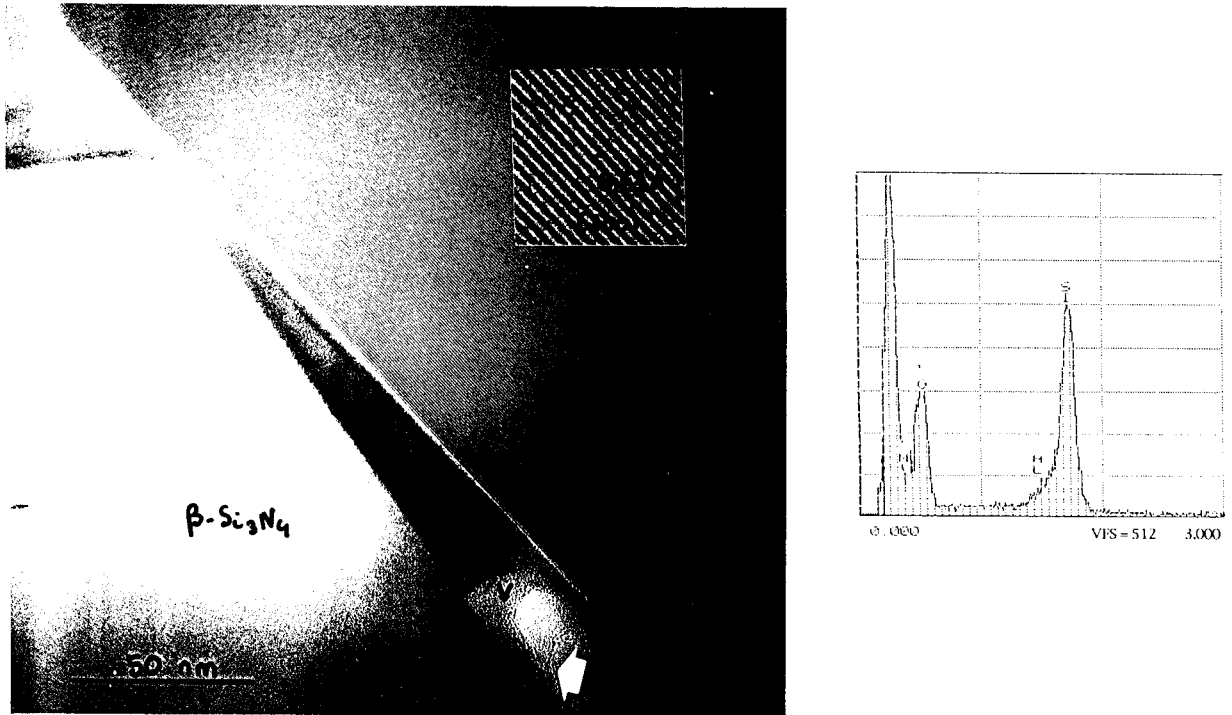


Figure VI.12 : Analyse de la phase vitreuse (v), (c) phase recristallisée.

II. ECHANTILLONS DE TYPE B.

En règle générale, la microstructure rencontrée dans les échantillons B après déformation ne se différencie de celle examinée initialement que du fait de la croissance granulaire. Les observations ne mettent pas en évidence les signes distinctifs de l'activité des dislocations. Les grains demeurent le plus souvent dénués de dislocations ce qui est conforme aux observations effectuées sur les céramiques à grains submicroniques.

Du fait d'un début de croissance exagérée de certains grains, la microstructure est moins homogène après déformation; la distribution de taille de grain apparaît bimodale avec des grains microniques dont le rapport d'aspect a augmenté et des grains submicroniques qui sont demeurés quasiment-équiaxes (fig. VI.13 et VI.14).

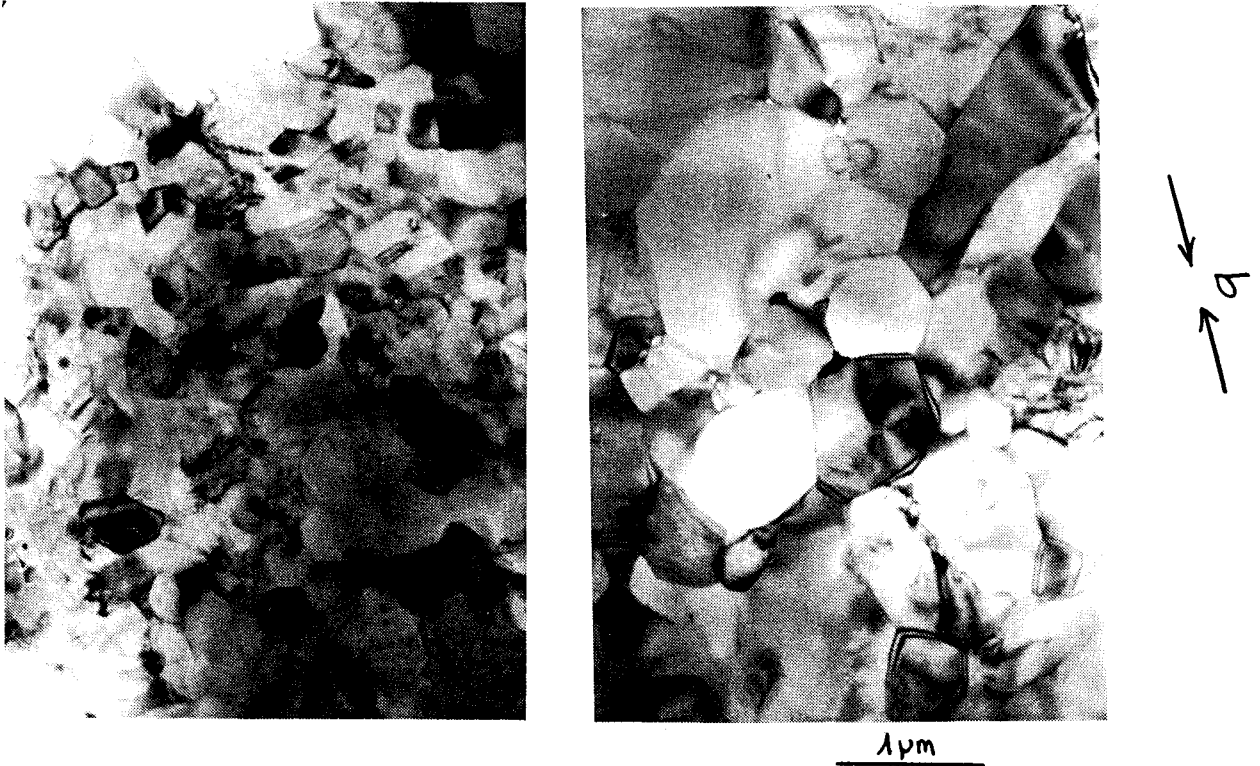


Figure VI.13 : Microstructure (a) avant déformation; (b) après déformation
 (1643°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,38 \cdot 10^{-6}/s$, $\epsilon = 39\%$, $t = 2350 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 23 \text{ MPa}$).

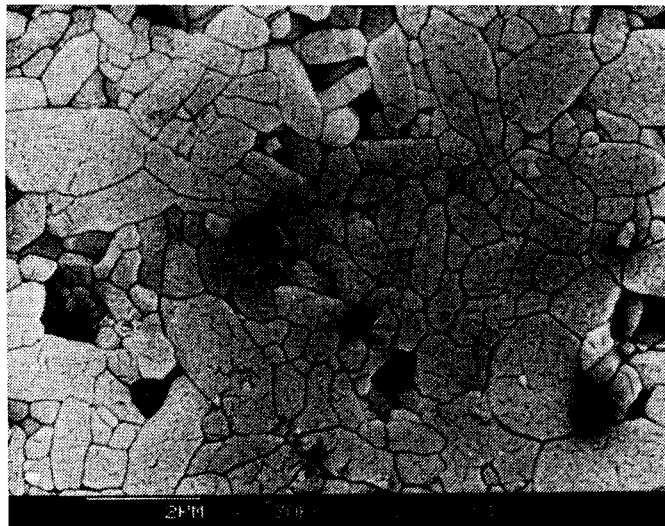


Figure VI.14 : Coupe perpendiculaire à la contrainte appliquée
 (observation au MEB en électrons rétro-diffusés).

Cette croissance granulaire anisotrope est caractéristique d'un mécanisme de dissolution-précipitation en présence d'une phase vitreuse.

Il faut noter que jusqu'à des taux de déformation de 40% il n'a pas été possible de mettre en évidence une orientation cristallographique privilégiée des grains de Si_3N_4 par rapport à l'axe de la contrainte comme cela a été observé récemment lors de grandes déformations en traction de Si_3N_4 [2-4].

A l'échelle de la microscopie électronique conventionnelle l'évolution de la phase vitreuse n'est pas très importante. Certes on observe la présence de poches partiellement recristallisées, mais il demeure un important volume de très petites poches non dévitrifiées (fig. VI.15 et VI.16).



200 nm

Figure VI.15 : Poches de phases vitreuses après déformation
(1643°C, $\dot{\epsilon}_0 = 1,38 \cdot 10^{-6}/s$, $\epsilon = 39\%$, $t = 2350 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 23 \text{ MPa}$).

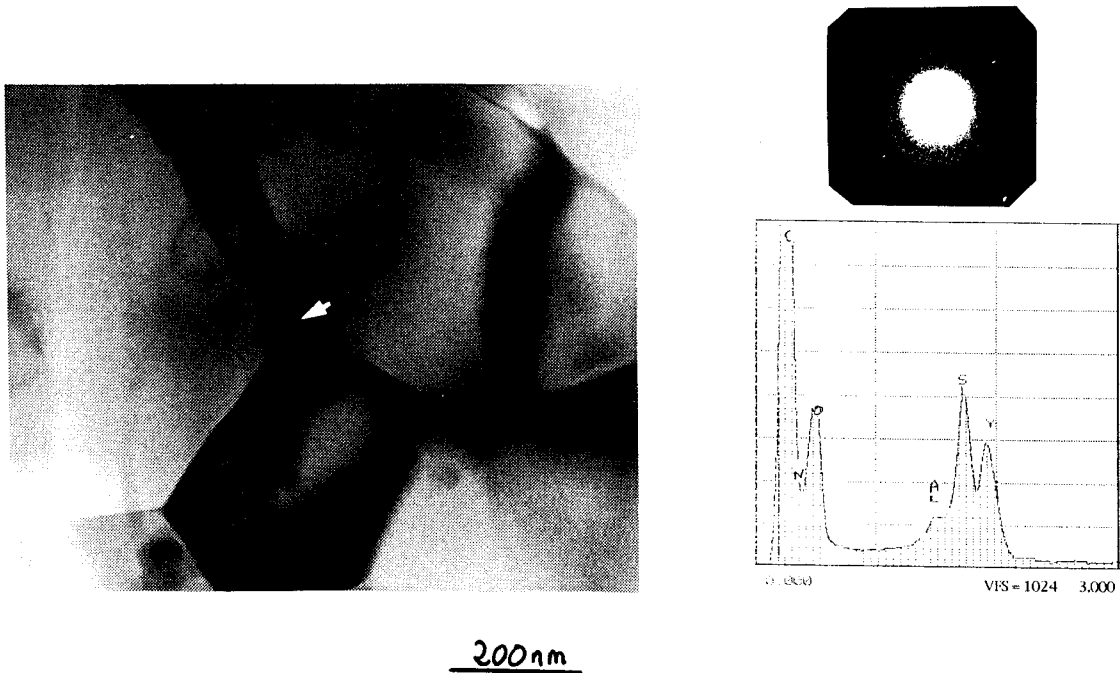


Figure VI.16 : Analyse chimique de la phase vitreuse.

