

50376
1995
83

50376
1995
83

N° d'ordre: 1433

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

spécialité "Science des Matériaux"

par

Franck BECLIN

ETUDE MECANIQUE ET MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION SUPERPLASTIQUE DU SPINELLE MgAl₂O₄

Date de soutenance: 23 Janvier 1995



R. DUCLOS
G. BONNET
A. DAUGER
M. BONCŒUR
F. VALIN
J. CRAMPON

Professeur, UST Lille
Ingénieur de Recherches, GDS Bagneux
Professeur, ENSCI Limoges
Directeur de Recherches, LECMA/CEN Saclay
Directeur de Recherches, LECMA/CEN Saclay
Professeur, Université d'Artois

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur de thèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I :

Mécanismes de déformation des céramiques à grains fins & Croissance de grain

I-1/ LE FLUAGE-DIFFUSION.....	7
I-1-1/ Le fluage de Nabarro et Herring.....	7
I-1-2/ Le fluage de Coble.....	8
I-2/ LE GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS.....	9
I-2-1/ La compatibilité de la déformation.....	9
I-2-2/ L'intercalation de grain.....	10
I-3/ CROISSANCE DE GRAIN ET FLUAGE.....	12
I-3-1/ Croissance statique	12
I-3-2/ Croissance dynamique	13
I-3-3/ Influence de la croissance de grain sur les lois de fluage.....	16
I-4/ CAVITATION ET FLUAGE.....	18
I-4-1/ Germination des cavités.....	18
I-4-2/ Croissance des cavités	18
I-4-3/ Vitesse de fluage attribuée à la cavitation.....	19

CHAPITRE II

Généralités sur le spinelle stœchiométrique & Techniques expérimentales

II-1/ GENERALITES SUR LE SPINELLE D'ALUMINE.....	23
II-1-1/ La structure spinelle.....	23
II-1-2/ Le système MgO-Al ₂ O ₃	24
II-1-3/ Propriétés physico-chimiques du spinelle.....	25
II-2/ ANTECEDENTS SUR L'ELABORATION DU SPINELLE.....	26
II-2-1/ Généralités sur le frittage.....	26
II-2-1 a/ Présentation des techniques de frittage.....	26
II-2-1 b/ Etudes antérieures sur le frittage naturel du spinelle.....	27

II-2-1 c/ Autres techniques d'élaboration du spinelle.....	28
II-2-2/ Antécédents sur la mise en forme du Spinelle.....	29
II-3/ TECHNIQUE DE FLUAGE EN COMPRESSION.....	30
II-3-1/ Préparation des éprouvettes.....	30
II-3-2/ Le bâti de fluage.....	30
II-3-3/ Etablissement des courbes de fluage.....	33
II-4/ CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE.....	34
II-4-1/ Préparation des lames minces pour l'observation au MET.....	34
II-4-2/ Observation au Microscope Electronique à Balayage.....	35
II-4-3/ Détermination de la taille de grain.....	35
II-4-4/ Mesures de densité.....	36

CHAPITRE III

Influence du mode d'élaboration sur la microstructure du spinelle

III-1/ ECHANTILLONS PRESSES A CHAUD.....	40
III-1-1/ Conditions d'élaboration.....	40
III-1-2/ Microstructure des échantillons.....	40
III-2/ ECHANTILLONS OBTENUS PAR CIC.....	43
III-2-1/ Conditions d'élaboration.....	44
III-2-2/ Evolution de la microstructure en fonction des conditions d'élaboration.....	45
III-2-3/ Microstructure des échantillons recuits avant déformation.....	50
III-4/ CONCLUSION.....	52

CHAPITRE IV

Etude structurale et thermomécanique des échantillons HP

IV-1/ ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION.....	56
IV-1-1/ Aspect général.....	56
IV-1-2/ Croissance de grain.....	58
IV-1-3/ Cavitation.....	60
IV-2/ FLUAGE DU SPINELLE.....	65
IV-2-1/ Allure des courbes de fluage en essais monotones.....	66

IV-2-2/ Méthode de détermination des paramètres thermomécaniques	69
IV-2-2-a/ Exposant de contrainte <i>n</i>	69
IV-2-2-b/ Energie d'activation <i>Q</i>	71
IV-2-2-c/ Exposant de taille de grain <i>p</i>	71
IV-2-3/ Analyse thermomécanique de la déformation	72
IV-2-3-a/ Influence de la contrainte	72
IV-2-3-b/ Influence de la température	74
IV-2-3-c/ Influence de la taille de grain	75
IV-3/ CONCLUSION.....	76

CHAPITRE V

Etude structurale et thermomécanique des échantillons CIC

V-1/ ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION.....	79
V-1-1/ Aspect général	79
V-1-2/ Croissance de grain	80
V-1-3/ Endommagement du matériau	83
V-1-4/ Post densification par CIC après déformation	88
V-2/ ESSAIS MONOTONES PRELIMINAIRES.....	91
V-3/ ETUDE THERMOMECHANIQUE DE LA DEFORMATION.....	93
V-3-1/ Allure des courbes de fluage après recuit	93
V-3-2/ Etude thermomécanique du fluage	95
V-3-2 a/ Influence de la contrainte	95
V-3-2 b/ Influence de la température	98
V-3-2 c/ Influence de la taille de grain	99
V-4/ CONCLUSION.....	100

CHAPITRE VI

Discussion

VI-1/ EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION.....	103
VI-1-1/ Croissance granulaire	103
VI-1-1-a/ Croissance de grain dynamique	103
VI-1-1-b/ Croissance de grain des échantillons simplement recuits	106
VI-1-2/ Mise en évidence de l'intercalation de grains	106

VI-1-3/ Cavitation.....	107
VI-1-3-a/ <i>Les échantillons HP</i>	108
VI-1-3-b/ <i>Les échantillons CIC</i>	109
VI-2/ LOI DE FLUAGE.....	112
VI-2-1/ Sensibilité à la contrainte et à la taille de grain.....	112
VI-2-1-a/ <i>Accommodation du glissement par diffusion</i>	112
VI-2-1-b/ <i>Différents mécanismes de diffusion opérant lors du fluage</i>	113
VI-2-1-c/ <i>Influence significative de la diffusion le long des joints de grain</i>	118
VI-2-1-d/ <i>Influence possible des gros grains sur la vitesse de fluage des échantillons HP</i>	119
VI-2-2/ Sensibilité à la température.....	120
VI-3/ CONCLUSION.....	122
 CONCLUSION GENERALE.....	 126

ANNEXES

ANNEXE 1 Modèle de croissance dynamique.....	130
ANNEXE 2 Caractérisations complémentaires de défauts locaux..	136
ANNEXE 3 Essais exploratoires de fluage sur des échantillons CIC à 1380°C et 1400°C.....	144

INTRODUCTION

Une grande partie des progrès techniques de ce siècle n'aurait jamais vu le jour sans l'amélioration permanente des matériaux. Parmi ceux-ci, les céramiques longtemps cantonnées dans leur rôle de réfractaire, trouvent maintenant leur place dans un grand nombre d'applications de haute technologie. Elles sont utilisées en électronique pour leur faible conductivité électrique (Al_2O_3), en médecine où leur grande inertie chimique les rend biocompatibles pour la fabrication de prothèses (Al_2O_3 , ZrO_2), dans l'industrie du nucléaire en tant que combustible (UO_2); grâce à leur caractère hautement réfractaire, elles sont utilisées dans la fabrication de turbines et autres composants de l'aéronautique moderne (Si_3N_4 , SiC). Toutes ces applications n'ont pu voir le jour que grâce à une grande maîtrise de la mise en œuvre des céramiques qui permet d'en améliorer leur fiabilité et leurs caractéristiques.

Leur grand handicap face aux matériaux métalliques reste leur grande fragilité. Etant peu ductiles, elles ne peuvent relaxer les concentrations de contraintes en fond de fissure par de la déformation plastique. Ces dernières peuvent donc se propager rapidement et conduire à une rupture de type fragile. Cependant, la découverte lors des années 80 de la superplasticité des céramiques semble être la solution à ce problème. En effet, la possibilité de plastifier en fond de fissure devrait permettre d'en limiter la propagation et donc de les rendre moins fragiles.

Le développement des céramiques nécessite également d'abaisser le coût de fabrication. Alors que grâce à la grande ductilité des métaux, les pièces métalliques peuvent être réalisées en grande série à un coût très raisonnable, la fabrication de pièces en céramique nécessite en général plusieurs étapes pour lesquelles un grand soin doit être apporté. Il y a tout d'abord la réalisation d'un cru par coulage, puis frittage. Cette étape détermine la microstructure du matériau qui dans le cas des céramiques conditionne en grande partie les propriétés mécaniques. Il faut pour cela bien contrôler les paramètres thermomécaniques et se méfier des impuretés qui peuvent même en quantité infime modifier considérablement la structure du matériau. Vient ensuite l'usinage qui est le plus souvent exécuté à l'aide d'outils diamantés ou à base de carbure. Cette étape est onéreuse tant en matière première qu'en outillage. Les études récentes sur la superplasticité laissent entrevoir la possibilité de mise en forme de ces matériaux et de limiter ainsi leur coût de revient.

C'est pour ces raisons que durant la fin de ce siècle, bon nombre de chercheurs se sont appliqués à déterminer les conditions de la superplasticité des céramiques. C'est ainsi que la superplasticité de nombreuses céramiques a été démontrée aussi bien sur les matériaux monophasés tels que le UO_2 [1], MgO [2], Al_2O_3 [3], ou encore ZrO_2 [4,5,6], que sur des céramiques biphasées comme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ [7,8], et plus récemment de grandes déformations ont été obtenues pour des céramiques à caractère covalent contenant une phase vitreuse tel que Si_3N_4 [9,10]. Ces études couvrent tous les stades de l'élaboration de pièces en céramiques. En effet, il a été rapidement démontré que la superplasticité des céramiques n'est possible que pour des polycristaux à grains fins [11]. Les progrès technologiques permettent désormais de synthétiser des poudres de céramiques nanométriques. Les recherches se concentrent actuellement sur le frittage afin d'obtenir des céramiques à grains submicroniques, et sur les conditions de la superplasticité des différentes céramiques (températures, contraintes, atmosphère,...).

Le spinelle, de par ses bonnes propriétés physico-chimiques, de par son domaine de transmission qui s'étend de l'infrarouge au visible et de par la bonne tenue de ses propriétés sous irradiation gamma et neutronique, est un bon candidat pour bon nombre d'applications telles que fenêtre infrarouge pour laser, spectromètre, fenêtre de diagnostic pour les réacteurs à fusion contrôlée et IRdôme pour le guidage infrarouge de missiles.

C'est dans ce contexte que s'est mise en place une collaboration entre le CEA et le LSPES (Laboratoire de Structure et Propriété de l'Etat Solide) afin d'étudier les possibilités de réalisation de pièces en spinelle par formage superplastique. Nous avons pour cela exploité deux modes d'élaboration qui aboutissent à deux microstructures différentes. L'étude que nous présentons ici est l'étude thermomécanique et structurale de la déformation superplastique de polycristaux de spinelle ainsi élaborés.

Dans un premier temps nous ferons un rappel de certaines notions utiles à ce travail sur la déformation, la cavitation et la croissance de grain. Puis nous présenterons le spinelle et des études de frittage déjà réalisées sur ce matériau, ainsi que les techniques expérimentales utilisées durant cette étude.

La partie suivante est consacrée à la caractérisation de la microstructure du spinelle élaboré de deux manières différentes par le CEA. La première consiste

en un frittage d'une poudre de spinelle stœchiométrique par pressage uniaxial à chaud suivi par une post-densification par compaction isostatique à chaud. Elle aboutit à une microstructure bimodale mais parfaitement dense. La seconde est la compaction isostatique à chaud d'une poudre de spinelle également stœchiométrique mis sous gaine de titane. On obtient ainsi une microstructure homogène mais imparfaitement dense.

Les deux chapitres suivants seront consacrés aux résultats expérimentaux de la déformation par fluage en compression de ces deux types de spinelle. Ces résultats montrent que de grandes déformations peuvent être atteintes sans entraîner un trop important endommagement et cela à des vitesses relativement élevées. Cependant, ils mettent également en évidence que la déformation de ces matériaux s'accompagne d'une croissance de grains qui sans être trop dommageable pour la mise en forme entraîne cependant un durcissement conséquent du matériau.

La discussion qui suit permet d'établir que le spinelle se déforme par glissement aux joints de grains et conserve après déformation une microstructure équiaxe. Les exposants de contrainte, les exposants de taille de grain ainsi que les énergies d'activation obtenus montrent que l'accommodation du glissement est, à basse contrainte, contrôlée par des mécanismes d'interfaces alors qu'à plus forte contrainte elle l'est par des mécanismes de transport de matière par diffusion.

Bibliographie

- 1 T.E. Chung et T.J. Davies, Acta Metall. **27** (1979) 627.
- 2 J. Crampon and B. Escaig, J. Amer. Ceram. Soc. **63**, 680 (1980).
- 3 C. Carry and A. Mocellin, Proc. Br. Ceram. Soc **33**, 101 (1983).
- 4 F. Wakai, S. Sakagushi et Y. Matsumo, Adv. Ceram. Mater. **1** (1986) 259.
- 5 T.G. Nieh, C.M. Mc Nally et J. Wadsworth, Scripta. Metall.**23** (1989) 457.
- 6 B. Amana, Thèse de doctorat à l'université de Lille (1990).
- 7 R. Baddi, Thèse d'état sciences physiques de l'université d'Oujda (Maroc) (1993).
- 8 R. Baddi, R. Duclos et J. Crampon, Mater. Sci. Engng.A **165** (1993) L1.
- 9 F. Wakai, S. Sakaguchi et Y. Matsuno, Adv. Ceram. Mater. **1** (1986) 259.
- 10 P. Bürger, Thèse de doctorat à l'université de Lille (1994).
- 11 Y. Maehara, T. Langdon, J. Mater. Sci. **25** (1990) 2275.