(1643°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,38 \cdot 10^{-6}/\text{s}$, $\epsilon = 39\%$, $t = 2350 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 23 \text{ MPa}$).

Pour une contrainte de 23 MPa proche de la contrainte critique σ_c , les effets viscoélastiques qui mettent en évidence des contacts entre grains se situent principalement sur des joints de grains orientés perpendiculairement à la contrainte appliquée (fig. VI.17). Aux contraintes plus élevées les effets viscoélastiques montrent des contacts bloquants sur des joints de grains qui ne présentent plus d'orientation particulière avec la contrainte.

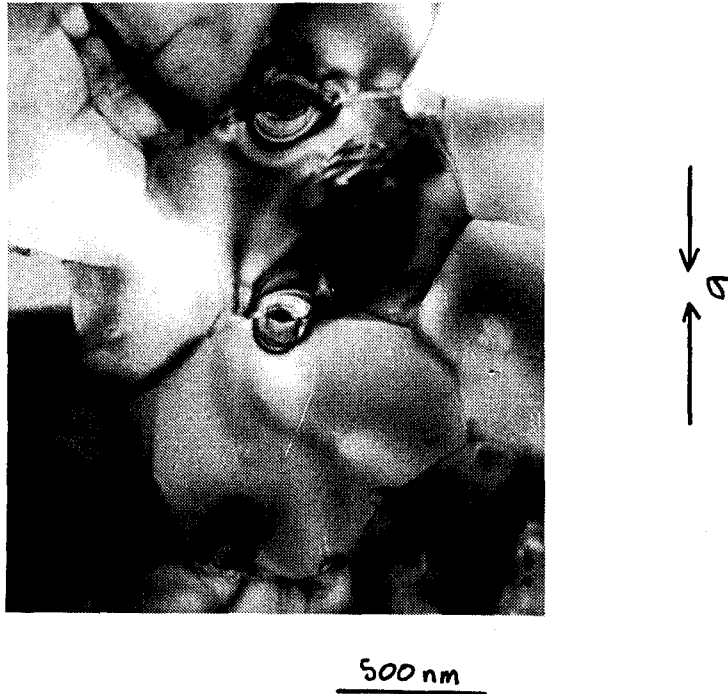


Figure VI.17 : Effets viscoélastiques sur des joints de grains perpendiculaires à la contrainte appliquée. (1643°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,38 \cdot 10^{-6}/\text{s}$, $\epsilon = 39\%$, $t = 2350 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 23 \text{ MPa}$).

Au regard du matériau de type A qui est essentiellement fragile, la résistance du matériau B à la propagation des microfissures est remarquable pour les différents stades de la déformation que nous avons analysés.

La déformation dans les stades I et II s'effectue pratiquement sans endommagement du matériau. Après un taux de déformation de 39%, l'essai effectué à la plus basse vitesse n'entraîne une chute de densité que de 0,2%, que l'on observe en microscopie électronique en transmission sous la forme de très rares cavités aux noeuds triples (fig. VI.18). Ce comportement est comparable à celui de la zircone qui constitue la céramique superplastique unanimement reconnue. Pour des conditions de déformation plus sévères, la transition vers le stade III se produit avec un endommagement un peu plus

conséquent qui se manifeste par une augmentation en taille et en nombre des cavités (fig. VI.19).



Figure VI.18 : Rares cavités observées dans le stade II de déformation, (1643°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,38 \cdot 10^{-6}/\text{s}$, $\epsilon = 39\%$, $t = 2350 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 23 \text{ MPa}$).



Figure VI.19 : Endommagements observés au passage vers le stade III de la déformation. (1695°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}/\text{s}$, $\epsilon = 39\%$, $t = 475 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 80 \text{ MPa}$).

En fin de stade III, pour des déformations très importantes comprises entre 50 et 80%, le matériau présente maintenant une cavitation extensive aux noeuds multiples, les cavités allant jusqu'à occuper parfois entièrement des joints de grains ou ayant coalescé pour former des microfissures dont les fronts ne sont pas aigus. Ces décohésions se produisent maintenant sur des joints inclinés de façon quelconque par rapport à la contrainte appliquée (fig. VI.20).

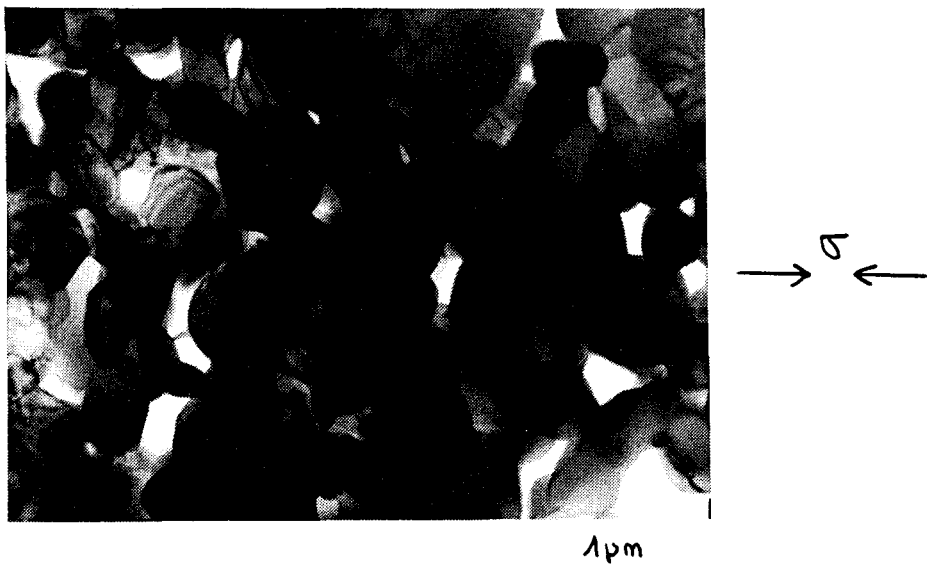


Figure VI.20 : Endommagements observés dans le stade III de la déformation.

(1643°C , $\dot{\epsilon}_0 = 1,2 \cdot 10^{-5}/\text{s}$, $\epsilon = 64\%$, $t = 700 \text{ min}$, $\sigma_{\text{maxi}} = 110 \text{ MPa}$).

III. CONCLUSION.

L'étude microstructurale a montré une grande différence entre les deux types de matériau.

Dans le matériau A, le changement le plus notable dans la microstructure concerne l'apparition de très nombreuses cavités aux noeuds multiples dans les conditions de sollicitation les plus sévères. La germination, la croissance et la coalescence de ces cavités conduisent à la formation de microfissures. La percolation de ces dernières dans les plans de cisaillement maximum entraîne rapidement la ruine de l'échantillon et ne permet pas de dépasser des taux de déformation supérieures à 20%.

Dans le matériau B, l'endommagement est beaucoup moins sévère. Même pour des taux de déformation importants, les cavités occupent tout au plus la totalité d'un ou deux grains et leur orientation est aléatoire par rapport à celle de la contrainte appliquée. Dans ce dernier matériau, la structure évolue faiblement sauf en ce qui concerne une croissance de grains en présence d'une phase vitreuse. Le manque d'évidence de l'activité des dislocations est aussi un facteur important dans la détermination des mécanismes de déformation. La microstructure plus fine et équiaxe a permis d'atteindre, cette fois ci, à basse contrainte des déformations supérieures à 40% sans endommagement important de l'échantillon.

Enfin les effets viscoélastiques ont bien mis en avant le rôle de la phase vitreuse résiduelle dans la plasticité du nitrure de silicium.

CHAPITRE VII :

DISCUSSION.

L'étude vise à comprendre la déformation à chaud du nitrure de silicium à grains fins, pour mieux cerner les conditions expérimentales susceptibles de conduire à un comportement superplastique de cette céramique technique.

Dans le nitrure de silicium, il est établi que la présence d'un film vitreux résiduel conditionne le comportement mécanique à haute température. La stabilité de ce film vitreux étant au centre de nos préoccupations, c'est afin de mieux caractériser le rôle de cette phase résiduelle que des matériaux avec et sans ajouts de frittage ont été étudiés respectivement par le L.S.P.E.S. de Lille et le L.P.M. de Meudon.

On sait que, selon la microstructure des matériaux céramiques, de nombreux mécanismes peuvent intervenir au cours de la déformation ou de la rupture : mouvements de dislocations, glissements aux joints de grains, mécanismes diffusionnels, écoulement visqueux, cavitation, décohésion et microfissuration intergranulaire. Ce chapitre développe donc l'interprétation du comportement mécanique observé, pour les matériaux avec ajouts, afin de répondre aux questions fondamentales (mécanismes de déformation, domaine superplastique, ...) que pose l'objectif visé de la déformation de ce type de matériau.

Pour le matériau A, il s'agit de comprendre principalement à l'aide des observations microstructurales comment s'opère l'accommodation des incompatibilités de la déformation entre grains voisins. Pour le matériau B, il s'agit de discuter l'équation de déformation établie et les valeurs numériques des différents paramètres de l'activation thermique.

I. MATERIAU DE TYPE A.

Le comportement de ce matériau, de même composition que celui de type B, met bien en évidence l'importance de la microstructure sur l'accommodation des incompatibilités de déformation entre grains voisins.

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

La germination des cavités aux noeuds triples des joints de grains visible dans un matériau faiblement déformé ($\epsilon = 8\%$) à basse contrainte atteste d'un glissement aux joints de grains. Il est établi que le glissement aux joints de grains dans les polycristaux est contrôlé par les mécanismes d'accommodation des incompatibilités développées aux noeuds multiples des joints : processus de diffusion, mouvement de dislocations. Lorsque la cinétique de diffusion est trop lente et que les grains ne peuvent se déformer plastiquement, des cavités doivent nécessairement s'ouvrir aux noeuds triples afin de maintenir la continuité de la déformation. La présence de ces cavités après la déformation est donc une preuve indirecte de la manifestation d'un glissement aux joints de grains.

Les contrastes d'effet viscoélastique observés en microscopie électronique en transmission après déformation fournissent d'autres témoignages d'un glissement aux joints de grains, en présence d'une phase liquide, bloqué par un obstacle tel que des marches du joint lui-même.

Lors des conditions de déformation spécifiques qui accentuent les problèmes d'accommodation (grande vitesse de déformation imposée, microstructure enchevêtrée de grains non équiaxes, faible viscosité de la phase intergranulaire, cinétique de diffusion trop lente), le glissement aux joints de grains non accommodé a été mis en évidence de façon systématique

dans le matériau de type A. Cela lui confère un comportement essentiellement fragile caractérisé par la décohésion des joints de grains et la propagation de microfissures conduisant à la rupture.

En fluage, seules quelques cavités aux noeuds triples sont apparues. Il semble que dans ce type d'essai les mécanismes d'accommodation soient mieux opérant. Dans le domaine de contrainte ($\sigma = 100-300$ MPa) où la vitesse de déformation est sensible à la contrainte, un exposant de contrainte variant de 1 à 3 avec la contrainte est interprété par P. Eveno et al [52] comme étant caractéristique d'un mécanisme de glissement aux joints accommodé par diffusion avec une contribution progressive de la croissance diffusives des cavités.

II. MATERIAU DE TYPE B.

La déformation de ce matériau peut se décomposer, à vitesse imposée, en trois stades : Les deux premiers stades correspondent à une déformation dont les conditions d'accommodation sont satisfaisantes tandis que le troisième stade se rapproche du comportement fragile observé pour le matériau de type A.

Il a été possible de déformer de 40%, à 1643°C et à une vitesse de déformation de $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, ce matériau élaboré avec une quantité infime d'ajouts ($0,5\%_m \text{ Al}_2\text{O}_3$, $0,5\%_m \text{ Y}_2\text{O}_3$). La déformation se produit sans endommagement de la microstructure optimisée ($d=0,5 \mu\text{m}$, grains équiaxes). A 1600°C, le matériau B présente pour une même contrainte, des vitesses de déformation supérieures de près de deux ordres de grandeur à celles du matériau pur dont la microstructure est cependant plus fine ($d=0,25 \mu\text{m}$). Cette observation met bien en évidence le rôle déterminant de la nature de la phase intergranulaire résiduelle.

I I.1) Interprétation de l'exposant de contrainte.

Le mécanisme contrôlant la cinétique de déformation est habituellement identifié à partir des valeurs déterminées expérimentalement de l'énergie d'activation et de la sensibilité à la contrainte d'une part, et en rapprochant ces paramètres expérimentaux et les observations microstructurales d'autre part.

La valeur proche de l'unité de l'exposant de contrainte n en dessous d'une contrainte appliquée critique σ_c voisine de 20 MPa et le manque d'évidences microstructurales de l'activité des dislocations écartent les mécanismes de déformation intragranulaire reposant sur le mouvement des dislocations. Ces faits suggèrent plutôt une déformation par un mécanisme diffusionnel, courant dans le nitrure de silicium à phase vitreuse résiduelle et qui correspond au phénomène de dissolution-diffusion-précipitation mettant en jeu les interfaces verre-cristal et le verre lui-même.

Au dessus de la contrainte critique, l'exposant de contrainte est inférieur à l'unité et sa valeur moyenne est de l'ordre de 0,5. Pour bien appréhender l'importance de ce résultat, il faut noter que l'équation mécanique doit permettre de prédire à un instant donné, non seulement l'état du matériau déformé, mais aussi son évolution ultérieure. C'est pour cela que l'équation stationnaire relie, à une température constante, les deux variables mécaniques, que sont la contrainte appliquée et la vitesse de déformation à un paramètre rendant compte de la microstructure de l'échantillon :

$$\dot{\epsilon} = k'(S,T) \left(\frac{\sigma}{\sigma_r} \right)^n$$

Dans cette équation l'exposant de contrainte n est habituellement supérieur ou égal à 1, l'écoulement visqueux Newtonien ($n=1$) étant un cas limite.

Dans certaines études antérieures des exposants de contrainte inférieurs à l'unité ont été interprétés comme le résultat d'un état non stationnaire du fait de l'évolution de la phase intergranulaire pendant la détermination de l'exposant. Par exemple, le film de SiO_2 qui recouvre la surface oxydée passivement du nitrure de silicium crée un gradient de composition sous l'effet duquel les cations de la phase intergranulaire vont migrer du coeur vers la surface de l'échantillon, entraînant ainsi une diminution de la vitesse de déformation au cours d'un stade transitoire très long. B.S.B. Karunaratne [81-82] et al., et T. Chartier [83] et al. ont observé ce type de transitoire lors du fluage sous air de Si_3N_4 à température plus basse et pour des déformations plus faibles que dans cette étude. Selon ces auteurs, les exposants de contrainte inférieurs à l'unité déterminés dans ces conditions proviennent de ce régime non stationnaire au cours duquel se produit une modification de la composition de la phase liquide résiduelle. On peut également envisager une éventuelle dévitrification de la phase vitreuse (recristallisation) et comme le fait T. Chartier, la possibilité d'une extrusion du film vitreux intergranulaire.

Le problème de l'écoulement visqueux de la phase intergranulaire a retenu l'attention de nombreux auteurs. Une extrusion de la phase vitreuse peut être mise en évidence lors de l'observation de la surface d'éprouvettes déformées [84]. Cette extrusion se traduit par la diminution du volume de la phase vitreuse, présente aux points triples, et de l'épaisseur du film intergranulaire. Dans le cas des essais réalisés en flexion, cette réduction est plus importante dans les zones en compression que dans celles en traction : cela est dû à la migration de la phase vitreuse, des régions en compression vers les régions en traction, sous l'effet d'un gradient de pression hydrostatique, propre à l'essai de flexion [85].

En essai uniaxial, ce mécanisme d'écoulement visqueux permet d'obtenir des déformations quasi-stationnaires très faibles (de l'ordre du pour-cent), plus grandes en traction qu'en compression. Wilkinson et al. [86] ont montré que dans le domaine de température 1200-1400°C, le mécanisme d'écoulement

visqueux pouvait fournir une contribution appréciable au début du fluage du nitrure de silicium. A haute température, si la viscosité dynamique de la phase intergranulaire est très faible, on peut ne pas enregistrer ce stade préliminaire de la courbe de déformation puisqu'il se déroule simultanément à la mise en charge de l'éprouvette. Seul le mécanisme classique de dissolution-diffusion-précipitation sera alors observable.

L'exposant de contrainte de 0,5 qui est obtenu dans cette étude ne peut pas être attribué soit à un régime non stationnaire, soit à un écoulement visqueux préliminaire puisque le matériau présente, à basse contrainte, un exposant de contrainte proche de l'unité, et que les taux de déformation explorés en superplasticité sont importants. Exprimé en terme de viscosité apparente, cet exposant inférieur à l'unité correspond à un caractère globalement rhéoépaississant en cisaillement du matériau au delà de la contrainte critique σ_c de 20 MPa. Plusieurs auteurs ont observé récemment une variation significative de l'exposant de contrainte ($n < 1$, $n \geq 1$) en fonction de la contrainte appliquée, mais la première analyse exhaustive de ce comportement rhéoépaississant revient à I.W. Chen et al. [3] qui l'ont mis en évidence à basse contrainte au cours d'essais de superplasticité de nitrure de silicium en compression entre 1500 et 1600°C.

Lors de la déformation sous azote d'un composite $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}_w$, Nixon et al. [87] et Koester et al. [88] ont pour leur part examiné le domaine haute contrainte de la transition au cours de laquelle l'exposant de contrainte passe d'une valeur $n < 1$ à une valeur $n \geq 1$, au dessus d'une contrainte appliquée de 225 MPa. On peut remarquer le peu d'influence des whiskers de carbure de silicium sur leurs résultats. L'étude microstructurale complémentaire en microscopie électronique à haute résolution (M.E.H.R.) de K.L. More [89] a montré que la variation de l'exposant de contrainte pouvait être reliée à une déplétion du film vitreux intergranulaire qui n'est plus détectable dans la majorité des joints de grains au dessus de la contrainte de 225 MPa, alors qu'il est encore présent à plus basse contrainte.

I.W. Chen et al. [3] ont recherché l'origine du rhéoépaississement dans le modèle théorique de D.R. Clarke [20] qui prévoit une force de répulsion entre grains de nitrure de silicium mouillés par une phase liquide. Au dessus d'une contrainte critique locale de compression σ^* certains grains peuvent s'assécher par la déplétion du film intergranulaire visqueux formant ainsi des inclusions rigides dans une matrice Newtonienne (conf. §II.IV). On conçoit aisément qu'en raison de l'orientation aléatoire des grains, le nombre de joints de grains supportant une compression locale supérieure à σ^* , et donc la fraction volumique d'inclusions rigides, sera une fonction croissante de la contrainte appliquée, au delà de la contrainte de transition.

En conclusion, un exposant de contrainte inférieur à l'unité n'est pas toujours le reflet d'un état de déformation non stationnaire résultant d'une évolution de la phase intergranulaire (changement de composition ou recristallisation) principalement liée à la cinétique de transformation et perceptible au cours d'un long fluage transitoire, mais peut aussi correspondre, comme dans notre cas et celui de Chen, au comportement stationnaire d'un "matériau composite" constitué d'une matrice de faible viscosité, s'auto-renforçant en inclusions rigides sous l'action de la contrainte appliquée.

II.2). Analyse du comportement rhéoépaississant du matériau.

Le phénomène de rhéoépaississement dû à la déplétion du film intergranulaire peut expliquer le fort taux de durcissement que l'on observe dans nos essais au dessus de la contrainte critique $\sigma_c = 20$ MPa. En effet, on peut montrer (annexe II) que le rapport des taux de durcissement apparents (défini par $d\sigma/d\varepsilon$) après et avant la transition s'exprime par un terme d'amplification $G(\sigma)$ qui est une fonction croissante de la contrainte appliquée (fig. VII.1) :

$$G(\sigma) = 2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{0,5} \quad (\text{AII-2})$$

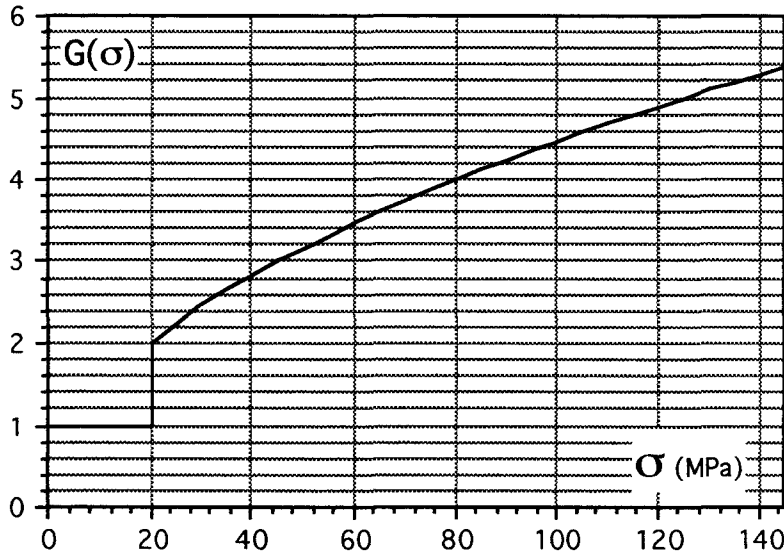


Figure VII.1 : Facteur de durcissement $G(\sigma)$.