CHAPITRE I

MECANISMES DE DEFORMATION
DES CERAMIQUES A GRAINS FINS

&

CROISSANCE DE GRAIN

Les céramiques à grains fins dont la taille de grain n'excède pas un micromètre sont généralement dénuées de dislocations. Leur déformation plastique à haute température procède principalement par diffusion de matière à travers les grains ou le long des joints de grains.

Dans un premier temps, nous allons rappeler les principaux mécanismes de fluage-diffusion dans les céramiques et nous discuterons les processus de glissements aux joints de grains qui lui sont associés et d'intercalation des grains qui permet l'obtention de grandes déformations.

Enfin, nous aborderons les changements structuraux provoqués par la déformation et observés dans nos matériaux. Il s'agira tout d'abord de la croissance de grain dynamique qui résulte de l'intercalation de grains. La germination et la croissance des cavités, caractéristiques de la non accommodation du glissement aux joints de grains dans certaines conditions expérimentales, seront également traitées dans ce chapitre.

I-1/ LE FLUAGE-DIFFUSION

I-1-1/ Le fluage de Nabarro et Herring

Ce modèle de fluage considère un grain cubique sous contrainte non hydrostatique. F.R.N. Nabarro [1] a montré que la contrainte appliquée augmente l'enthalpie de formation de lacune sur les faces en compression de $\sigma\Omega$ et la diminue de la même quantité sur les faces en tension. Il y a alors formation d'un gradient de concentration de lacunes qui devient le moteur de la migration d'atomes des faces en compression vers les faces en tension.

En tenant compte de la géométrie particulière des grains dans les polycristaux et en supposant que la migration des atomes s'effectue au travers des grains, C. Herring [2] obtient une vitesse de déformation du matériau décrite par la loi :

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

où D_v est le coefficient d'autodiffusion en volume,
 σ la contrainte appliquée,
 Ω le volume atomique= b^3 ,
 k la constante de Boltzmann,
 d la taille de grain,
 T la température.

I-1-2/ Le fluage de Coble [3]

Le principe de base est le même que celui du fluage de Herring-Nabarro. Cette fois la migration se fait le long des joints de grains. La loi de fluage dépend désormais du cube de la taille de grain et s'écrit :

$$\dot{\epsilon} = 14\pi \frac{\sigma \Omega \delta_j D_j}{k T d^3} \quad (2)$$

où D_j est le coefficient d'autodiffusion au joint de grain,
et δ_j l'épaisseur du joint de grain.

Dans les céramiques à grains fins, les deux mécanismes agissent en parallèle, on peut donc écrire la loi générale du fluage diffusion sous la forme :

$$\dot{\epsilon} = 14 \frac{\sigma \Omega D_v}{k T d^2} \left(1 + \frac{\pi \delta_j D_j}{d D_v} \right) \quad (3)$$

I-2/ LE GLISSEMENT AUX JOINTS DE GRAINS

Le fluage diffusion de type Nabarro-Herring ou Coble est bien adapté à l'explication des faibles déformations plastiques. Cependant, il est nécessaire de coupler à la diffusion un glissement aux joints de grains qui permet d'assurer la cohésion intergranulaire.

Dans le cas de la superplasticité, l'absence d'élongation des grains nécessite de considérer un nouveau modèle pour lequel le glissement aux joints de grains suffit à créer la déformation par intercalation des grains. La diffusion est alors nécessaire pour éviter la cavitation du matériau.

I-2-1/ La compatibilité de la déformation

I.M. Lifshitz [4] est le premier à avoir pris en compte le glissement aux joints lors de la déformation macroscopique d'un polycristal par diffusion de matière. T.G. Langdon [5] a mis en évidence la perte de cohérence des polycristaux durant une déformation par fluage diffusion. Ce mécanisme ne conduit en effet qu'à retirer de la matière des joints en compression pour en amener vers les joints en traction aboutissant alors, comme le montre la figure I-1, à l'apparition de cavités le long des joints en compression. Le glissement au joint est donc nécessaire pour éviter toute cavitation du matériau.

Enfin, R. Raj et M.F. Ashby [6] ont montré que finalement le flux de diffusion et le glissement de compatibilité sont deux mécanismes couplés qui s'accommodent mutuellement et que la loi de fluage est alors identique à celle du mécanisme de diffusion simple.

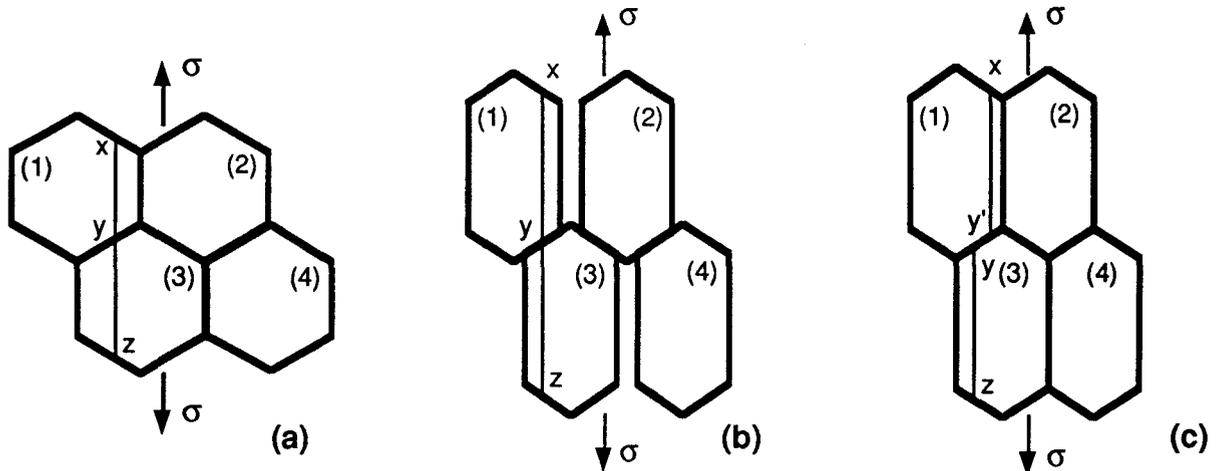


Figure I-1 : accommodation du fluage diffusion par glissement aux joints d'après T.G.Langdon. [5] (a) Etat initial de quatre grains hexagonaux; la ligne repère xyz est parallèle à la contrainte. (b) Elongation des grains par fluage-diffusion sans glissement; la ligne repère xyz est inchangée. (c) Nécessité d'un glissement aux joints pour maintenir la cohésion des grains. La ligne se divise en deux segments xy' et yz décalés au niveau des joints.

I-1-2/ L'intercalation de grain

Dans le cas des grandes déformations des céramiques à grains fins, on observe que la déformation des grains ne peut rendre compte à elle seule de la déformation macroscopique de l'échantillon. A la suite de grandes déformations, le matériau conserve généralement une structure de grains équiaxes. Le glissement aux joints diffère alors de celui nécessaire à la simple compatibilité de la déformation.

W.A. Rachinger [7] a été le premier à montrer que la déformation axiale était le résultat de l'élongation des grains et du mouvement relatif de ces mêmes grains. Il en résulte que les grains changent de voisins au cours de la déformation et que leur nombre moyen augmente dans la direction de traction de l'éprouvette.

S'appuyant sur de telles bases, M.F. Ashby et R.A. Verrall [8] ont élaboré un modèle d'intercalation de grains avec accommodation par fluage-diffusion.

L'événement élémentaire du modèle de Ashby et Verrall [8] est le changement de voisins à l'intérieur d'un groupe de quatre grains (figure I-2). Pour cela les grains sont amenés à changer de forme en passant par une position de col (figure I-2 b). Ces déformations d'accommodation, différentes de la déformation macroscopique de l'échantillon, sont produites par la diffusion.

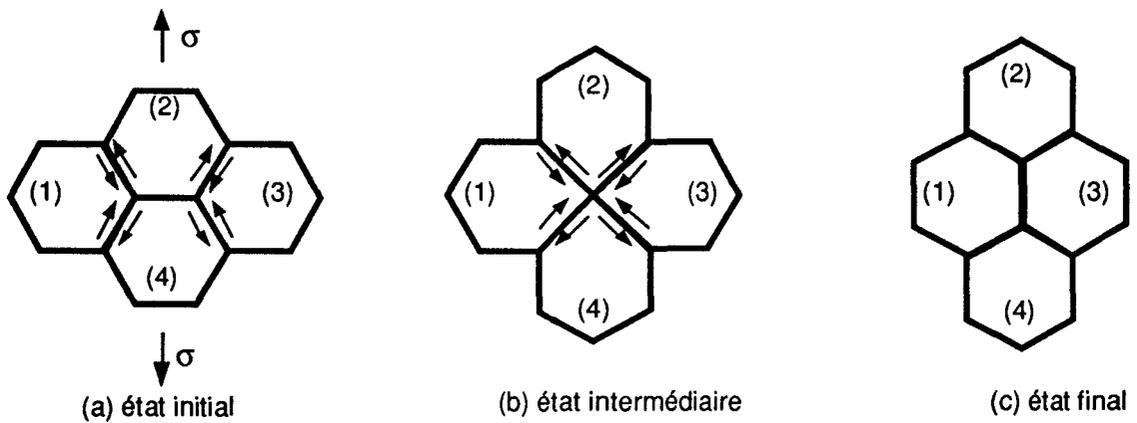


Figure I-2 : Déformation par intercalation de grains conduisant à une déformation de 55% des quatres grains (d'après M.F. Ashby et R.A. Verrall [8]).

Lorsque le flux de matière s'effectue en volume et le long des joints de grains, le modèle conduit à la loi de fluage :

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

Cependant, lors de l'étape intermédiaire de l'intercalation, on remarque que la position en col entraîne un accroissement de la surface de grain. Un tel accroissement implique qu'il faut appliquer une contrainte minimum, appelée contrainte seuil, nécessaire à toute déformation. Celle-ci est le plus souvent négligeable et l'équation (6) décrit alors correctement les résultats expérimentaux.

I-3/ CROISSANCE DE GRAIN ET FLUAGE

L'un des mécanismes pouvant entraîner le durcissement d'une céramique durant un essai de fluage est l'augmentation de sa taille de grain. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, toutes les lois classiques de déformation des céramiques à grains fins prévoient une vitesse de déformation inversement proportionnelle à une puissance de la taille de grain, un accroissement de cette dernière entraîne alors une diminution de la vitesse de fluage.

Nous analyserons ici les deux mécanismes possibles de croissance de grain. Le premier, appelé croissance statique, est uniquement activé thermiquement alors que le second, appelé croissance dynamique, est une conséquence de la déformation par glissement aux joints de grains.

Nous analyserons ensuite l'impact du grossissement des grains sur les courbes de fluage.

I-3-1/ Croissance statique

Les céramiques portées à haute température voient leur microstructure qui évolue vers une structure de grain plus grossière.

En effet lorsque la diffusion est possible, donc pour des températures suffisamment élevées, les joints de grains deviennent mobiles et diminuant leur énergie de surface, migrent, conduisant ainsi à l'accroissement de la taille des grains. Les modèles de croissance naturelle de grain sont tous basés sur l'hypothèse [9] que la vitesse de déplacement du joint de grain est gouvernée, à travers une mobilité M_j , par une force thermodynamique F_j du type :

$$F_j = \alpha \gamma_j \Omega d^{-1} \quad (5)$$

- où α est caractéristique de la microstructure du matériau,
 γ_j est l'énergie du joint de grain,
 Ω le volume atomique = b^3 ,
 d la taille moyenne des grains.

La cinétique de croissance normale des grains est alors obtenue en intégrant l'expression :

$$\dot{d} = M_j \alpha \gamma_j \Omega d^{-1} \text{ qui peut s'écrire } \dot{d} = \frac{K(T)}{d} \quad (6)$$

La valeur finale de la taille de grain est alors déterminée en fonction de la taille de grain initiale d_0 et de la durée "t" du recuit par la relation :

$$d^2 - d_0^2 = 2K(T)t \quad (7)$$

où $K(T)$ est une fonction de la température.

Cependant, la présence d'une seconde phase modifie la cinétique de croissance par ancrage des joints de grain [10]. La porosité peut également jouer ce rôle et conduire ainsi à une cinétique de la forme [11] :

$$d^m - d_0^m = mK'(T)t \quad (8)$$

où m peut prendre une valeur comprise entre 2 et 4.

I-3-2/ Croissance dynamique

La déformation superplastique est souvent accompagnée par une croissance de grain dynamique dont la vitesse est supérieure à celle que l'on retrouve en l'absence de déformation. Cette croissance dynamique est observée pour de nombreux polycristaux qu'ils soient métalliques ou céramiques : M. A. Clark et T.H. Adlen [12], C.H. Cáceres et D.S. Wilkinson [13] sur des matériaux métalliques, .D. Friedez et al [14] sur l'alumine ou encore T.G. Nieh et J. Wadsworth [15] et I.W. Chen et J.L.A. Xue [16] sur la zircone.

Nous nous intéresserons ici au cas des matériaux monophasés pour lesquels deux approches du problème sont possibles.

L'une considère que l'application de la contrainte a pour effet de diminuer l'activation thermique de la mobilité du joint de grain. Cette variation de la mobilité peut provenir d'un excès de lacunes engendré par la déformation [12].

La loi de la croissance dynamique ne diffère donc de celle de la croissance statique que par son énergie d'activation, comme par exemple pour l'alumine [15] :

$$d^4 - d_0^4 = Kt \exp\left(-\frac{Q_{sta} - \sigma V^*}{RT}\right) \quad (9)$$

où Q_{sta} est l'énergie d'activation de la croissance statique, V^* est le volume d'activation du processus, K est le terme préexponentiel de la croissance statique et la puissance de d est identique à celle de la croissance statique. Cependant le volume d'activation est égale à 40Ω ce qui semble élevé pour la diffusion.

L'autre approche considère que la déformation crée des conditions propices à la migration du joint et donc facilite la croissance granulaire. L'avantage de cette approche est qu'elle permet de tenir compte du mécanisme de déformation et donc d'expliquer pourquoi la croissance dynamique est souvent observée lors de déformations superplastiques.

D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres [17] proposent un modèle géométrique de la croissance de grain dynamique. Ils considèrent que le glissement aux joints de grains qui est le mécanisme prépondérant de la déformation superplastique crée un endommagement au niveau des nœuds triples. Afin de "guérir" ces dommages, les joints migrent provoquant ainsi le grossissement des grains. En considérant α la part prise par le glissement aux joints dans la déformation totale et f la migration de joint moyenne par unité de glissement aux joints, ils obtiennent une vitesse de croissance de grain gouvernée par la déformation :

$$\dot{d}_\varepsilon = \alpha f \dot{\varepsilon} d \quad (10)$$

Nous avons développé dans l'annexe I une approche de croissance de grain basée sur une définition de la mobilité de joint de grain B_j telle que la vitesse du joint v et de ce fait la vitesse de croissance de grain \dot{d} soit

proportionnelle à la force motrice F_j :

$$v = \dot{d} = B_j F_j \quad (11)$$

En reprenant l'idée de R.Lappalainen et R. Raj [18] que, lors de la déformation superplastique, les sources et les puits de matière pour le transport par diffusion ne sont pas nécessairement restreints au même grain, on peut corrélérer la croissance de grain dynamique aux événements d'intercalation qui sont alors déclenchés par la dissolution d'un petit grain aux nœuds triples obstruant le glissement aux joints de grains.

On suppose que la courbure des grains dont les joints peuvent demeurer quasi-plan au cours du glissement aux joints, n'est plus la force motrice principale de la croissance de grain. Le moteur de la réduction de surface agit ici par le biais de la différence de potentiel chimique induite par la contrainte appliquée entre les interfaces où les petits grains vont se dissoudre et celles où les gros grains vont croître.

Dans ces conditions la vitesse de croissance de grain peut s'écrire en suivant la méthode de Kingery et al [19] :

$$\dot{d} = \frac{D_j}{kT} \left(\frac{\Omega^{2/3}}{S\delta_j} \right) \sigma_n \Omega \quad (12)$$

où S est la surface du joint d'épaisseur δ_j ,
 σ_n la contrainte normale au joint.

La surface du joint étant proportionnelle à d^2 , il apparaît alors clairement un lien entre la vitesse de croissance de grain dynamique :

$$\dot{d} \propto \left(\frac{\Omega^{2/3}}{\delta_j} \right) \frac{\sigma_n \Omega}{kT} \frac{D_j}{d^2} \quad (13)$$

et la vitesse de fluage superplastique contrôlée par la diffusion aux joints de grains :

$$\dot{\epsilon} = (98\pi\delta_j) \frac{\sigma\Omega D_j}{kT d^3} \quad (14)$$

que l'on peut écrire :

$$\dot{d} \propto \dot{\epsilon} d \quad (15)$$

Cette vitesse de croissance de grain dynamique est comparable à celle établie par D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres [17] à partir du modèle géométrique d'accommodation par migration des joints de grains des incompatibilités produites aux nœuds triples par glissement intergranulaire.

Dans la mesure où la croissance dynamique est indépendante de la croissance statique, on obtient dans le cas des céramiques superplastiques une loi de croissance de grain exponentielle en fonction de la déformation.

$$d = d_0 \exp(B\epsilon) \quad (16)$$

I-3-3/ Influence de la croissance de grain sur les lois de fluage

Les vitesses de fluage décrites précédemment ont toutes pour particularité d'être proportionnelles à une puissance $-p^{\text{ème}}$ de la taille de grain. L'accroissement de celle-ci a donc pour effet de ralentir la vitesse de déformation, le matériau ne présente alors plus un véritable stade stationnaire.

D'une manière générale, nous pouvons écrire que la vitesse de fluage suit la loi suivante :

$$\dot{\epsilon} = A \frac{\sigma^n}{d^p} \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (17)$$

soit :

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - p \ln d - \frac{Q}{kT} \quad (18)$$

Dans le cas où la croissance de grain est dynamique, la loi de croissance de grain suit directement la déformation, la relation (11) devient alors :

$$\ln \dot{\epsilon} = \ln A + n \ln \sigma - p \ln d_0 - p B \epsilon - \frac{Q}{kT} \quad (19)$$

On retrouve alors qu'à contrainte et température constantes, le logarithme de la vitesse de fluage est proportionnel au taux de déformation plastique. La partie linéairement décroissante de la courbe de fluage $\log(\dot{\epsilon})$ en fonction de ϵ peut alors être étudiée de la même façon qu'un stade stationnaire (figure I-1).

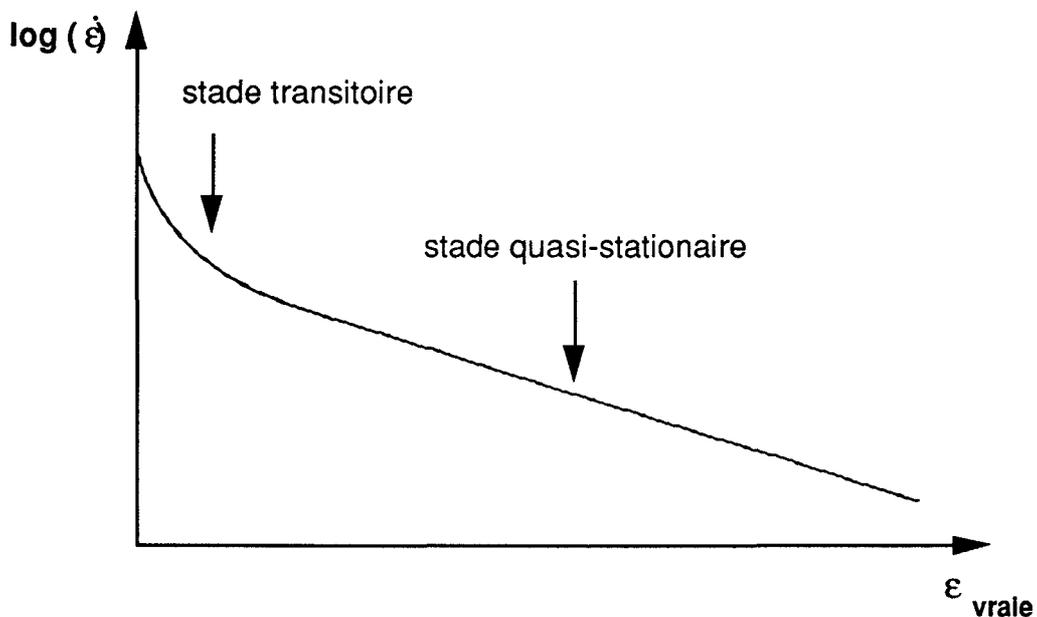


Figure I-1: Evolution de la vitesse de déformation provoquée par la croissance dynamique.

I-4/ CAVITATION ET FLUAGE

La formation et la croissance de cavités sont des mécanismes d'endommagement qui peuvent masquer temporairement le durcissement granulaire lors de la déformation superplastique des céramiques. La coalescence de ces cavités peut conduire à des microfissures qui sont susceptibles d'entraîner la rupture prématurée des échantillons. Nous verrons donc dans ce paragraphe les mécanismes de germination et de croissance de grains ainsi que la loi de fluage qui peut y être associée.

I-4-1/ Germination des cavités

A.G. Evans et al [20] ont montré que la germination des cavités est provoquée par une concentration de contrainte induite soit par le glissement aux joints de grains soit par l'anisotropie de l'expansion thermique. Etant donnée la faible taille de nos grains et les températures des essais relativement proches de la température de frittage, l'anisotropie de l'expansion thermique peut être considérée comme négligeable quant à ses effets sur les concentrations de contrainte.

En se plaçant à des températures relativement élevées, la diffusion est suffisante pour limiter le pic de concentration de contrainte et ainsi éviter les mécanismes de rupture fragile. La germination des cavités est alors provoquée par la coalescence de lacunes le long des joints de grains. Enfin, R. Raj et M.F. Ashby [21] ont montré que cette germination est d'autant plus facile que la contrainte normale au joint est grande et que l'énergie de surface de la cavité est faible. Ils en déduisent alors qu'il est plus facile de générer des cavités au niveau des jonctions multiples de joints où les contraintes locales sont plus élevées.

I-4-2/ Croissance des cavités

La croissance de cavité a été étudiée par de nombreux auteurs (M.R. Speight et J.E. Harris [22], R. Raj et M.F. Ashby [9], T. J. Chuang et al [23] et A.H. Chokshi [24]). Elle s'effectue par migration de lacunes des joints vers la cavité et inversement pour les atomes.

Dans un premier temps, les cavités conservent une forme assez arrondie car la diffusion en leur surface est suffisamment rapide pour qu'elles restent en équilibre thermodynamique. Quand les cavités ont atteint une certaine taille, le transport de matière en surface devient trop lent et les cavités prennent une forme plus fine analogue à celle des fissures.

Un autre processus possible de croissance de cavités est la coalescence de cavités aux nœuds triples provoquée par l'intercalation aux joints de grains.

I-4-3/ Vitesse de fluage attribuée à la cavitation

La rupture d'une céramique arrivant lors d'un essai de fluage est précédée par une forte accélération de la déformation. Ce stade correspond à la coalescence rapide des cavités conduisant à la fissuration du matériau.

Avant ce stade ultime, la germination et la croissance diffusive se produisent progressivement. On observe alors un régime quasi-stationnaire durant lequel il est possible de définir une vitesse de déformation et de déterminer une loi de fluage intégrant les processus de cavitation.

A.G. Evans et A. Rana [25] ont développé un modèle statistique de rupture des céramiques par croissance diffusive des cavités le long de la facette des grains. Ils ont ainsi pu établir l'évolution de la vitesse de déformation lors du développement de l'endommagement. Ils aboutissent alors à la loi de fluage suivante :

$$\dot{\epsilon} = a\sigma^{3k+1}t^{k-1}kT \exp\left(\frac{-kQ}{RT}\right) \quad (20)$$

pour laquelle il n'existe pas d'information fondamentale sur la valeur de k . Il est à noter que des résultats expérimentaux aboutissent à un exposant de contrainte de 4 qui correspond donc à $k = 1$. Cette valeur de k suppose donc qu'un régime stationnaire peut être atteint malgré la croissance de cavité.

Bibliographie

- 1 F.R.N. Nabarro, Report of a conference on strength of solid (Bristol 7-9 juillet 1947), The Physical Society (1948).
- 2 C. Herring, J. Apply Phys. **21** (1950) 437.
- 3 R.L. Coble, J. Aplly Phys. **34** (1963) 1679.
- 4 I.M. Lifshitz, Soviet Phys. J.E.T.P. **17** (1963) 909.
- 5 T.G. Langdon, Def. Ceram. Mater. Proc. of Symp. Plast. Def. of Ceram. Mater., Plenum Press (1974) 10.
- 6 R. Raj et M.F. Ashby, Met. Trans. **3** (1971) 1113.
- 7 W.A. Rachinger, J. Inst. Met. **81** (1952-53) 33.
- 8 M.F. Ashby et R.A. Verrall, Acta Metall. **21** (1973) 149.
- 9 M. Hillert, Acta Metall. **13** (1965) 227.
- 10 E. H. Lutz, N. Clausen et M.V. Swain, J. Amer. Soc. **74** (1991) 11.
- 11 R.J. Brook, J. Am. Ceram. Soc. **52** [1] (1969) 56.
- 12 M. A. Clark et T.H. Alden, Acta Metall. **21** (1973) 1195.
- 13 C.H. Cáceres et D.S. Wilkinson, J. Mater. Sci. Lett. **3** (1984) 395.
- 14 J.D. Friedez, C. Carry et A. Mocellin, Advencies in Ceramics (éditer par W. D. Kingery), **10** (1985) 720.
- 15 T.G. Nieh et J. Wadsworth, J. Amer. Ceram. Soc. **72** [8] (1989) 1469.
- 16 I.W. Chen et J.L.A. Xue, J. Amer. Ceram. Soc. **73** [9] (1990) 2585.
- 17 D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres, Acta Metall. **32** (1984) 1335.
- 18 R.Lappalainen et R. Raj, Acta Metall. Mater., **39** (1991) 3125.

- 19 W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, seconde édition, édité par John Wiley & sons (1975) 448.
- 20 A.G. Evans, J.R. Rince et J.P. Hirth, J. Amer. Soc. **63** [7-8] (1980) 368.
- 21 R. Raj et M.F. Ashby, Acta Metall. **23** (1975) 653.
- 22 M.R. Speight et J.E. Harris, Met. Sci. **1** (1967) 83.
- 23 T. J. Chuang, K.I. Kagawa, J.R. Rice et L.B. Sills, Acta. Metall. **27** (1979) 265.
- 24 A.H. Chokshi, J. Mater. Sci. **21** (1986) 2073.
- 25 A.G. Evans et A. Rana, Acta Metall. **28** (1980) 129.

CHAPITRE II

GENERALITES SUR
LE SPINELLE STŒCHIOMÉTRIQUE
&
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

De par ses propriétés optiques (transparence aux rayonnements électromagnétiques) et mécaniques (résistance à l'usure) le spinelle intéresse depuis plusieurs années l'industrie.