Dans le même esprit, si l'on note σ_m la contrainte d'écoulement que présenterait la matrice en l'absence de phénomène rhéoépaississant, la figure VII.2 illustre la transition qui existe entre celle-ci et la contrainte réellement observée σ pour le matériau "biphasé" :

$$\sigma = \frac{\sigma_m^2}{\sigma_c} \quad (\text{AII-4})$$

Le phénomène rhéoépaississant s'explique par l'apparition d'une fraction volumique v_f d'inclusions rigides au sein de la matrice Newtonienne que l'on peut calculer aisément à partir de la loi expérimentale de déformation (relation CII-10 et CV-9) ou théoriquement à partir du modèle de Chen et Hwang [3].

La fraction volumique expérimentale se déduit des équations suivantes :

$$\dot{\epsilon} = (1 - v_f)^{2,5} \dot{\epsilon}_m \quad (\text{CII-10})$$

$$\text{et } \begin{cases} \dot{\epsilon}_m = k'(S) \frac{\sigma}{\sigma_r} & \text{pour } \sigma \leq \sigma_c \\ \dot{\epsilon} = k'(S) \frac{(\sigma \cdot \sigma_c)^{0.5}}{\sigma_r} & \text{pour } \sigma \geq \sigma_c \end{cases} \quad (\text{CV-9})$$

. $\dot{\epsilon}$: Vitesse de déformation du matériau "biphasé",

. $\dot{\epsilon}_m$: Vitesse de déformation de la matrice Newtonienne.

$$\Rightarrow v_f = 1 - \left(\frac{\sigma_c}{\sigma} \right)^{\frac{1}{5}} \quad (\text{CVII-1})$$

Selon le modèle théorique de Chen et Hwang, la fraction volumique d'inclusions rigides s'exprime par :

$$(1-v_f) = \left(\frac{1}{4} + \frac{\sigma^*}{2\sigma} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\sigma \geq 2/3 \sigma^*) \quad (\text{CII-12})$$

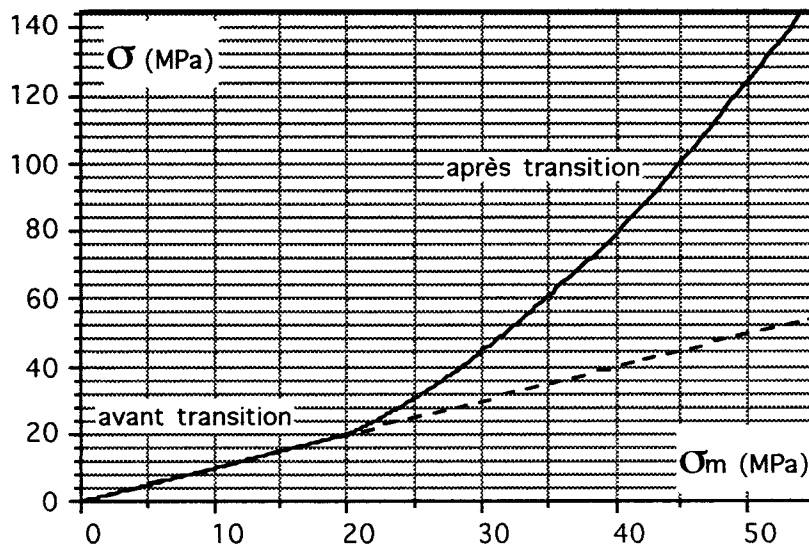


Figure VII.2 : Relation $\sigma(\sigma_m)$ de part et d'autre de la transition.

Les variations théorique et expérimentale de la fraction volumique de la phase rigide avec la contrainte appliquée sont comparées sur la figure VII.3.

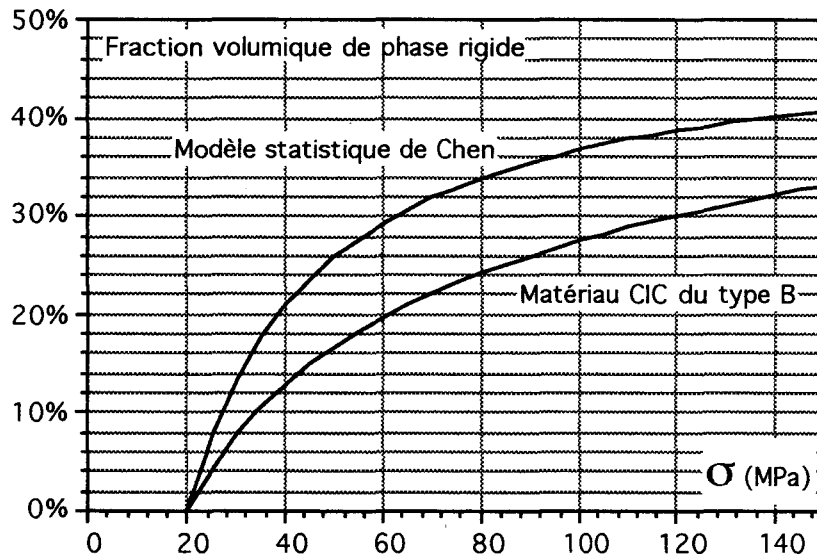


Figure VII.3 : Comparaison des fractions volumiques de phase rigide théoriques et expérimentales.

Le modèle avancé par Chen et Hwang tient compte au niveau microscopique de la distribution statistique de l'orientation des joints de grains par rapport à la contrainte appliquée, à partir d'une microstructure dont la géométrie est idéale et immuable. La différence entre les deux variations de la fraction volumique peut s'expliquer par la microstructure réelle constituée de grains de taille et de forme différentes et qui subissent des événements d'intercalation au cours de la déformation. De ce fait, la matrice réelle semble durcir un peu moins vite que le matériau "idéal".

Sur ces courbes on remarque également qu'au delà d'une certaine contrainte le modèle ne sera peut être plus adapté; car les inclusions rigides n'étant plus parfaitement diluées dans la matrice Newtonienne, des problèmes de percolation apparaîtront. Le matériau deviendra alors éventuellement plus fragile.

Finalement, on peut comparer en échelle réduite bi-logarithmique (fig. VII.4) la loi théorique de la sensibilité à la contrainte de la vitesse de

déformation issue du modèle de Chen et Hwang avec la loi expérimentale déduite de nos résultats. La viscosité apparente est ici définie par $\eta = 1/k'(S)$. Ici encore, la transition expérimentale est moins abrupte que la transition théorique traduisant une déplétion du film assez progressive.

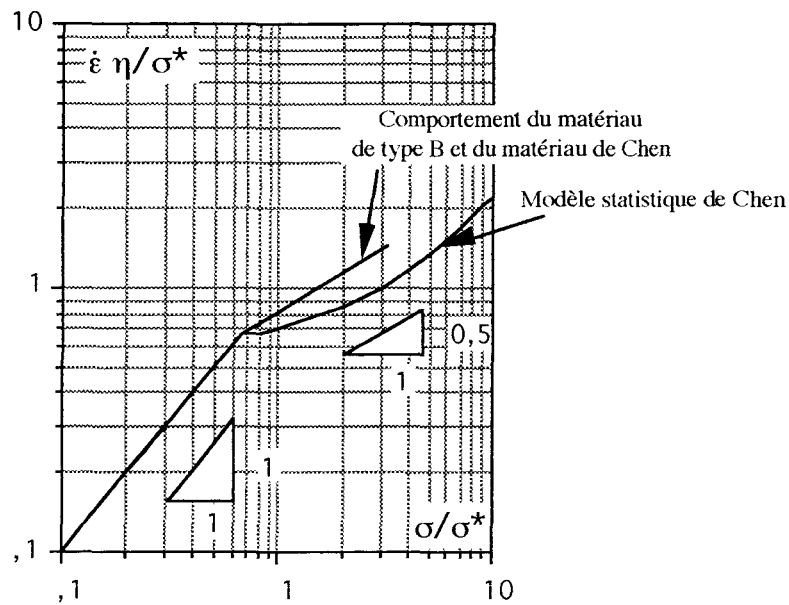


Figure VII.4 : Comparaison du comportement des matériaux de type B et de Chen avec le modèle rhéoépaississant de Chen.

II.3). Interprétation de l'allure des courbes obtenues à vitesse de traverse constante (annexe II).

Les courbes obtenues à vitesse de traverse imposée constante présentent un durcissement qui résulte d'une part d'une augmentation de la vitesse de déformation vraie avec l'éprouvette (la longueur de l'éprouvette diminuant avec celle-ci) et d'autre part du durcissement structural du matériau (croissance granulaire, évolution du film vitreux,...). Ceci peut être analysé d'une manière simple à partir de la loi de déformation obtenue expérimentalement. On peut en particulier retrouver l'allure des courbes

théoriques de déformation qui seraient déterminées, d'une part à vitesse de déformation nominale $\dot{\epsilon}_0$ (vitesse de déformation constante, durcissement structural, et phénomène rhéoépaississant) et, d'autre part sans phénomène rhéoépaississant (vitesse de déformation constante et durcissement structural seul).

En inversant l'équation de fluage du type $\dot{\epsilon} = k'(S,T) \left(\frac{\sigma}{\sigma_r}\right)^n$ on obtient ainsi les courbes d'évolution de la contrainte (fig. VII.5-6-7) :

- . $\sigma(\dot{\epsilon})$: évolution de la contrainte à vitesse de traverse constante (essai réel),
- . $\sigma(\dot{\epsilon}_0)$: évolution de la contrainte calculée à vitesse de déformation nominale $\dot{\epsilon}_0$.
- . $\sigma_m(\dot{\epsilon}_0)$: évolution de la contrainte calculée à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}_0$ dans l'hypothèse d'une matrice ne présentant pas de comportement rhéoépaississant.