Le travail présenté complète donc les études antérieures menées sur les propriétés et l'élaboration de pièces en spinelle. Après avoir rappelé les caractéristiques du monocristal de spinelle, nous présenterons les modes d'élaboration de polycristaux et de réalisation de dômes par déformation plastique.

Nous verrons ensuite les techniques expérimentales de caractérisation mécanique et structurale utilisées au cours de notre étude.

II-1/ GENERALITES SUR LE SPINELLE D'ALUMINE

II-1-1/ La structure spinelle

Le spinelle a donné son nom à une structure cristallographique propre à un nombre important d'oxydes métalliques doubles dont la formule générale est $X^{(2+)} Y_2^{(3+)} O_4$. La maille élémentaire est cubique et contient 56 atomes dont 32 anions O^{2-} .

Les ions Oxygène sont beaucoup plus gros que les ions métalliques, et la structure spinelle peut être décrite comme étant un empilement cubique à faces centrées d'ions Oxygène dans lequel les ions métalliques occupent certains des sites interstitiels.

Dans la maille élémentaire de la structure normale un huitième des 64 sites tétraédriques est occupé par les cations X^{2+} et la moitié des 32 sites octaédriques est occupé par les cations Y^{3+} . Dans la structure réelle, les sites tétraédriques sont trop petits pour contenir les cations. Ils sont alors dilatés aux dépens des sites octaédriques qui se contractent légèrement. Enfin, la structure est dite "inverse" lorsque tous les cations bivalents occupent la moitié des sites octaédriques normalement occupés par les cations trivalents, ces derniers se trouvant alors à part égale dans les sites tétraédriques et octaédriques.

II-1-2/ Le système MgO-Al₂O₃

La figure II-1 représente le diagramme de phase du système MgO-Al₂O₃ d'après les travaux de D.M. Roy et al [1] et les révisions apportées sur les sous systèmes MgO-MgAl₂O₄ [2] et Al₂O₃-MgAl₂O₄ [3]. Celui-ci montre que seul le spinelle stœchiométrique est stable dans les conditions normales de température et de pression. En général, le refroidissement d'une solution riche en alumine conduit à une précipitation d'alumine α [4]. Pour les monocristaux, cette précipitation germe au niveau des dislocations et la croissance s'effectue sous forme de plaquettes [5]. Cependant pour un refroidissement suffisamment rapide, il est possible d'obtenir un composé MgO-nAl₂O₃ avec n supérieur à 1, stable aux températures ambiantes. Les travaux de R. Duclos [6] et de N. Doukhan [7] ont montré que des cristaux non stœchiométriques (n=1,8) restent stables à cœur lors d'essais de fluage à des température supérieures à 0,5 T_f, alors qu'une précipitation d'alumine se produit en surface pour des recuits d'une journée à 1400 °C. P.C. Panda et R. Raj [8] ont établi que pour les polycristaux sursaturés en alumine, la précipitation de corindon s'accompagne de la formation de pores et que cette même précipitation joue un rôle important dans la déformation plastique [9].

Enfin, la non stœchiométrie entraînant la modification du paramètre de maille du spinelle [10], la détermination de ce paramètre est donc un moyen d'en mesurer la stœchiométrie.

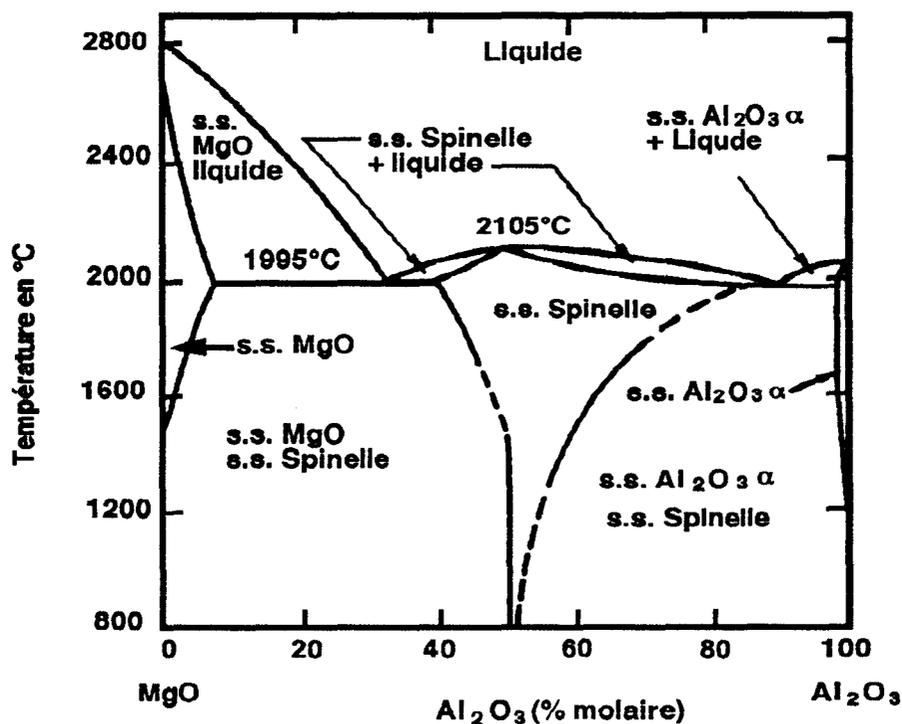


Figure II-1 : Diagramme de phase du système $MgO-Al_2O_3$ [2]

II-1-3/ Propriétés physico-chimiques du spinelle

Comme l'ensemble des céramiques, c'est pour ses qualités physico-chimiques que l'utilisation du spinelle d'alumine est envisagée dans l'industrie. Tout d'abord, son caractère hautement réfractaire est caractérisé par une température de fusion élevée, mesurée à 2105 °C par Viechniecki et al [3]. (le fer fond à 1535°C).

Sa densité est légèrement plus faible que celle de l'alumine (3,998 pour l'alumine α) et elle est identique à celle de la magnésie soit 3,58. A titre de comparaison, la densité du fer est de 7,87.

Le spinelle $MgAl_2O_4$ est également le plus stable de tous les spinelles et il présente notamment une excellente résistance aux acides minéraux et une bonne stabilité vis à vis de la majorité des oxydes. Cependant les oxydes des métaux trivalents peuvent entraîner une évolution de sa structure conduisant à son éclatement [11].

Les propriétés mécaniques à froid du spinelle polycristallin ont été étudiées sur des produits de faible porosité (matériau dense à 99%). Elles sont les suivantes : le Module d'Young et le coefficient de Poisson valent respectivement 258 GPa et 0,24. Quant à sa ténacité elle vaut $2 \text{ MPa m}^{1/2}$ [12; 13]

Cependant, l'une des principales qualités de ce matériau, celle qui le différencie de bon nombre d'autres céramiques est sa transparence au rayonnement électromagnétique dans une large gamme s'étendant du domaine de l'infrarouge à celui du visible. En effet, sa transmission est supérieure à 85% pour des longueurs d'ondes allant de $0,4047 \mu\text{m}$ (limite de l'ultra-violet) à $6\mu\text{m}$ (soit l'infrarouge).

II-2/ ANTECEDENTS SUR L'ELABORATION DU SPINELLE

II-2-1/ Généralités sur le frittage

II-2-1 a/ Présentation des techniques de frittage

Le frittage est un procédé d'obtention de matériaux denses où quasi-denses à partir d'un agglomérat de poudre. Ce dernier, tendant à réduire son enthalpie libre, augmente sa surface de joints de grains aux dépens de sa surface de pores. Cette évolution est possible pour des températures inférieures aux températures de fusion de la poudre, mais suffisante pour permettre la diffusion d'atomes en volume ou le long des joints de grains. Il est parfois avantageux d'ajouter en quantité limitée des éléments chimiques afin de faciliter la densification ou d'améliorer la microstructure des matériaux ainsi réalisés. Certains d'entre eux (comme le CaO, SiO₂...) forme aux températures de frittage une phase liquide aux joints de grain qui facilite la diffusion et donc la densification. D'autres (comme le MgO) se ségrègent le long des joints de grain, ils limitent alors la mobilité des grains et donc permettent d'obtenir une microstructure plus fine.

Enfin, l'application d'une contrainte aide et peut même être nécessaire à la densification totale du matériau. La technique la plus utilisée, notamment au niveau industriel, est le pressage uniaxial à chaud qui consiste en l'application d'une contrainte uniaxiale sur une poudre contenue dans un dé de frittage.

L'autre technique d'aide à la densification par une contrainte est la Compression Isostatique à Chaud. Son concept a été inventé en 1955 au laboratoire Batelle à Columbus (USA) pour assembler par diffusion des éléments de protection de combustibles nucléaires. Cette technique permet de densifier des matériaux à des températures inférieures aux méthodes classiques de frittage, et donc de limiter la croissance des grains. Elle peut également servir à élaborer des pièces de forme complexe directement à partir de la poudre.

Ce procédé a tout d'abord été utilisé pour densifier des poudres métalliques, mais depuis peu l'industrie des céramiques s'y intéresse notamment pour la densification de matériaux aux liaisons fortement covalentes tels que les nitrures, les carbures et le diamant. Pour être densifiée la poudre est préalablement enfermée dans une capsule parfaitement hermétique, le plus souvent réalisée dans un métal ductile aux températures d'utilisation. La pression est appliquée à l'aide d'un gaz neutre, dans le cas présent l'argon a été utilisé.

Cette technique peut également être utilisée pour post-densifier sans mise sous gaine des matériaux préfrittés à porosité fermée.

II-2-1 b/ Etudes antérieures sur le frittage naturel du spinelle

Deux techniques d'élaboration de spinelle $MgAl_2O_4$ ont été étudiées depuis ces 30 dernières années. Il s'agit du frittage naturel avec ou sans ajout et du pressage uniaxial à chaud. La première a notamment été approfondie par R.J. Bratton [14, 15]. Partant d'une poudre de spinelle de surface spécifique égale à $30 \text{ m}^2/\text{g}$ dont les grains ont une taille moyenne de 70 nm, il obtient un produit assez dense (95% de la densité théorique par frittage à 1600°C pendant 3h). Bratton a également montré l'intérêt d'ajouter du CaO lors du frittage afin de former une phase liquide le long de joint de grain. Il a également mis en évidence la meilleure élimination des pores lorsque le frittage a lieu sous vide. L'optimisation du procédé de frittage a ainsi permis d'obtenir un matériau quasi-dense (99,7% de la densité théorique) et présentant un début de transparence aux rayonnements infrarouges et visibles. La silice a également été utilisée comme ajout de frittage avec un certain succès [16]. Ces études sont confirmées par les travaux de R. Raynal [17] qui ont mis en évidence la présence de gros

pores résiduels dans des échantillons frittés à 1600 °C . Pour des échantillons identiques mais frittés sous vide, il n'a pas été possible de supprimer complètement ces pores même si leur nombre a nettement diminué.

On voit donc que l'obtention par frittage naturel de spinelle dense est actuellement pratiquement impossible. De plus, pour obtenir un matériau pratiquement dense, il est nécessaire de travailler à haute température ce qui tend à faire croître la taille finale des grains. A titre d'exemple, un spinelle élaboré à 1600 °C pendant 90 min présente près de 2% de porosité et a une taille de grain micronique.

II-2-1 c/ Autres techniques d'élaboration du spinelle

Le frittage naturel n'est donc pas une solution adaptée à l'obtention de déformation superplastique qui nécessite de conserver une taille de grain submicronique.

H. Palmour et al.^[18] ont été parmi les premiers à expérimenter le pressage uniaxial pour la densification du spinelle. Ils ont obtenu un matériau pratiquement dense à partir d'une poudre de spinelle stoechiométrique (moins d'1% de porosité). Cependant la taille moyenne de ces grains reste trop importante pour la superplasticité puisqu'elle a été déterminée à 6 μm . Lors de leur étude ils ont également étudié l'influence de la pollution du carbone sur la densification. Celle-ci n'entraîne une chute de la densité que pour des teneurs supérieures à 1% en poids.

T. Sone et al ^[19] sont partis d'un mélange de poudre de magnésie et d'alumine en proportion identique. Cette technique de pressage à chaud a donné de bons résultats puisqu'ils ont ainsi obtenu un matériau pouvant être déformé plastiquement à des vitesses de déformation importantes.

Cependant, la simple technique de pressage à chaud n'est pas suffisante pour obtenir un matériau parfaitement dense. Deux techniques ont alors été explorées. La première consiste en la post-densification d'un matériau préalablement pressé uniaxialement à chaud et a donné lieu au dépôt d'un brevet ^[20] . Ce mode d'élaboration conduit à l'obtention de spinelle dense et transparent au rayonnement visible et infrarouge. Il a également été utilisé pour

l'élaboration de l'un des types d'échantillons étudiés dans ce travail. La seconde consiste en une compression isostatique à chaud de poudre de spinelle mise en gaine [21]. Cette voie est développée dans cette étude pour la réalisation de spinelle présentant une microstructure optimisée pour l'obtention de déformation superplastique, soit une taille de grain homogène et submicronique.

II-2-2/ Antécédents sur la mise en forme du Spinelle

Les monocristaux de spinelle riche en alumine étant plus ductiles que ceux de spinelle stœchiométrique[6], c'est tout naturellement sur ces premiers qu'ont été menés les principaux essais de mise en forme du spinelle.

C'est tout d'abord P.F. Becher [22] qui réalise des disques de $\text{MgO-3Al}_2\text{O}_3$ monocristallin par forgeage à chaud sous vide. Les températures de travail très élevées varient de 1650 à 1750°C et permettent d'obtenir des disques après avoir déformé de 60 % la pièce initiale. Parallèlement à ces essais, il a étudié la faisabilité de la fabrication de disques de spinelle stœchiométrique. La température de travail étant identique, les contraintes nécessaires à la déformation étaient 10 fois supérieures et les disques réalisés étaient fissurés. Ce procédé n'est donc pas bien adapté à la mise en forme de pièces en spinelle stœchiométrique.

De même E.A. Maguire Jr et R.L. Gentilman [23], ont réalisés des IRdômes de spinelle monocristallin $\text{MgO-3,5Al}_2\text{O}_3$ et de spinelle polycristallin $\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3$. Ils obtiennent des dômes par compression à 1750-1850°C sous des contraintes d'environ 65 à 100 MPa. Les résultats ainsi obtenus sont tout à fait satisfaisants puisque les dômes réalisés présentaient une bonne transparence aux rayonnements électromagnétiques mais les températures de travail sont trop élevées pour l'utilisation industrielle de ce procédé de mise en forme.

Plus récemment, P.C. Panda et E.R. Seydel [24] ont étudié la réalisation de dômes en spinelle polycristallin renforcé par des fibres de SiC. Pour ce faire, les auteurs réalisent un composite $\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$ par un frittage dont la préforme, proche de la forme finale désirée, est obtenue par formage à chaud. La température de mise en forme est alors nettement plus faible puisqu'elle ne vaut que 1583 °C.

Enfin, T. Sone et al [25] ont mené une étude de mise en forme de spinelle stœchiométrique par formage à chaud. Leurs résultats sont encourageants et montrent la faisabilité d'un tel procédé. Ils obtiennent en effet à 1600°C une pièce de spinelle à la forme voulue. Cependant après la mise en forme, des fissures sont apparentes et montrent que le matériau de départ et les conditions de travail doivent être améliorées.

II-3/ TECHNIQUE DE FLUAGE EN COMPRESSION

Afin d'étudier le mécanisme de déformation à haute température du spinelle, ce dernier a été soumis à des essais de fluage. Il est ainsi possible de faire varier séparément la température et la contrainte et donc d'étudier leur influence sur la déformation. Pour ce faire deux machines de fluage sous air de même principe ont été utilisées. Après avoir décrit les techniques expérimentales du fluage, nous verrons la méthode de détermination des paramètres thermomécaniques du fluage.

II-3-1/ Préparation des éprouvettes

Les éprouvettes de fluage sont découpées à la scie diamantée dans un bloc brut d'élaboration. Celles provenant des échantillons HP ont été découpées par nos soins, alors que la découpe de celles issues des échantillons CIC a été sous-traitée à une société spécialisée dans l'usinage des céramiques. Elles ont la forme d'un parallélépipède de taille 3 X 3 X 7 mm³ ce qui est un bon compromis entre le flambage et le poinçonnement. Le parallélisme des têtes et des faces est vérifié à l'aide d'un micromètre et rectifié par un polissage au rodoir diamanté.

II-3-2/ Le bâti de fluage

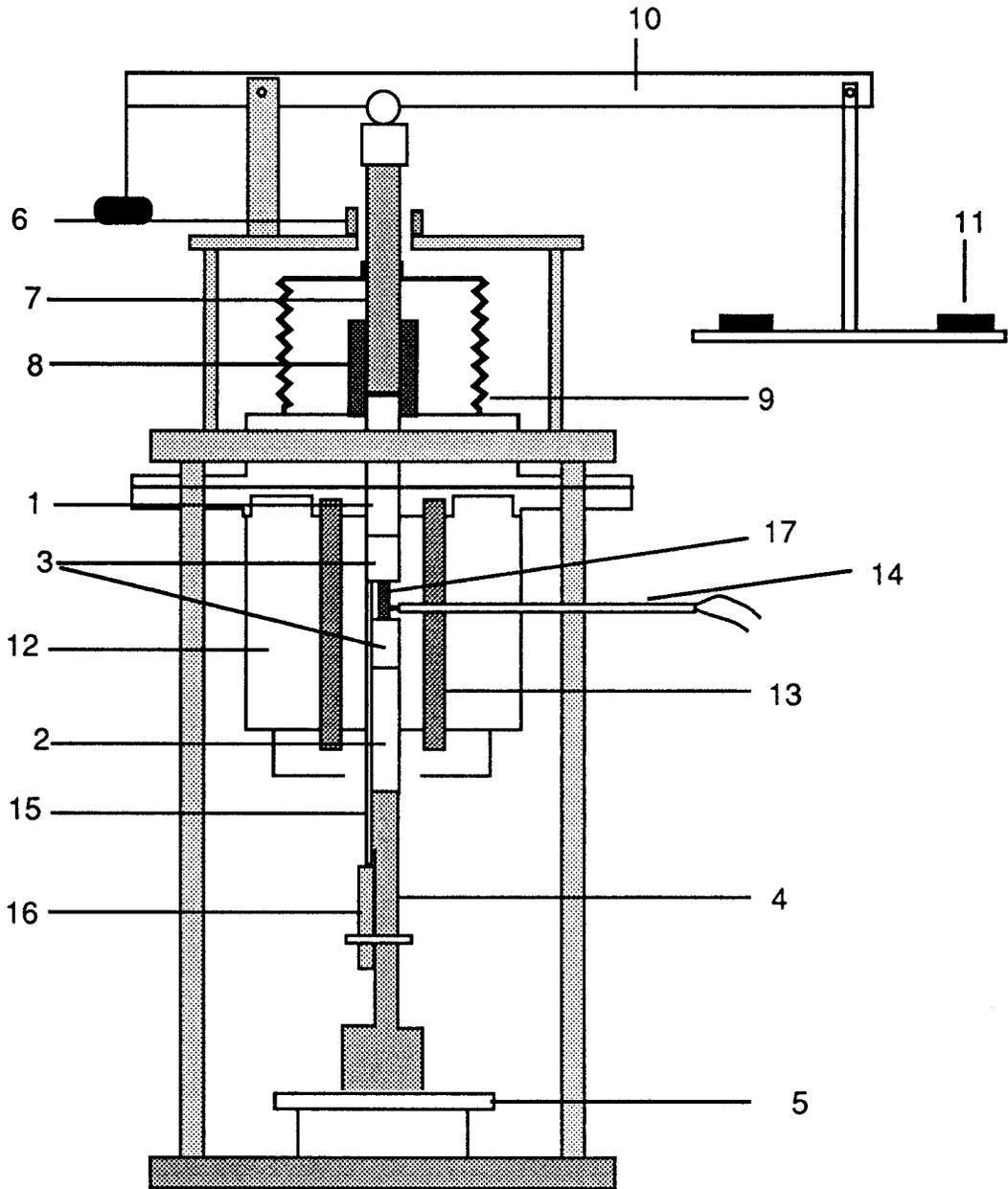
Deux bâtis de fluage conçus par le laboratoire ont été utilisés. Leur principe de fonctionnement est identique et donc seul l'un d'entre eux est ici détaillé (figure II-2).

Les éprouvettes sont comprimées entre deux pistons d'alumine dont le parallélisme des faces de compression et l'alignement peuvent être corrigés. Le piston inférieur est solidaire du bâti, le piston supérieur est quant à lui guidé en translation. A l'extrémité de ceux-ci sont placés deux sabots également en alumine. Une pastille de saphire est intercalée entre l'échantillon et les sabots afin d'éviter toute indentation de ces derniers. Enfin, la diffusion de l'alumine entre les échantillons et les pastilles étant possible, ces dernières sont recouvertes d'une feuille de Platine de 10 μm d'épaisseur.

La force est appliquée par l'intermédiaire d'un bras de levier et est transmise au piston mobile par une tige poussoir. La force est constituée par des poids positionnés à l'une des extrémités du bras de levier. Elle peut ainsi être modifiée à tout moment durant un essai de fluage.

La variation de longueur de l'échantillon est mesurée à l'aide d'une tige de rappel en alumine. Elle transmet la déformation à un capteur de déplacement de type inductif d'une grande précision (de marque Tesa). La tige de rappel est guidée le long du piston inférieur et s'appuie sur le sabot supérieur. Elle corrige donc les éventuelles dilatations des pistons. Afin de corriger toute erreur d'enregistrement de la déformation, les éprouvettes sont mesurées après chaque essai afin de connaître avec certitude le taux de déformation atteint.

L'échantillon est positionné au centre de la partie chaude d'un four constitué de quatre résistances de marque Kantal en carbure de silicium qui peuvent atteindre la température de 1500°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple Pt/Pt-Rh à 10% de teneur en Rhodium relié à un enregistreur et à une régulation à bande proportionnelle de marque Eurotherm. Cette dernière permet de contrôler la vitesse de montée et de descente en température (15°C/min durant nos essais) et de réaliser de brusques variations de température.



- | | |
|---|---|
| 1 Piston supérieur | 10 Bras de levier |
| 2 Piston inférieur | 11 Poids |
| 3 Sabots | 12 Four |
| 4 Embase de compression | 13 Résistance chauffante en carbure de silicium |
| 5 Dispositif de réglage du parallélisme du piston | 14 Thermocouple |
| 6 Ecrou de réglage de la hauteur du piston | 15 Tige de rappel |
| 7 Tige poussoir du piston supérieur | 16 Capteur de déplacement |
| 8 Douille à bille | 17 Echantillon de spinelle |
| 9 Soufflet | |

Figure II-2 : Machine de fluage

II-3-3/ Etablissement des courbes de fluage

Le principe du fluage est d'appliquer une contrainte constante sur un matériau afin que ce dernier puisse se déformer plastiquement. La déformation vraie ε est alors déterminée à partir de la courbe d'enregistrement de la variation de longueur plastique Δl de l'éprouvette à partir de la relation :

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

où ε_0 est la déformation nominale de l'échantillon.

La contrainte étant maintenue constante par l'ajustement manuel de la force appliquée, il est nécessaire de déterminer l'évolution de la section en fonction de la déformation. Pour cela on suppose la déformation plastique uniforme et s'effectuant à volume constant. La section S de l'échantillon est alors donnée par la relation :

$$S = \frac{S_0}{(1 - \varepsilon_0)} \quad (2)$$

où S_0 est la section initiale de l'échantillon.

Pour maintenir la contrainte constante il faut donc appliquer la force :

$$F = \frac{\sigma \times S_0}{(1 - \varepsilon_0)} \quad (3)$$

Durant les essais de fluage la force est corrigée tous les 2% de déformation vraie en lui ajoutant des petites masselottes composées de billes de plomb de masse inférieure au gramme. La correction de contrainte est donc effectuée de manière très précise et la contrainte ne s'écarte jamais de plus de 0,2 MPa de celle désirée.

II-4/ CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE

Afin de déterminer les mécanismes de déformation du spinelle un examen systématique de la microstructure a été mené en parallèle aux essais mécaniques. Ce type d'étude est en effet indispensable à la bonne compréhension des mécanismes de déformation. Pour ce faire les échantillons ont été observés à l'aide d'un microscope électronique en transmission (MET) de type JEOL 200 CX et d'un microscope électronique à balayage (MEB) de type CAMBRIDGE 250.

II-4-1/ Préparation des lames minces pour l'observation au MET

Pour être observables les lames doivent présenter des zones transparentes au faisceau électronique, soit d'une épaisseur nettement inférieure au micromètre.

Elles sont dans un premier temps, découpées dans nos échantillons à l'aide d'une scie diamantée et font 200 à 300 μm d'épaisseur. Elles sont ensuite ramenées à une trentaine de micromètres par abrasion à l'aide d'une poudre micronique de carbure de silicium ($d=3\mu\text{m}$) en suspension aqueuse sur une plaque de verre. Leur petite taille nécessite de les coller dans une cuvette de verre obtenue par attaque à l'acide fluorhydrique afin de conserver un bon parallélisme des faces lors de l'abrasion (figure II-3).

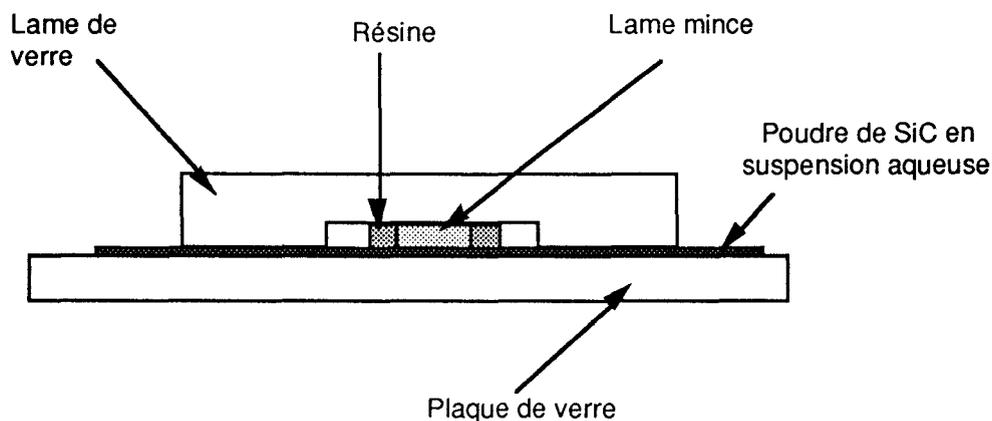


Figure II-3 : Aminçissement mécanique d'une lame pour MET

Les lames sont ensuite amincies par bombardement ionique afin d'obtenir des plages transparentes au faisceau d'électrons. Cette technique permet d'obtenir des épaisseurs de quelques centaines d'angströms sans pour autant modifier la microstructure des échantillons. Elle consiste en un bombardement de l'échantillon à l'aide d'un faisceau rasant d'argon ionisé et accéléré sous une tension de quelques kV. L'amincissement est arrêté dès l'apparition d'un trou, le pourtour de ce dernier a une épaisseur requise à l'observation au MET.