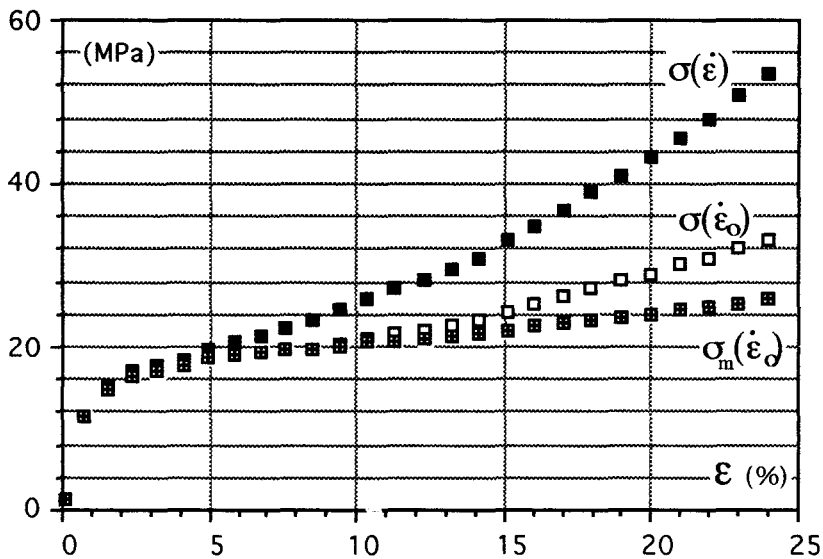


Figure VII.5 : Différentes contributions de l'essai effectué à vitesse de traverse constante avec la vitesse initiale $\dot{\epsilon}_0 = 4,78.10^{-6}/s$.

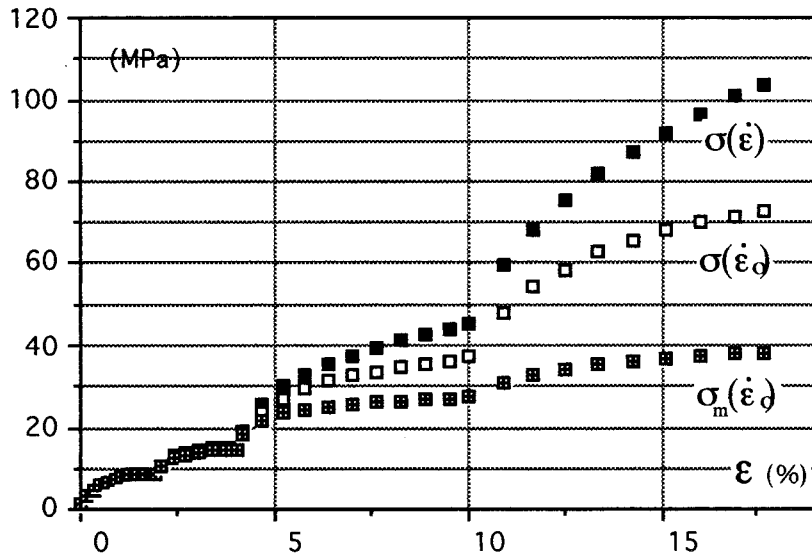


Figure VII.6 : Différentes contributions de l'essai effectué à vitesse de traverse constante avec les vitesses non corrigée du taux de déformation :
 a) $\dot{\epsilon}_0 = 2,39.10^{-6}/s$; $4,06.10^{-6}/s$; $7,17.10^{-6}/s$ et $9,56.10^{-6}/s$;

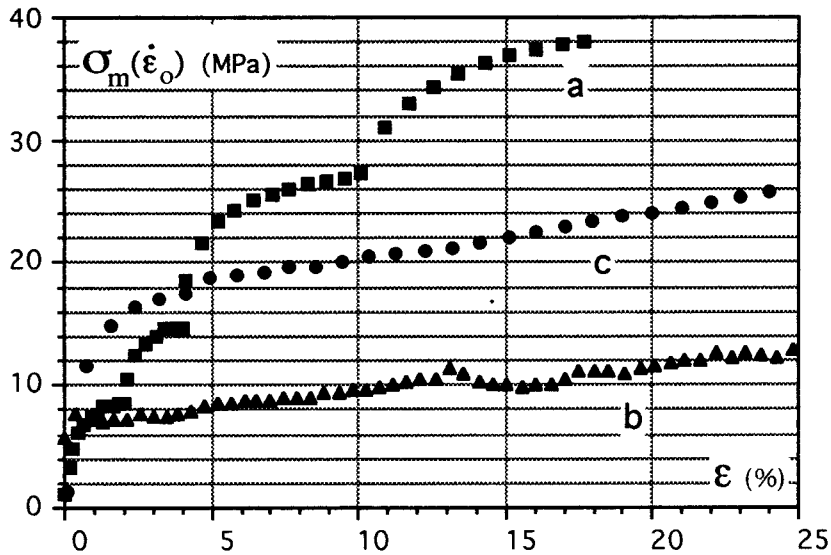


Figure VII.7 : Courbes calculées à vitesse de déformation nominale pour une matrice ductile sans comportement rhéoépaississant (deuxième série d'essais) :
 (a) $\dot{\epsilon}_0 = 2,39.10^{-6}/s$; $4,06.10^{-6}/s$; $7,17.10^{-6}/s$ et $9,56.10^{-6}/s$.
 (b) $\dot{\epsilon}_0 = 2,38.10^{-6}/s$; (c) $\dot{\epsilon}_0 = 4,78.10^{-6}/s$;

Le durcissement observé sur les courbes de déformation, principalement du au changement structural (croissance granulaire, ...) à basse contrainte, est fortement amplifié aux contraintes élevées par le comportement rhéoépaississant du matériau. Le comportement rhéoépaississant explique donc la forme en "S" des courbes obtenues à vitesse de traverse constante.

I I.4). Interprétation de l'énergie d'activation.

La valeur d'énergie d'activation $Q = 614 \pm 50$ kJ/mole a été déterminée sous une contrainte constante de 20 MPa, par des sauts de température entre 1590 et 1638°C. Cette énergie d'activation isostructurale est plus faible que celle de la diffusion de l'azote dans les β -Si₃N₄ (780 kJ/mole) [90] et que celle attribuée à la diffusion Coble dans les YSiAlON biphasés : Si₃N₄-YAG (800-900 kJ/mole) [91]. Par contre, elle est assez proche de la valeur 645 kJ/mole de l'énergie d'activation de la densification du nitrure de silicium pressé à chaud en présence d'ajout d'Y₂O₃ à la température voisine de 1650°C [92]. Combinée aux observations de la microstructure après déformation et à l'exposant de $n=1$, elle peut être interprétée comme l'énergie d'activation de la diffusion dans le verre qui contrôle le mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation responsable de l'accommodation du glissement aux joints de grains dans les nitrures de silicium à phase vitreuse résiduelle .

CONCLUSION

En appliquant le même cycle de compression isostatique à chaud ($T=1900^{\circ}\text{C}$, $\sigma=200\text{ MPa}$) aux matériaux avec ($0,5\%_m\text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%_m\text{ Y}_2\text{O}_3$) et sans (matériau de Meudon) ajouts, deux types de microstructures très différentes sont obtenues. Le matériau réalisé sans ajout présente une microstructure homogène et équiaxe avec une taille de grain moyenne de $0,25\ \mu\text{m}$ tandis que celui élaboré avec ajouts révèle une microstructure hétérogène associée à une croissance exagérée de gros grains allongés de $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ au sein de matériau (Matériau de type A).

L'optimisation du cycle de compaction isostatique à chaud a permis de densifier le matériau avec ajouts à 1750°C sous une pression isostatique moyenne de 160 MPa (matériau de type B). Cette fois-ci la microstructure homogène est constituée de grains équiaxes d'une taille moyenne de $0,5\ \mu\text{m}$. Dans les mêmes conditions de frittage, le matériau sans ajout (matériau de Meudon) possède toujours à cette température un caractère pulvérulent et un faible taux de conversion $\alpha \rightarrow \beta$.

Une faible quantité d'ajouts ($0,5\%_m\text{ Al}_2\text{O}_3 + 0,5\%_m\text{ Y}_2\text{O}_3$) permet donc d'abaisser considérablement la température de formation de la phase liquide nécessaire au mécanisme de densification. Le matériau réalisé sans ajout montre que la transformation de phase $\alpha \rightarrow \beta$ est favorisée par la présence de cette phase liquide, ce qui confirme que la densification s'opère par un mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation à travers la phase liquide qui se forme entre les grains de nitrure de silicium au cours du frittage.

Les essais de déformation réalisés sur les échantillons de type A n'ont pas permis d'obtenir une déformation ductile importante et montrent un caractère fragile du matériau dans le domaine de déformation étudié ($1600\text{-}1750^{\circ}\text{C}$).

Le matériau de type B, de microstructure plus apte à la déformation (taille de grains submicronique, microstructure homogène et équiaxe), permet d'observer un comportement ductile dans un domaine important de

déformation et met en évidence le rôle important de la phase intergranulaire, montrant des vitesses de déformation supérieures à celles obtenues pour le matériau sans ajout étudié au L.P.M. de Meudon. Dans le domaine ductile, la déformation du matériau B se produit par : un écoulement de type Newtonien qui présente un comportement rhéoépaississant en cisaillement au dessus de 20 MPa, caractérisé par un exposant de contrainte de 0,5.

Les observations microstructurales ainsi que les essais mécaniques indiquent que la déformation s'effectue par glissement aux joints de grains accommodée par un mécanisme de dissolution-diffusion-précipitation. Le comportement rhéoépaississant observé au dessus de 20 MPa ne correspond pas à un changement du mécanisme élémentaire de déformation; il est lié à l'apparition d'une fraction volumique de grains qui se trouvent bloqués du fait de l'extrusion progressive de la phase liquide des joints de grains en compression sous l'effet de la contrainte appliquée.

La déformation vraie de 40% obtenue sans endommagement important de la matrice à 1643°C, pour une vitesse initiale de $2,4 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$, met en évidence la potentialité de formage superplastique du matériau de type B.

Une étude approfondie du comportement rhéoépaississant a montré que le durcissement apparent que l'on peut observer lors des essais à vitesse de déformation constante, liée à basse contrainte uniquement à l'évolution de la microstructure au cours de la déformation (croissance de grains,...), devient au dessus de 20 MPa une fonction croissante de la contrainte. Pour ce type d'essais, le comportement rhéoépaississant va donc entraîner une augmentation rapide de la contrainte, ce qui limitera la déformation maximale obtenue sans endommagement. Lors des essais de compression effectués à vitesse de déformation constante, il est donc préférable de rechercher le créneau superplastique pour des contraintes d'écoulement inférieures à 20 MPa, ou le plus proche possible de cette contrainte critique

afin d'avoir une bonne "lubrification" des joints de grains par la phase secondaire intergranulaire et permettre un bon glissement de ceux-ci.

Cette étude a donc permis de montrer dans un premier temps l'importance des ajouts de frittage sur la cinétique de densification et les propriétés mécaniques à haute température du matériau obtenu. Dans un second temps, la détermination des mécanismes de déformation nous a conduit à confirmer la transition observée à 20 MPa par Chen lors de la déformation en compression à haute température d'un SiAlON. Finalement les déformations élevées obtenues sans endommagement important de la matrice démontrent la possibilité de déformer superplastiquement le matériau B.

ANNEXE I

Détermination de la densité théorique des échantillons réalisés.

Dans l'hypothèse où l'oxygène se trouve sous la forme de silice, nous allons estimer dans cette annexe la masse volumique théorique des échantillons à partir de la mesure du taux d'oxygène réalisée à l'ONERA. La comparaison de celle-ci avec la mesure effectuée par pesée hydrostatique permet de nous assurer de la bonne densification du matériau.

Le tableau I résume les mesures d'oxygène effectuées sur la poudre de nitrure de silicium, le préfritté et les différents matériaux réalisés.

	Matériaux préfrittés O ₂ * (% massique)	Matériaux après CIC O ₂ * (% massique)
Si ₃ N ₄ pur	2,7	
Si ₃ N ₄ de type A	2,4	1,6
Si ₃ N ₄ de type B	2,4	1,95

Tableau I : Mesures du taux massique d'oxygène.

* Technique de fusion réductrice en creuset de graphite sous hélium, suivi du dosage par catharométrie du CO résultant (précision relative de 10%).

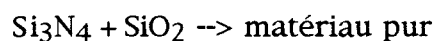
1) Calcul de la masse volumique théorique du préfritté sans ajout :

m_x : masse de constituant x.

M_x : masse molaire de constituant x.

ρ_x : masse volumique de constituant x.

Partant de l'hypothèse que le matériau est constitué de Si₃N₄ et de SiO₂ :



$$\text{O}_2\% = \frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{Si}_3\text{N}_4} + m_{\text{SiO}_2}}; \text{SiO}_2\% = \frac{m_{\text{SiO}_2}}{m_{\text{Si}_3\text{N}_4} + m_{\text{SiO}_2}} \text{ et } m_{\text{SiO}_2} = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{O}_2}} * m_{\text{O}_2}$$

$$\Rightarrow \text{SiO}_2\% = \frac{M_{\text{SiO}_2}}{M_{\text{O}_2}} * \text{O}_2\%$$

$$\rho_{\text{Matériau}} = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{Si}_3\text{N}_4} + m_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{Si}_3\text{N}_4} + V_{\text{SiO}_2}} = \frac{m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\left(\frac{m_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}\right) + \left(\frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}}\right)}$$

2) Calcul de la masse volumique théorique du matériau avec ajouts :

L'hypothèse cette fois sera :

99% ($\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$) + 0,5% Y_2O_3 + 0,5% Al_2O_3 --> matériau avec ajouts

Pour 100 gammes d'échantillon :

$$m_{\text{O}_2} = m_{\text{SiO}_2} * \left(\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}\right) + 0,5 * \left(\frac{3/2 M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right) + 0,5 * \left(\frac{3/2 M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Y}_2\text{O}_3}}\right)$$

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{m_{\text{O}_2} - 0,5 * \left(\left(\frac{3/2 M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right) + \left(\frac{3/2 M_{\text{O}_2}}{M_{\text{Y}_2\text{O}_3}}\right)\right)}{\left(\frac{M_{\text{O}_2}}{M_{\text{SiO}_2}}\right)}$$

$$m_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 99 - m_{\text{SiO}_2}$$

$$\rho_{\text{Matériau}} = \frac{m}{V} = \frac{m_{\text{Si}_3\text{N}_4} + m_{\text{SiO}_2} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} + m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Si}_3\text{N}_4} + V_{\text{SiO}_2} + V_{\text{Al}_2\text{O}_3} + V_{\text{Y}_2\text{O}_3}}$$

$$\rho_{\text{Matériau}} = \frac{100}{\left(\frac{m_{\text{Si}_3\text{N}_4}}{\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4}}\right) + \left(\frac{m_{\text{SiO}_2}}{\rho_{\text{SiO}_2}}\right) + \left(\frac{m_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}}\right) + \left(\frac{m_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3}}\right)}$$

3) Applications :

Valeurs des masses volumiques utilisées dans le calcul :

$\rho_{\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4} = 3,19 \text{ g/cm}^3$ (phase α avant CIC); $\rho_{\beta\text{-Si}_3\text{N}_4} = 3,20 \text{ g/cm}^3$ (phase β après CIC), $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 3,99 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Y}_2\text{O}_3} = 5,03 \text{ g/cm}^3$

Pour 100 g de matériau :

préfritté sans ajout :

$m_{\text{O}_2} = 2,7 \text{ g}$ $m_{\text{SiO}_2} = 5,06 \text{ g}$ $m_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 94,94 \text{ g}$ $\rho_{\text{Matériau}} = 3,12 \text{ g/cm}^3$

préfritté avec ajouts :

$m_{\text{O}_2} = 2,4 \text{ g}$ $m_{\text{SiO}_2} = 3,86 \text{ g}$ $m_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 95,14 \text{ g}$ $\rho_{\text{Matériau}} = 3,14 \text{ g/cm}^3$

CIC de type A

$m_{\text{O}_2} = 1,6 \text{ g}$ $m_{\text{SiO}_2} = 2,36 \text{ g}$ $m_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 96,64 \text{ g}$ $\rho_{\text{Matériau}} = 3,17 \text{ g/cm}^3$

CIC de type B

$m_{\text{O}_2} = 1,95 \text{ g}$ $m_{\text{SiO}_2} = 3,02 \text{ g}$ $m_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 95,98 \text{ g}$ $\rho_{\text{Matériau}} = 3,17 \text{ g/cm}^3$

4) Comparaison avec les mesures effectuées sur le matériau :

	calculée	mesurée
poudre de Si_3N_4	3,12	3,13*
préfritté sans ajout	3,12	3,13*
préfritté avec ajouts	3,14	3,15* (2,07**)
CIC type A	3,17	3,17**
CIC type B	3,17	3,18**

Tableau II : Comparaison de la densité calculée avec les mesures effectuées sur les échantillons.

* : mesure au picnomètre à hélium sur poudre (préfritté broyé).

** : mesure apparente par pesée hydrostatique.

ANNEXE II

Interprétation de l'allure des courbes obtenues à vitesse de traverse constante pour les échantillons de type B.

Les courbes que nous obtenons à vitesse de traverse imposée constante présentent un durcissement qui provient d'une part de l'accélération de la vitesse de déformation vraie au cours de la déformation et d'autre part du durcissement apparent du matériau. Du fait de la présence d'un film liquide interfacial dans le matériau ce durcissement comporte deux contributions : l'une se produit continûment au cours de la déformation et concerne principalement la croissance de grain, l'autre intervient au delà d'une contrainte de transition en modifiant les conditions de stabilité du film liquide interfacial.

A partir de la loi de déformation obtenue expérimentalement nous allons chercher à retrouver l'allure des courbes de déformation que l'on obtiendrait d'une part à vitesse de déformation constante et d'autre part pour un film liquide interfacial stable tout au long de la déformation. Au préalable nous allons comparer les taux de durcissement avant et après la transition pour un essai théorique effectué à vitesse de déformation nominale $\dot{\epsilon}_0$.

A 1643°C, en respectant la continuité de la vitesse de déformation à la transition ($\sigma = \sigma_c = 20$ MPa), la loi de déformation déterminée expérimentalement peut être décrite par la relation (CV-9) du chapitre V :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \sigma = \sigma_r \left(\frac{\dot{\epsilon}}{\alpha_\sigma k'(S)} \right)^{\frac{1}{n_\sigma}} & \\ \alpha_\sigma = 1 \text{ et } n_\sigma = 1 & \text{pour } \sigma \leq \alpha_c \\ \alpha_\sigma = \left(\frac{\alpha_c}{\sigma_r} \right)^{0,5} \text{ et } n_\sigma = 0,5 & \text{pour } \sigma \geq \alpha_c \end{array} \right. \quad (\text{CV-9})$$

Cette équation d'état s'applique aussi bien à vitesse de traverse constante qu'à vitesse de déformation constante (vitesse nominale $\dot{\epsilon}_0$).

1) Comparaison des taux de durcissement apparents avant et après la transition pour un essai théorique à vitesse de déformation nominale.

A vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}_0$ (vitesse de déformation nominale), si le coefficient structural $k'(S)$ est uniquement fonction de la déformation :

$$(CV-9) \Rightarrow \sigma^{n_\sigma} = \sigma_r^{n_\sigma} \frac{\dot{\epsilon}_0}{\alpha_\sigma k'(\epsilon)}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right) = - \frac{\dot{\epsilon}_0 \sigma_r^{n_\sigma}}{\alpha_\sigma k'^2(\epsilon) n_\sigma \sigma^{(n_\sigma-1)}} \left(\frac{dk'(\epsilon)}{d\epsilon} \right) = \theta(\epsilon, \dot{\epsilon}_0) \frac{\sigma_r^{n_\sigma}}{\alpha_\sigma n_\sigma \sigma^{(n_\sigma-1)}}$$

avant la transition : $\left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_{n_\sigma=1} = \theta(\epsilon, \dot{\epsilon}_0) \sigma_r \quad (AII-1)$

après la transition : $\left(\frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)_{n_\sigma=0,5} = 2 \theta(\epsilon, \dot{\epsilon}_0) \sigma_r \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{0,5} = G(\sigma) \theta(\epsilon, \dot{\epsilon}_0) \sigma_r \quad (AII-2)$

Le taux de durcissement apparent est donc multiplié après la transition par un terme amplificateur $G(\sigma) = 2 \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right)^{0,5}$ qui est une fonction croissante de la contrainte. Ceci confirme l'allure des courbes obtenues expérimentalement qui présentent une variation de durcissement après la transition.

2) Détermination de l'allure générale des courbes de déformation.

2.1) Correction due à l'augmentation de la vitesse de déformation.

L'exposant de contrainte isostructural étant connu, il est possible de retrouver l'allure des courbes de déformation à vitesse de déformation constante $\dot{\epsilon}_0$ (vitesse de déformation nominale) à partir des essais effectués à vitesse de traverse constante.

La vitesse de déformation vraie varie lors des essais à vitesse de traverse constante d'une façon exponentielle avec la déformation de l'échantillon lorsque l'on néglige la déformation élastique de la machine. Elle est liée à la vitesse de déformation nominale par :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp(-\epsilon) \quad (\text{CV-4})$$

$$(\text{CV-4}) \text{ et } (\text{CV-9}) \Rightarrow \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} = \exp(-\epsilon) = \frac{\alpha_{\sigma_{VTC}} \left(\frac{\sigma_{VTC}}{\sigma_r} \right)^{n_{\sigma_{VTC}}}}{\alpha_{\sigma_{VDC}} \left(\frac{\sigma_{VDC}}{\sigma_r} \right)^{n_{\sigma_{VDC}}}}$$

ce qui donne :

$$\begin{cases} \sigma_{VDC} = \sigma_{VTC} \exp(\epsilon) & \text{pour } \sigma_{VTC} \text{ et } \sigma_{VDC} < \sigma_c \\ \sigma_{VDC} = \sigma_{VTC} \exp(2\epsilon) & \text{pour } \sigma_{VTC} \text{ et } \sigma_{VDC} > \sigma_c \\ \sigma_{VDC} = (\sigma_c \cdot \sigma_{VTC})^{0,5} \exp(\epsilon) & \text{pour } \sigma_{VTC} \geq \sigma_c \text{ et } \sigma_{VDC} < \sigma_c \end{cases} \quad (\text{AII-3})$$

Ces relations permettent de tracer à partir des essais l'évolution de la contrainte calculée à vitesse de déformation nominale $\dot{\epsilon}_0$.