Le spinelle est électriquement isolant et lors de l'observation au MET les électrons risquent de s'accumuler sur la lame mince et de créer un champ électrique susceptible de dévier le faisceau. Pour éviter ce phénomène, les lames sont recouvertes d'un film de carbone qui étant conducteur évacue les charges électriques.

II-4-2/ Observation au Microscope Electronique à Balayage

Le MEB permet de compléter les informations obtenues en MET. La technique utilisée est l'observation au moyen des électrons secondaires, le contraste alors observé est un contraste topologique. C'est pourquoi les observations sont menées sur des surfaces polies à la poudre de diamant puis attaquées chimiquement. Comme il a été dit précédemment, le spinelle est un oxyde particulièrement stable, il est donc nécessaire pour révéler sa structure de l'attaquer par de l'acide orthophosphorique à chaud (environ 250 °C).

II-4-3/ Détermination de la taille de grain

Notre étude a nécessité de connaître l'évolution de la taille de grain au cours du fluage. Pour ce faire, elle a été déterminée pour les échantillons déformés, recuits ou simplement bruts de frittage à l'aide des micrographies de MET et de MEB. La technique utilisée est la détermination de la valeur moyenne " δ " de l'interception dans un plan d'une droite et des grains. On remonte alors à la valeur moyenne de la taille de grain en supposant les grains équiaxes et en multipliant " δ " par un facteur correctif égal à 1,5 [26].

II-4-4/ Mesures de densité

Afin d'évaluer la porosité des échantillons, des mesures de densité ont été réalisées par immersion dans l'alcool méthylique. La pesée d'un échantillon de référence (monocristal d'alumine) dans l'air M_{r1} et dans l'alcool M_{r2} permet de déterminer la densité exacte de l'alcool pour les conditions de la mesure (température et pression).

$$\rho_{\text{alcool}} = \frac{(M_{r1} - M_{r2}) \rho_{\text{référence}}}{M_{r1}} \quad (3)$$

On déduit alors facilement la densité de l'échantillon par:

$$\rho_{\text{échantillon}} = \frac{\rho_{\text{alcool}} M_{e1}}{M_{e1} - M_{e2}} \quad (4)$$

où M_{e1} est la masse de l'échantillon dans l'air,
 M_{e2} la masse de l'échantillon dans l'alcool.

Afin d'éviter toute erreur due à une éventuelle variation de la densité de l'alcool (causée par un changement de température, ...) la référence est pesée avant et après chaque mesure effectuée sur l'échantillon. La masse de la référence utilisée pour les calculs est la valeur moyenne des deux pesées.

Bibliographie

- 1 D.M. Roy, R. Roy, E.F. Osborn, J. Am. Ceram. Soc. **36** (1953) 149.
- 2 A.M. Alper, R.N. McNally, P.H. Ribbe, R.C. Doman, J. Am. Ceram. Soc. **45** (1962) 263.
- 3 D. Viechniecki, F. Schmid, J.M. Mccauley, J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 47.
- 4 W.T. Donlon, T.E. Michell, A.H. Heuer; J. Mater. Sci; **17** (1982) 1389.
- 5 M. H. Lewis; Phil. Mag. **20** (1969) 985.
- 6 R.Duclos, Thèse d'état, Université de Lille 1 (1980).
- 7 N. Doukhan, Thèse d'état, Université de Lille 1 (1980).
- 8 P.C. Panda et R. Raj; J Am. Ceram. Soc. **69** (1986) 365.
- 9 P.C. Panda, R. Raj, P. E. D. Morgan; J Am. Ceram. Soc. **68** (1985) 522.
- 10 C.C.Wang; J. Appl. Phys. **40** (1969) 3433.
- 11 E. Ryshkewitsh, "Oxyde Ceramics", Acad. Press. (1960) 257.
- 12 R.L. Stewart, R.C. Bradt; J. Mat. Sci. **15** (1980) pp 67.
- 13 R.L. Stewart, R.C. Bradt, J. Am. Ceram. Soc. **63** (1980) 619.
- 14 R.J. Bratton; J. Am. Ceram. Soc. **54** (1971) 141.
- 15 R.J. Bratton; J. Am. Ceram. Soc. **57** (1974) 283.
- 16 E. M. Kostic; Mater. Sci. Res. **10** (1975) 379.
- 17 R. Raynal; Thèse; Université de Limoge (1987).

-
- 18 H. Palmour III, D.D Ong, M. Choi, L.D. Barnes, R.D. McBrayer and W.W. Kriegel "Deformation in Hot Pressed Polycrystalline Spinel" in *Materials Science Research*, Vol 1, pp 158-197. Edited by H.H. Stadelmaier et W.W. Austin; Plenum Press, New York, 1963.
 - 19 T. Sone, H. Akagi, H. Watarai; *J. Am. Ceram. Soc.* **74** (1991) 3151.
 - 20 D.W. Roy et J.L. Haster, United States Patent, n° **4,983,555** (8 Jan 1991).
 - 21 K. Shibata et H. Nakamura, United States Patent, n° **5,152,940** (6 Oct 1992).
 - 22 P.F. Brecher, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **56** (1977) 1015.
 - 23 E.A. Maguire Jr et R.L. Gentilman, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60** (1980) 255.
 - 24 P.C. Panda et E.R. Seydel, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **65** (1986) 338.
 - 25 T. Sone, H. Akagi et Y. Takada, Communication au 94ème colloque de l'American Ceramic Society, Minneapolis (1992).
 - 26 Y Chiang et W.D. Kingery; *J. Am. Ceram. Soc.* **72** (1989) 271.

CHAPITRE III

INFLUENCE DU MODE D'ELABORATION
SUR LA MICROSTRUCTURE
DU SPINELLE

Les études sur les polycristaux à grains fins sont confrontées à deux difficultés principales : l'élaboration du matériau d'une part, réalisée selon deux voies différentes dans le cas présent et les effets de la croissance de grain d'autre part, dont nous avons essayé de tirer parti faute de pouvoir les éviter. L'obtention d'informations non ambiguës, à partir des essais de fluage, nécessite donc une attention particulière dans la caractérisation microstructurale du matériau initial.

III-1/ ECHANTILLONS PRESSES A CHAUD

III-1-1/ Conditions d'élaboration

Ces échantillons ont été obtenus à partir d'une poudre de spinelle parfaitement stœchiométrique. Ils ont été élaborés par un pressage uniaxial à chaud sous vide à 1490°C pendant 5 mn, sous 60 MPa de charge. A la suite de ce premier traitement, le spinelle présentant encore une porosité fermée d'environ 2 %, les échantillons ont été post-densifiés par compression isostatique à chaud à 1560°C sous une pression d'argon de 160 MPa pendant 45 mn.

III-1-2/ Microstructure des échantillons

La microstructure initiale est constituée d'une distribution bimodale de taille de grains, comme le montre la figure III-1. Le spinelle ainsi élaboré comporte donc des gros grains de taille comprise entre 10 et 20 μm , entourés de grains fins d'une taille moyenne évaluée à 0,61 μm . La fraction volumique des gros grains est estimée à environ 30-35% d'après les examens en microscopie électronique à balayage.

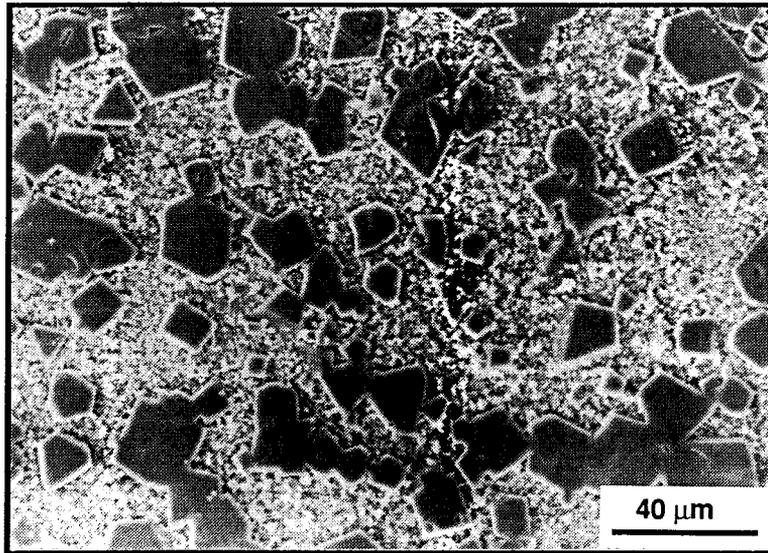


Figure III-1 : Vue en microscopie électronique à balayage d'un échantillon attaqué à l'acide orthophosphorique à 250°C. Répartition bimodale de la taille de grain.

C'est au niveau de la matrice à grains fins que résident les caractéristiques structurales d'un éventuel comportement superplastique. Celle-ci est formée de grains microniques et submicroniques à peu près équiaxes et généralement dénués de dislocations (figures III-2 et III-3).

La porosité de ce matériau est inexistante, correspondant à une densité effective déterminée égale à 100% de la densité théorique du spinelle stœchiométrique ($d=3,58$). Du fait de l'absence de porosité, les échantillons sont transparents au rayonnement infra-rouge.

La parfaite densité du matériau a pu être mise en évidence tant au niveau des grains fins qu'à celui des interfaces gros grains/grains fins (figure III-4). D'autre part, l'étude des joints de grains n'a pas mis en évidence l'existence d'un film vitreux qui aurait pu être le témoin d'une pollution accidentelle (impuretés de Si donnant SiO_2 par exemple).

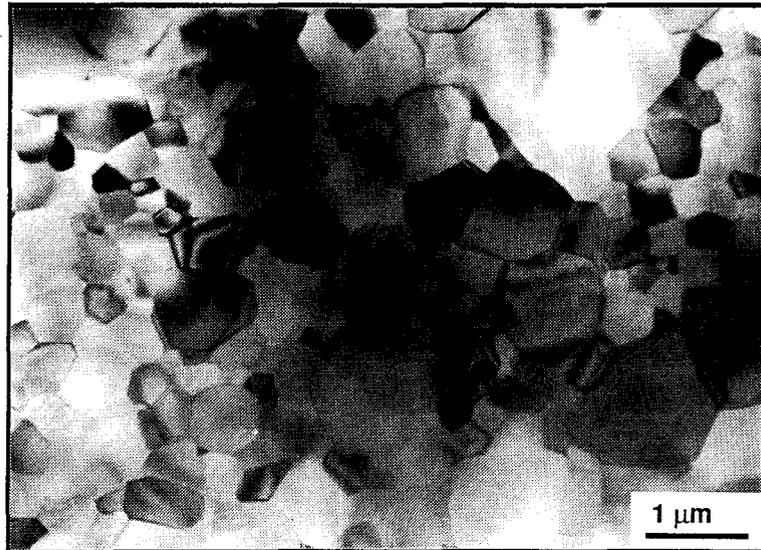


Figure III-2: Matrice à grains fins d'un échantillon brut d'élaboration vue en MET.

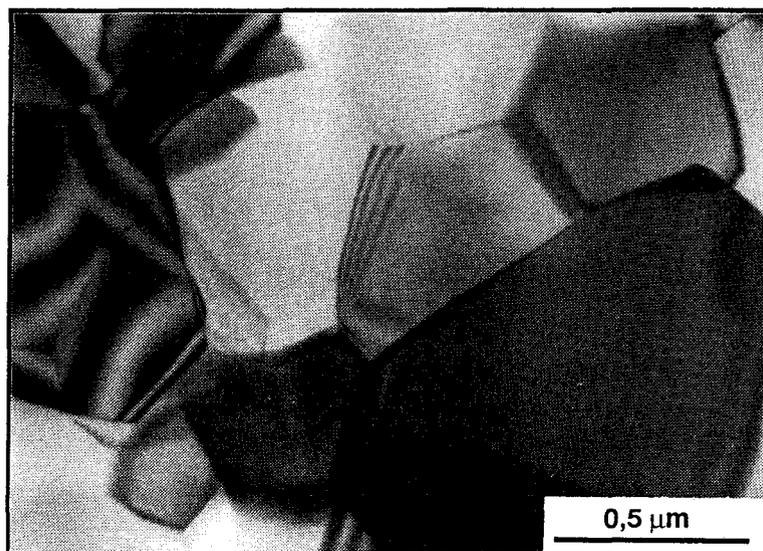


Figure III-3 : Grains fins d'un échantillon brut d'élaboration, absence de dislocations.

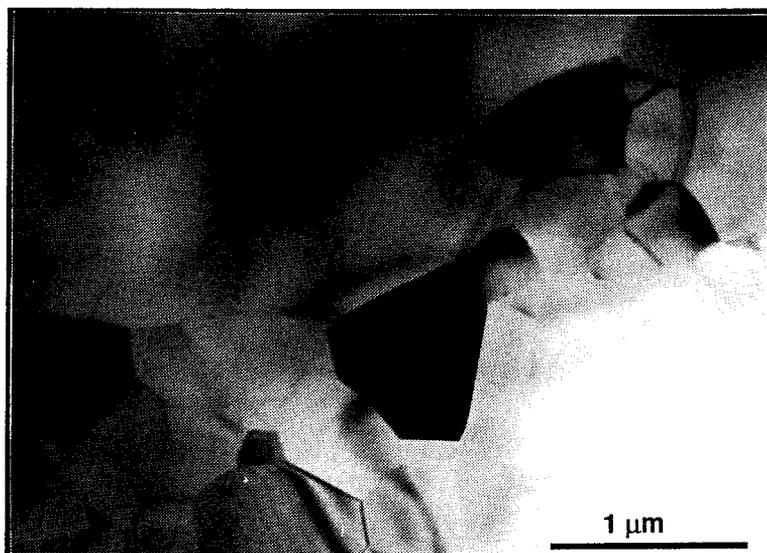


Figure III-4: Absence de porosité à l'interface gros grain / matrice de grains fins.