2.2) Correction due au comportement rhéoépaississant.

En notant σ_m la contrainte qu'aurait présenté le matériau sans la transition ($n=1$), il est facile de relier celle-ci à la contrainte obtenue lors des essais de déformation à vitesse de traverse constante :

$$(CV-9) \Rightarrow \begin{cases} \sigma = \sigma_m & \text{pour } \sigma \leq \sigma_c \\ \sigma = \frac{\sigma_m^2}{\sigma_c} & \text{pour } \sigma \geq \sigma_c \end{cases} \quad (AII-4)$$

Ces relation permettent de calculer la contribution du comportement rhéoépaississant sur la contrainte d'écoulement et de tracer à partir de nos essais des courbes théoriques ne présentant plus de phénomène rhéoépaississant.

ANNEXE III

Modélisation du film vitreux aux joints de grains dans les
céramiques par D.R. Clarke [20].

Le modèle développé par D.R. Clarke [20] permet d'estimer l'épaisseur d'équilibre d'un film liquide sous l'action des forces attractives à longue distance de Van der Waals et des forces répulsives induites par l'ordre structural du liquide au niveau des joints de grains.

1) Equilibre des forces :

Clarke considère les forces normales qui agissent à travers un film liquide d'épaisseur h qui mouille deux grains. Outre la contribution de la force appliquée, ces forces comprennent : la force de Van der Waals (un terme attractif agissant sur les grains situés de part et d'autre du joint de grain) et une force d'effet stérique (interaction répulsive due à la structure du liquide qui adopte un ordre orientationnel à proximité de chaque grain).

L'équilibre des forces normales qui agissent sur l'interface conduit à une relation entre les contraintes normales qui peut se mettre sous la forme :

$$P + \Pi_{vdw} + \Pi_s = 0 \quad (\text{AIII-1})$$

avec :

- P : contrainte normale appliquée,
- Π_{vdw} : contrainte de Van der Waals,
- Π_s : contrainte d'effet stérique.

2) Contrainte de Van der Waals.

Cette force a pour origine les forces d'interaction électromagnétiques entre les dipôles des différentes phases et peut se mettre sous la forme [20] :

$$\Pi_{vdw} = \frac{H_{\beta\gamma\beta}}{6 \pi h^3} \quad (\text{AIII-2})$$

où $H_{\beta\gamma\beta}$ est la constante de Hamaker qui dépend des phases mises en présence.

3) Contrainte d'effet stérique.

La structure de la phase liquide se trouvant à l'interface ne peut pas être aléatoire comme dans le cas d'un volume important. Elle présente une orientation spatiale au niveau de chaque grain. L'existence de cet ordre structural est attribuée de préférence à la première monocouche de la phase liquide qui présente une épitaxie avec la surface des grains. Une estimation de la contrainte d'effet stérique est obtenue en minimisant l'excès d'énergie libre introduit par cette orientation, ce qui donne [20] :

$$\Pi_s = -4 a \eta_o^2 \exp(-h/\xi) \quad (\text{AIII-3})$$

avec :

η_o : paramètre d'ordre ($0 \leq \eta_o \leq 1$).

ξ : distance de corrélation dans le liquide.

4) Contrainte agissant sur les grains et stabilité du film liquide.

En l'absence de toute contrainte extérieure, la présence du film liquide visqueux induit donc une contrainte normale permettant de calculer l'épaisseur d'équilibre du film vitreux.

$$\Pi = \frac{H_{\beta\gamma\beta}}{6 \pi h^3} - 4 a \eta_o^2 \exp(-h/\xi) \quad (\text{AIII-4})$$

$\Pi > 0$: Force attractive, $\Pi < 0$: Force répulsive.

On peut appliquer ce résultat à deux grains de nitrure de silicium séparés par un film vitreux de silice. La constante de Hamaker du système $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiO}_2\text{-Si}_3\text{N}_4$ vaut $7,6 \cdot 10^{-20}$ J. La constante "a" se détermine à partir de l'énergie de fusion de la cristobalite (phase cristalline de la silice) et la

distance de corrélation dans le liquide est prise égale à la taille d'un tétraèdre SiO_4 (0,3 nm).

Dans ces conditions :

$$\Pi = \frac{7,6 \cdot 10^{-20}}{6 \pi h^3} - 1,6 \cdot 10^9 \eta_0^2 \exp(-h/3 \cdot 10^{-10}) \quad (\text{AIII-5})$$

La constante η_0 est fonction de l'ordre au niveau de l'interface, elle est égale à 1 pour une épitaxie totale des molécules du film avec les grains et tend vers 0 pour une structure de la phase liquide totalement désordonnée.

La figure 2 représente la contrainte introduite aux joints de grains par la présence du film liquide pour deux valeurs de coefficient d'ordre η_0 . La contrainte s'annule pour deux valeurs de h mais une seule des deux valeurs correspond à un équilibre stable et donne l'épaisseur h_0 du film liquide ségrégeant au joint de grains.

La figure 3 montre les variations de l'épaisseur d'équilibre du film liquide en fonction du coefficient d'ordre. L'ordre de grandeur de l'épaisseur minimum des films observés pour le nitrure de silicium est de 1 à 1,5 nm [2-3] correspondant à un coefficient d'ordre proche de 0,3. Il faut remarquer que le fait d'appliquer une contrainte de compression va réduire l'épaisseur d'équilibre du film vitreux, augmentant ainsi l'ordre et la force de répulsion stérique.

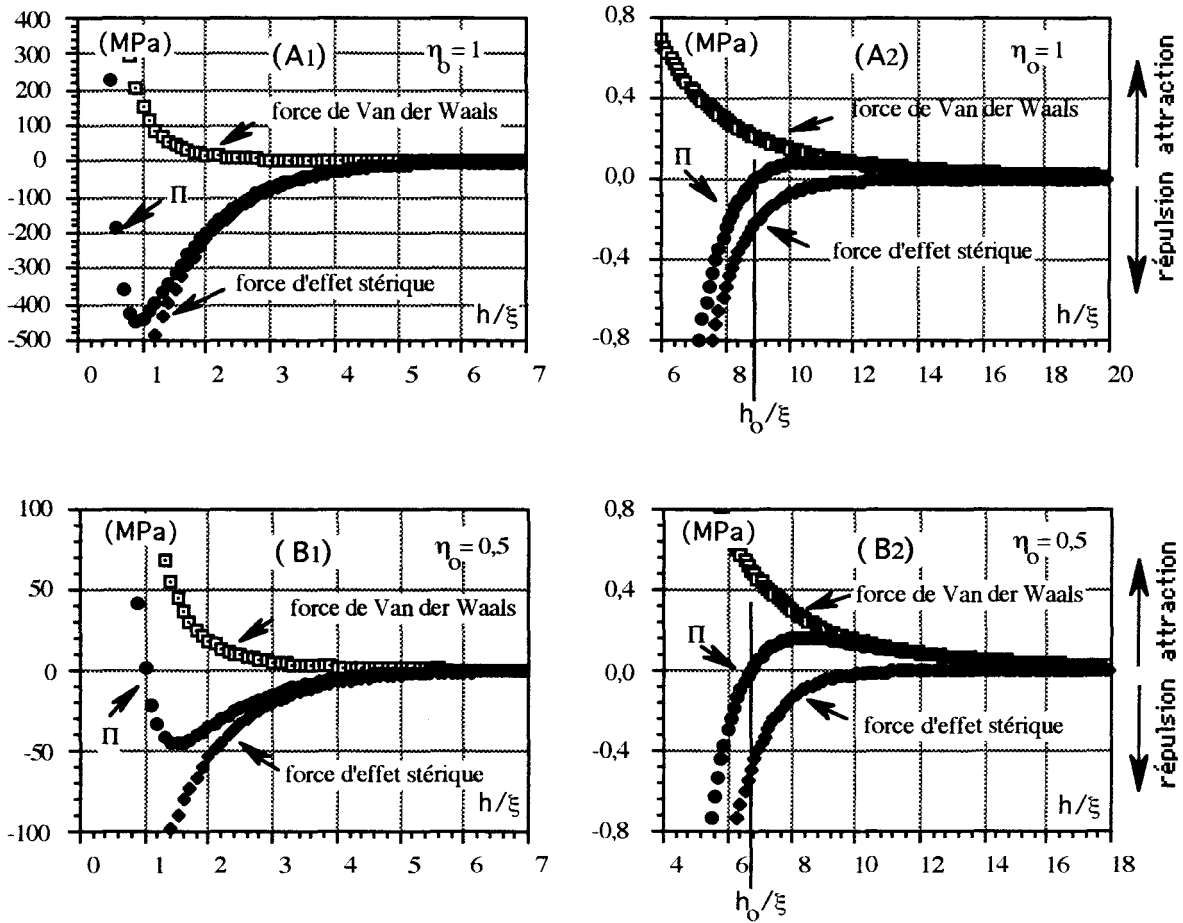


Figure 2 : Calcul de la contribution de la force attractive de Van der Waals et de la force d'effet stérique, agissant sur un film de silice séparant deux grains de nitrure de silicium pour deux paramètres d'ordre : $\eta_0 = 1$ (A1) (A2) et $\eta_0 = 0,5$ (B1) (B2).

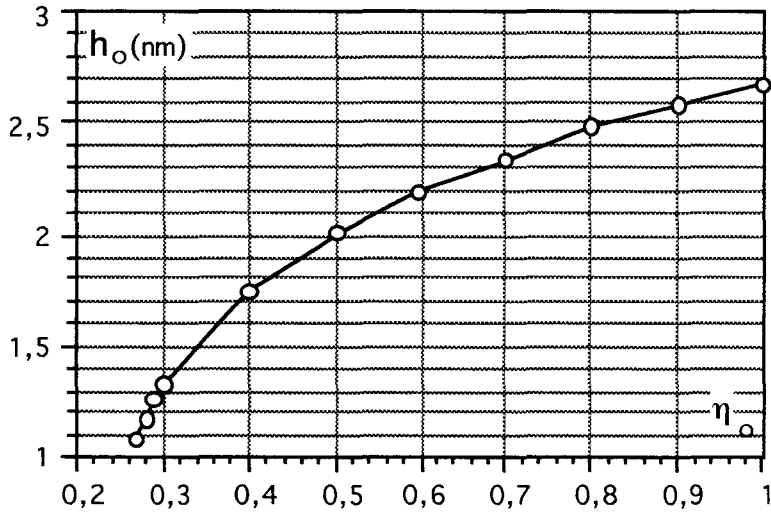


Figure 3 : Epaisseur d'équilibre en fonction du facteur d'ordre en absence de contrainte appliquée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.