La croissance exagérée de certains grains met bien en évidence l'instabilité d'une microstructure submicronique et montre la difficulté de conserver une telle microstructure sans ancrage des joints de grains par une seconde phase : pores ou particules. Une telle croissance anormale est également observée lors du frittage de BaTiO_3 [1,2] et de l'alumine [3]. Elle correspond en fait à un état transitoire entre une microstructure très fine et une microstructure plus grossière. Par un phénomène stochastique un certain nombre de grains se mettent à croître bien plus rapidement que l'ensemble des autres grains diminuant ainsi l'énergie du système. La mobilité des joints de grains étant fonction du rayon de courbure, lorsque la taille des gros grains atteint une dizaine de micromètres, leur vitesse de croissance diminue fortement et d'autres grains se mettent alors à croître de manière anormale. La population des gros grains tend donc à augmenter sans que leur taille ne croisse fortement.

III-2/ ECHANTILLONS OBTENUS PAR CIC

La Compression Isostatique à Chaud a pour avantage de réaliser des matériaux quasi-denses sans qu'il y ait pour autant une croissance trop importante des grains. Plusieurs types d'échantillons ont été réalisés par

compression isostatique à chaud à différentes températures (1350°C, 1380°C, 1400°C, 1410°C, et 1450°C) afin d'optimiser le processus d'élaboration du matériau.

III-2-1/ Conditions d'élaboration

Les différentes étapes de l'élaboration ont été identiques pour tous les cycles de compaction avec cependant quelques différences pour le premier essai réalisé à 1380 °C. Les différentes étapes de l'élaboration de ce premier échantillon sont tout d'abord détaillées, puis ensuite les modifications qui y ont été apportées seront précisées.

La poudre de spinelle est comprimée par compaction isostatique à froid sous 250 MPa de pression. Le précompact est introduit dans une gaine de Titane revêtu de nitrure de bore, une feuille de Tungstène servant de barrière de diffusion entre celle-ci et le spinelle. Avant l'obturation de la capsule, l'ensemble est dégazé une nuit à 600°C sous un vide de 10^{-4} atm.

Le cycle de CIC est représenté sur la figure III-5. Il se compose d'une première montée en température suivie d'un plateau à 600°C, température pour laquelle le Titane devient ductile. La pression de gaz est alors appliquée jusqu'à une valeur calculée préalablement. Cette dernière est telle que, compte tenu de la dilatation de l'argon, la pression de gaz à la température de travail soit celle désirée. La pression de travail de l'échantillon élaboré à 1380 °C est de 190 MPa. La décompression de l'échantillon a été effectuée lorsque celui-ci s'est refroidi jusqu'à 300 °C.

Au cours du dégainage du lingot dans lequel est découpé l'échantillon, deux fissures de taille macroscopique sont apparues, révélant ainsi une certaine fragilité du matériau. Des modifications ont donc été apportées à ce processus d'élaboration en vue de la réalisation des autres échantillons.

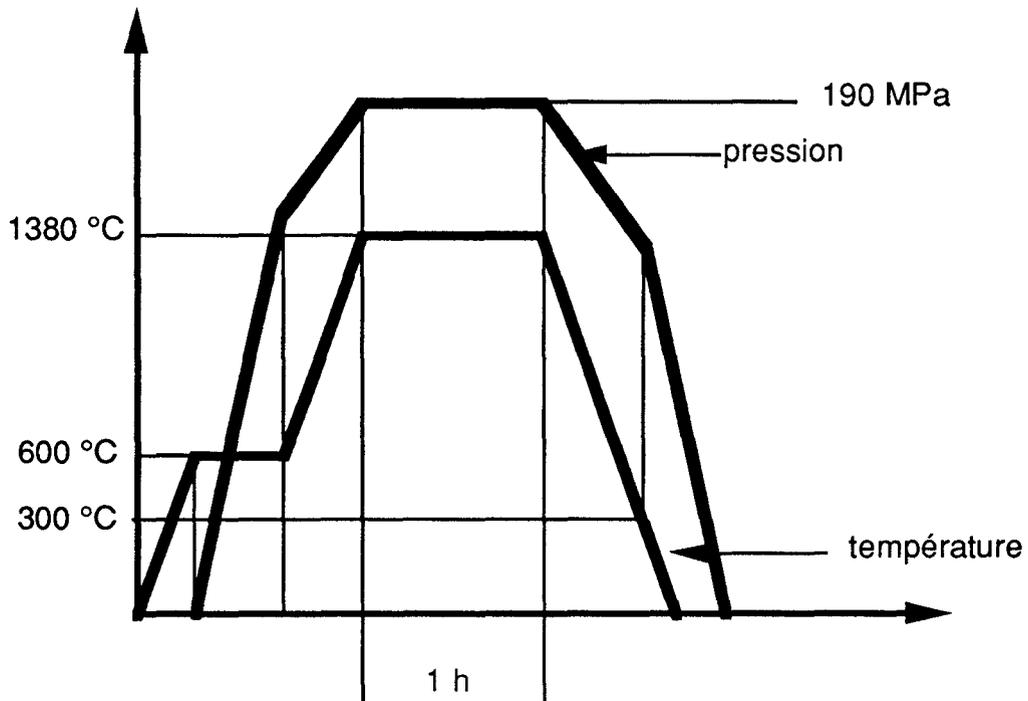


Figure III-5 : Cycle de température et de pression du CIC.

Afin de diminuer les contraintes internes, la pression de confinement appliquée au niveau du palier d'élaboration a été limitée à 150 MPa. L'échantillon a également été déchargé à une température plus élevée en fin de cycle.

III-2-2/ Evolution de la microstructure en fonction des conditions d'élaboration

Les échantillons élaborés aux températures inférieures ou égales à 1400 °C présentent une microstructure fine et homogène (figures III-6 et III-7). Les grains restent dans leur grande majorité équiaxes et submicroniques, les plus gros d'entre eux ne dépassant guère le micromètre (Le plus gros grain observé dans l'échantillon élaboré à 1380 °C n'excède pas 2 μm). Les grains demeurent

également dénués de dislocations comme le montrent les observations à fort grossissement (figure III-8).

Les tailles de grains moyennes sont peu différentes l'une de l'autre : $0,48\ \mu\text{m}$ pour ce qui concerne l'élaboration à $1350\ ^\circ\text{C}$ contre $0,51\ \mu\text{m}$ pour une élaboration à $1380\ ^\circ\text{C}$ et à $1400\ ^\circ\text{C}$. Ces tailles de grains sont plus faibles que celles des grains fins des échantillons obtenus par pressage uniaxial à chaud.

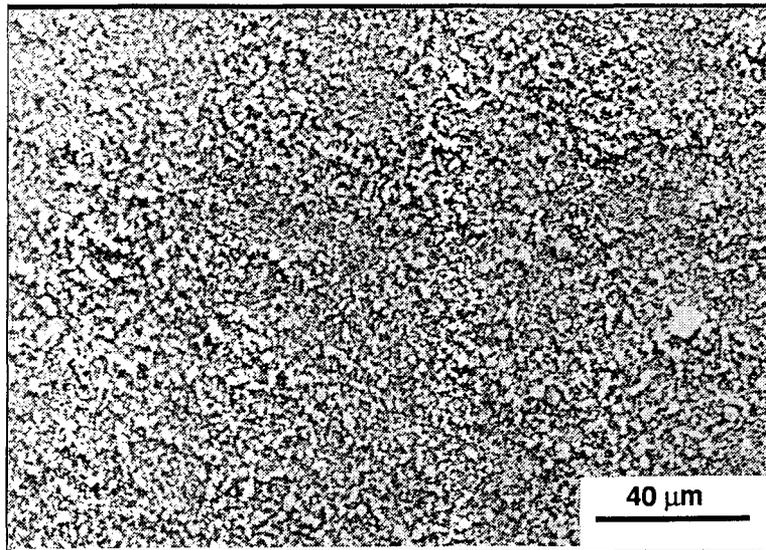


Figure III-6 : Microscopie électronique à balayage montrant l'absence de gros grains pour un échantillon élaboré à $1350\ ^\circ\text{C}$ par CIC direct.

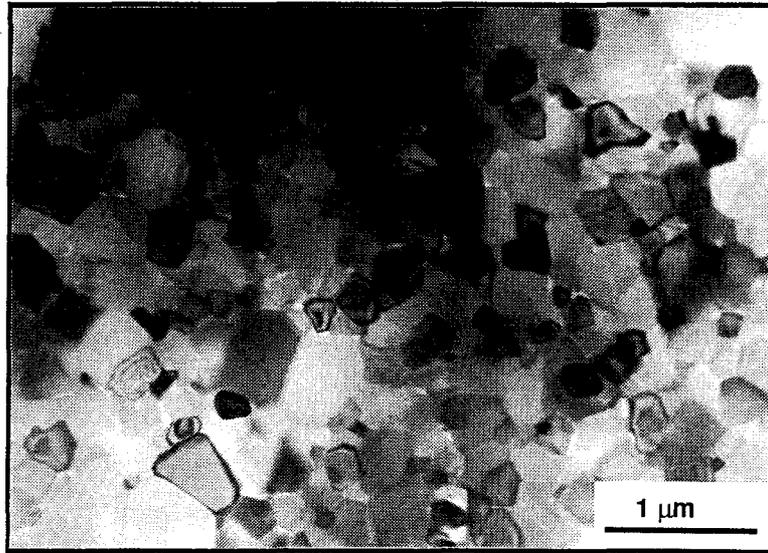


Figure III-7 : Microscopie électronique en transmission montrant la microstructure fine et homogène d'un échantillon élaboré à 1400 °C par CIC direct.

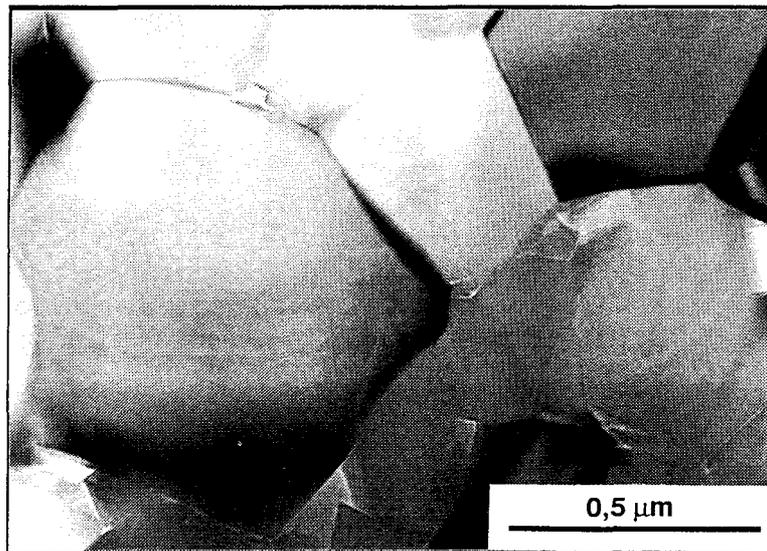


Figure III-8: Grains dénués de dislocations d'un échantillon élaboré à 1380 °C par CIC direct.

Pour les températures supérieures à 1400°C on observe quelques grains de taille comprise entre 10 et 20 μm . Très rares dans le cas de l'élaboration à 1410 °C, ils sont plus nombreux dans celui de l'élaboration à 1450 °C mais restent distants les uns des autres de plusieurs centaines de micromètres (figure III-9). Tout comme pour les échantillons HP cette microstructure correspond à une situation transitoire entre une microstructure fine et une plus grossière.

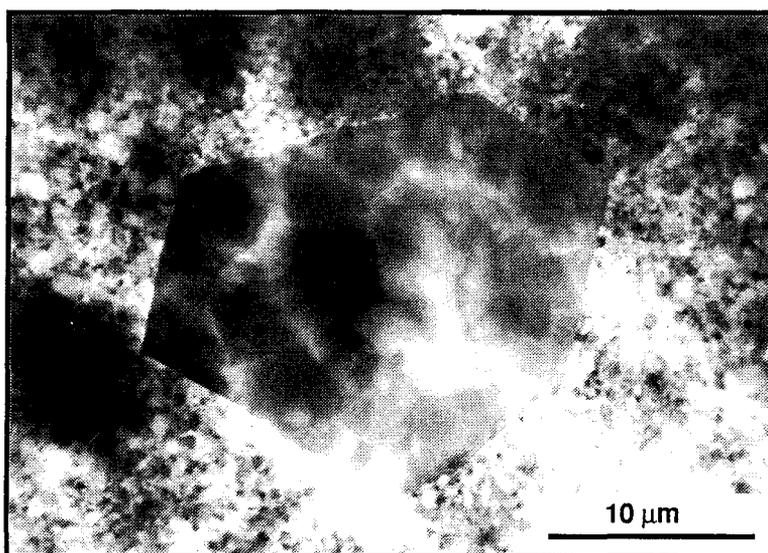


Figure III-9 : Microstructure d'un échantillon élaboré à 1450°C, présence de grains de taille supérieure à 10 μm .

La matrice à grains fins de ces échantillons est un peu moins fine que celle obtenue à plus basse température; les tailles de grains moyennes étant respectivement de 0,57 μm à 1410°C et 0,81 μm à 1450 °C.

La porosité de l'ensemble de ces matériaux est extrêmement faible, voire quasi-inexistante pour le plus dense d'entre eux. En effet, comme le montre la figure III-10 la densité augmente pratiquement linéairement avec la température de compaction, la densité théorique semblant pouvoir être atteinte dès 1700 K. Par ailleurs, comme le montre le tableau III-1, la densité finale semble être indépendante de la densité en cru du précompact.