-
- [1] F. Wakai, Y. Kodama, S. Sakaguchi, N. Murayama, K. Izaki and K. Niihara, *Nature*, 344, 1990, p 421.
 - [2] T. Rouxel, F. Wakai and K. Izaki, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(9), 1992, p 2363.
 - [3] I.W. Chen and S.L. Hwang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(5), 1992, p 1073.
 - [4] X. Wu and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(10), 1992, p 2733.
 - [5] K.H. Jack, *J. Mater. Sci.*, 11, 1976, p 1135.
 - [6] S. Hampshire, H.K. Park, D.P. Thompson and K.H. Jack, *Nature*, vol 274, August 1978.
 - [7] T. Ekström and M. Nygren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(2), 1992, p 259.
 - [8] K.H. Jack, *The Chemical Industry*, Published by Ellis Horwood, Limited, Chichester, Feb. 1982, I.S.B.N. : 0-85312-388-8, p 271.
 - [9] E.M.Knutson-Wedel, L.K.L.Falk, H.Bjorklund and T.Ekström, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, p 5575.
 - [10] G. Ziegler, J. Heinrich and G. Wötting, *J. Mater. Sci.*, 22, 1987, p 3041.
 - [11] R. Raj and P.E.D. Morgan, *Com. Am. Ceram. Soc.*, 1981, C-143.
 - [12] F.F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(6-8), 1979, p 428.
 - [13] S. Shinozaki and M.E. Milberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(7), 1981, p 382.
 - [14] G.E. Gazza, *Ceram. Bulletin*, 54(9), 1975, p 778.
 - [15] G. Ziegler, L.D. Bentsen and D.P.H. Hasselman, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64, 1981, C 35.
 - [16] O. Abe, *J. Mater. Sci.*, 25, 1990, p 3641.
 - [17] I. Iturriza, F. Castro and M. Fuentes, *J. Mater. Sci.*, 24, 1989, p 2047.
 - [18] G. Ziegler and G. Wotting, *Int. J. Higt Technologie Ceramics*, 1, 1985, p 31.
 - [19] R. Raj, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(5), 1981, p 245.
 - [20] D.R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(11), 1987, p 15.
 - [21] A. Thorel, Thèse effectuée à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris en 1988.
 - [22] G. Bernard-Granger, Thèse effectuée à l'Université de Lille en 1994.

-
- [23] T. Rouxel, J.L. Besson and P. Goursat, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(11), 1993, p 2790.
- [24] W.L. Vaughn and H.G. Maahs, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(6), 1990, p 1540.
- [25] C. Wagner, *J. Appl. Phys.*, 29, 1958, p 1295.
- [26] F.F. Lange, *Com. Am. Ceram. Soc.*, 1982, C-120.
- [27] M.Biscondi, *Interfaces et Surfaces en Métallurgie*, p 160.
- [28] F.R.N. Nabarro, Report of a Conference on Strength of Solide, Bristol 7-9 July 1947, The Physical Society, 1948.
- [29] C. Herring, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p 437.
- [30] R.L. Coble, *J. Appl. Phys.*, 34, 1963, p 1679.
- [31] I.M. Lifshitz, *Soviet. Phys.*, 17,1963,1963, p 909.
- [32] T.G. Langdon, *Def. Ceram. Mat. of Symp. on Plast. of Ceram. Mat.*, Plenum. Press, 1974, p101.
- [33] R. Raj and M.F. Ashby, *Metall. Trans.*, 2, 1971, p 1113.
- [34] W.A. Rashinger, *J. Int. Metall.*, 81, 1953, p 33.
- [35] M.F. Ashby and R.A. Verall, *Acta Metall.*, 29,1973, p149.
- [36] J.R. Spingarn and W.D. Nix, *Acta Metall.*, 26, 1978, p 1389.
- [37] R. Raj and C.K. Chyung, *Acta Metall.*, 29, 1981, p159.
- [38] F.F. Lange, D.R. Clarke and B.I. Davis, *J. Mater. Sci.*, 15, 1980, p 611.
- [39] F. Gremy et Leterrier, *Eléments de biophysique 1*, I.S.B.N. : 2-257-20563-4, 1966, p 436.
- [40] C.K. Yoon and I.W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(6), 1990, p 1555.
- [41] C.P. Gazzara and D.R. Messier, *Ceram Bulletin*, 56(9), 1977, p 777.
- [42] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64(9), 1981, p 533.
- [43] F.F. Lange, *Com. Am. Ceram. Soc.*, 1982, C-120.
- [44] D.R. Messier, F.L. Riley and R. J. Brook, *J. Mater. Sci.*, 13, 1978, p 1199.

-
- [45] A. H. Heuer and V. L. K. Lou, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(10), 1990, p 2785.
- [46] T. Hirai, K. Niihara and A. Okubo, *J. of the Japan Institute of Metals*, 41, 1977, p 367.
- [47] H.C.Yeh and P.F.Sikora, *Ceram Bull*, 58(4), 1979, p 444.
- [48] K. Homma, H. Okada, T. Fujikawa and T. Tatuno, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, 95, 1987, p 195.
- [49] I.Tanaka, G. Pezzotti, T.Okamoto and Y.Miyamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (9), 1989, p 1656.
- [50] I.Tanaka, G.Pezzotti, Y.Miyamoto and T.Okamoto, *J. Mater. Sci.*, 26, 1991, p 208.
- [51] I.Tanaka, G.Pezzotti, K.Matsushita, Y.Miyamoto and T.Okamoto, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(4), 1991, p 752.
- [52] P. Eveno, M. Backhaus-Ricoult, B. Cales, M. Parlier, *Compte rendu de fin d'étude d'une recherche financés par le M.R.T. :* " Etude et Modélisation du Formage Superplastique du Nitrure de Silicium avec renforts de SiC, déc. 1993.
- [53] R.R.Wills and M.C.Brockway, *Proc. Br. Ceram. Soc.*, (Spec. Ceramics 7), 31, 1981, 233.
- [54] O.Yeheskel, Y.Gefen and M.Talianker, *J. Mater. Sci.*, 19, 1984, p 745.
- [55] O.Yeheskel, Y.Gefen and M.Talianker, *Mater. Sci. Eng.*, 78, 1986, p 209.
- [56] L.Themelin, Thèse effectuée à l'Université de Limoge en 1989.
- [57] F.Castro and I.Iturriza, *J. Mater. Sci. Letters*, 9, 1990, 600.
- [58] N.Ingelström and T.Ekström, *J. Phys.*, Coll. C1, Suppl. n°2, 47, 1987, pC1-347
- [59] D.Sordelet, *J. European. Ceram. Soc.*, 1992, 283.
- [60] E.M.Knutson-Wedel, L.K.L.Falk and T.Ekström, *Proc. of the 7th CIMTEC-World Ceram. Cong. Italy*, 1990, 1347.
- [61] K.Terao, Y.Miyamoto and M.Koizumi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 17(3), 1988, pC-167.
- [62] G. Pezzoti, K. Noda, Y. Okamoto and T. Nishida, *J. Mater. Sci.*, 28, 1993, p 3080.

-
- [63] G. Pezzoti, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(5), 1993, p 1313.
- [64] T. Yamada, M. Shimada, M. Koizumi, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60(11),1981, p 1225.
- [65] T. Yamada, M. Shimada, M. Koizumi, *Mater. Sci. Monogr.*, (Sintering Theory and Practice), 14, 1982, p 605.
- [66] M. Shimada, N. Uchida, M. Koizumi, *Proc. of Int. Symp. on Ceramic Components for Engine*, Japon, 1983, 404.
- [67] J. Adlerborn, M. Burstrom, L. Hermansson, H.T. Larker, *Materials and Design*, 8(4),1987,229.
- [68] H. Okada, K. Homma, T. Fujikawa, T. Kanda, *Sci. Monogr.*, 38A (High Tech. Ceram.), Pt.A, 1987, p 1023.
- [69] C.Martin, H. Takata, K. Ishizaki, *J. Ceram. Soc. Jpn. Inter. Ed.*, 96,1988, p 874.
- [70] H. Yeh, H. Fang, K. Teng, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 9(9-10), 1988, p 1333.
- [71] L.K.V. Lou, *J. Amer. Soc*, 61(9-10), p 392.
- [72] M. Peuckert, *Science of Ceramics*, 1987, p 95.
- [73] I. Ituriza, *J. Mater. Sci.*, 25,1990, p 2539.
- [74] S. Ordonez, I. Iturriza, F. Casto and M. Fluentes, *Third Euro-Ceramics Conference*, vol 3, Madrid Sept 1993, p 417.
- [75] C.Wang, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76(8), 1993, p 2136.
- [76] N.H. Polakowski and E.J. Ripling, *Strength and Structure of Engineering Materials*, 1966, p 295.
- [77] M.F. Ashby and D.R.H. Jones, *Eng. Mater.* 2, 39, 1988, p 197.
- [78] T.E. Chung and T.J. Davies, *J. Nuclear Mater.*, 79, 1979, p 143.
- [79] P.C. Panda, R. Raj and P.E.D. Morgan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68(10), 1985, p 522.
- [80] M.K. Ferber, M.G. Jenkins and T.A. Nolan, *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(3), 1994, p 657.
- [81] B.S.B. Karunaratne and M.H. Levis, *J. Mater. Sci.*, 15, 1980, p 449.
- [82] B.S.B. Karunaratne and M.H. Levis, *J. Mater. Sci.*, 15, 1980, p 1781.

-
- [83] T. Chartier, J.L. Besson, P. Goursat and W. Mustel, *Journal de Physique*, Colloque C1, Supplément n°2, Tome 47, Fév 1986, P C1-673.
- [84] J.L. Besson, E. Streicher, T. Chartier and P. Goursat, *J. Mater. Let.*, 5, 1986, p 803.
- [85] R.F. Cooper, D.L. Kohlstedt and K. Chyung, *acta Met.*, 37, p 1759.
- [86] D.S. Wilkinson and M.M. Chadwick, *J. Phys. III*, 1, 1991, p 1131.
- [87] R.D. Nixon, S. Chevacharoenkul, M.L. Huckabee, S.T. Buljan and R.F. Davis, in *Advances in Structural Ceramics*, edited by P.F. Becher (Mater. Res. Soc. Symp. Proc, 78, Pittsburgh, PA, 1987), p 295.
- [88] D.A. Koester, K.L. More and R.F. Davis, *J. Mater. Res.*, 6(12), 1991, p 2735.
- [89] K.L. More, D.A. Koester and R.F. Davis, *Ultramicroscopy*, 37, 1991, p 263.
- [90] K. Kijima and S. Shirasaki, *J. of Cem. Phys.*, 65(7), 1976, p 2668.
- [91] M.H. Levis, G.R. Heath, S.M. Winder and R.J. Lumby, *Deformation of Ceramic Materials II*. ed. R.E. Tresser and R.C. Bradt, vol. 18, 1984, p 605.
- [92] J.L. Bowen, T.G. Carruthers and R.J. Brook, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (7-8), 1978, p 335.