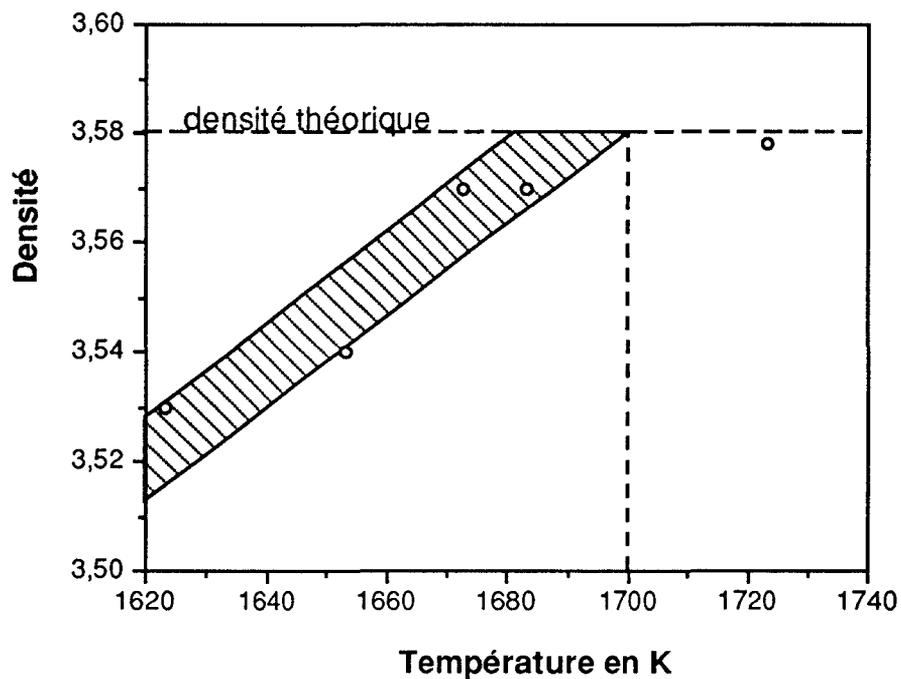


Figure III-10 : Evolution de la densité en fonction de la température d'élaboration

Température de CIC	1350 °C	1380 °C	1400 °C	1410 °C	1450 °C
Densité du précompact	2,37		2,27	2,35	2,35
Densité	3,53	3,54	3,57	3,57	≈ 3,58
% de porosité	1,4	1,1	0,3	0,3	≈ 0
Taille de grain en μm	0,48	0,51	0,51	0,57	0,81

Tableau III-1: Evolution des caractéristiques des bruts d'élaboration en fonction de la température de pressage isostatique.

A l'examen en microscopie électronique à transmission cette porosité apparaît essentiellement située aux nœuds triples des joints de grains et la taille des pores n'excède jamais $0,1 \mu\text{m}$. La porosité se présente aussi parfois comme d'infimes défauts d'accolement au niveau des arêtes de grains voisins (figure III-11). Cette observation d'une porosité cunéiforme met en évidence le manque relatif de diffusion au niveau des joints de grains ce qui en limite la mobilité et donc la croissance de grain, mais qui ne permet pas de guérir les défauts d'accolement entre les grains.

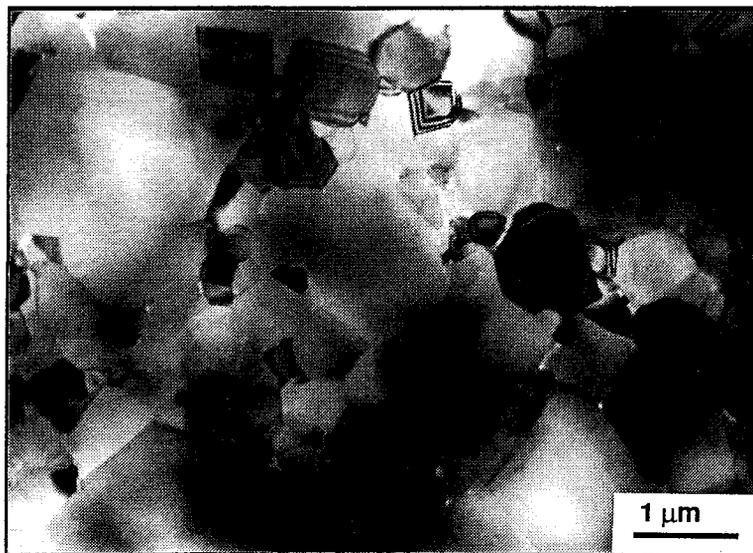


Figure III-11 : Vue en microscopie électronique en transmission de la porosité d'un échantillon élaboré à $1450 \text{ }^\circ\text{C}$

III-2-3/ Microstructure des échantillons recuits avant déformation

Les premiers essais de fluage en compression sur les échantillons CIC à 1400°C ont mis en évidence une évolution particulière de la microstructure lors de la déformation qui se traduit par l'apparition d'un point d'inflexion sur la courbe $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\epsilon)$. Ce phénomène ne semble pas dépendre de la déformation elle-même mais du temps et de la température. Il a donc été décidé de réaliser, avant la déformation, un recuit de détente des contraintes à $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ dont la durée de 1h30 correspond au temps au-delà duquel l'échantillon recommence à fluer normalement sans recuit. Après ce recuit, les échantillons ont été observés

par microscopie électronique et leur densité a été mesurée afin de caractériser leur nouvel état initial.

Après recuit, les échantillons présentent une couche translucide en surface, le cœur de l'éprouvette restant blanc et opaque. Cette évolution de l'échantillon semble montrer que le spinelle subit un frittage naturel en surface et surtout que la densité à cœur et en surface n'est pas la même. La densité globale de l'échantillon a pour sa part diminué et vaut après recuit 3,56 alors qu'elle était avant de 3,57. Cette évolution de la densité correspond à un accroissement de la porosité déjà existante.

Deux lames minces ont été réalisées, une en surface et une à cœur afin de comparer la microstructure de ces deux régions. Ces lames ont ensuite été observées en microscopie électronique en transmission. Cette étude a tout d'abord révélé la présence en nombre limité de très gros grains, et ce de manière identique dans les deux zones de l'échantillon. Cependant, il faut remarquer que ces gros grains sont entourés d'une porosité dans la région blanche de l'éprouvette ce qui n'est pas le cas en surface (figure III-12).

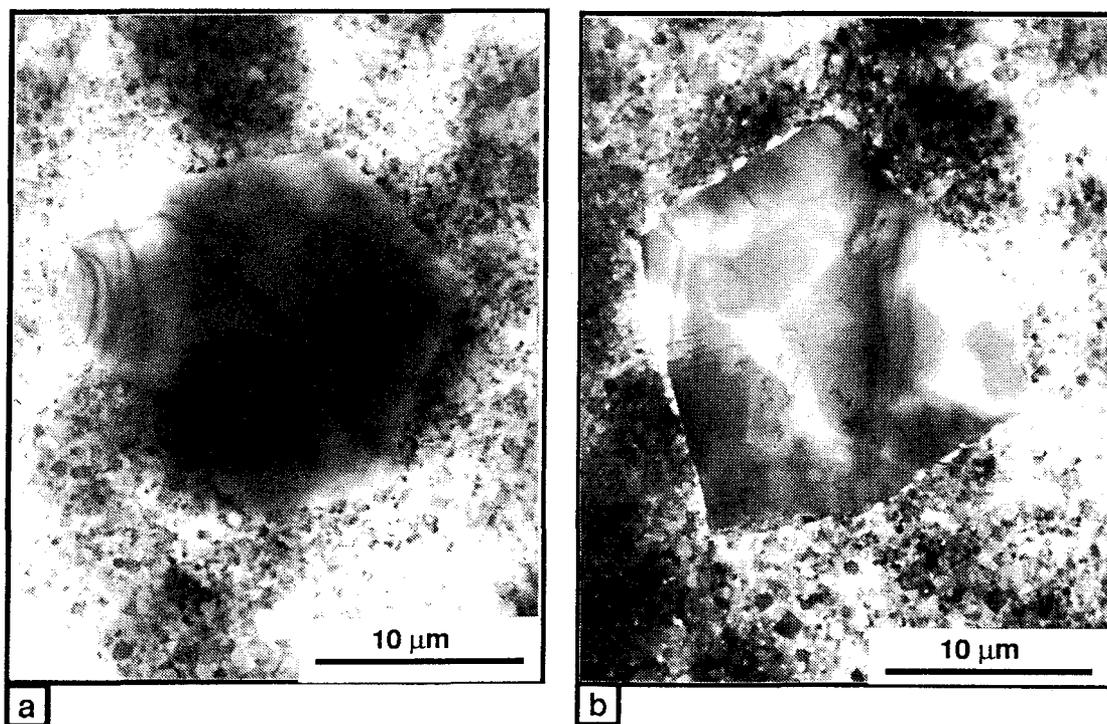


Figure III-12 : gros grain dans l'échantillon recuit à 1380 °C pendant 1h30, (a) en surface (b) à cœur.

Des cavités localisées au niveau des joints de grains sont uniformément réparties dans l'échantillon. Leur nombre et surtout leur taille sont plus importants après recuit que dans le brut d'élaboration (figure III-13) Au niveau des grains fins la porosité semble identique dans les deux régions de l'échantillon.

Dans leur grande majorité, les grains restent submicroniques et équiaxes. La microstructure demeure homogène et la taille moyenne de grain a été évaluée à $0,61 \mu\text{m}$. Après recuit, la microstructure de ce spinelle semble donc bien adaptée à l'obtention de grande déformation.

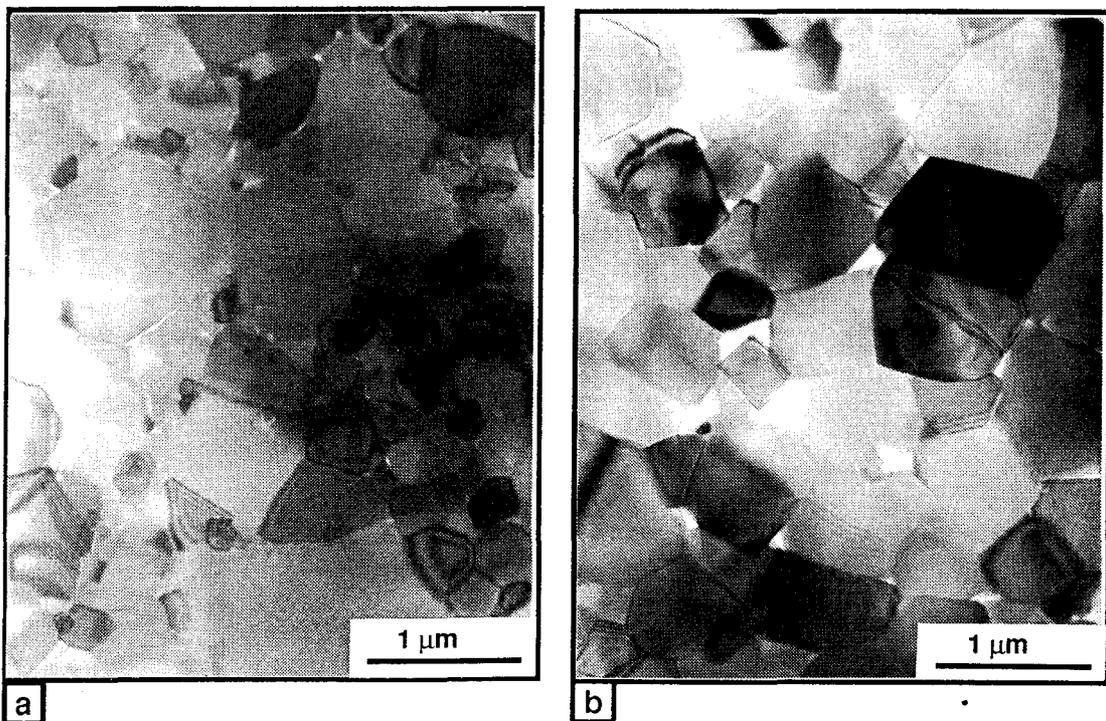


figure III-13 : Porosité localisée le long des joints de grain d'un échantillon (a) non recuit (b).recuit 1h30 min à 1380 °C

III-4/ CONCLUSION

Les résultats précédents montrent que la compaction isostatique à chaud est une technique appropriée à l'élaboration d'une microstructure fine, homogène et isotrope qui sont les prérequis pour l'obtention d'un comportement superplastique dans les céramiques.

En limitant les températures d'élaboration à la valeur de 1400°C, on peut s'affranchir des problèmes de croissance de grain exagérée et on réalise un bon compromis entre taille de grain et densité.

Même si les densités atteintes sont très proches de la densité théorique, il demeure cependant une porosité suffisante pour gêner la transmission du rayonnement électromagnétique dans le domaine utile. Par ailleurs le rôle de cette porosité peut être déterminant dans le comportement mécanique du matériau; il peut être bénéfique en permettant une certaine accommodation du glissement aux joints de grains ou au contraire il peut être néfaste en entraînant des concentrations de contraintes en front de cavité.

Cependant, du fait d'une densification obtenue à basse température et sous contrainte élevée, il s'avère nécessaire de pratiquer un recuit de détente afin de libérer les contraintes internes résiduelles.

Bibliographie

- 1 G. Aliprandi, M. Avazzi, V. Buscaglia, M. Leoni et P. Nanni, *Third Euro-Ceramics*, Vol 1, édité par P. Durán et J.F. Fernández (1993) 793.
- 2 J. Lemaitre, C. Herard et D. Vogel, *Third Euro-Ceramics*, Vol 2, édité par P. Durán et J.F. Fernández (1993) 59.
- 3 S.J. Bennison et M.P. Harmer, *Advances in Materials Characterization*, Vol 15 *Materials Science Research*, édité par Plenum Press (1983) 309.

CHAPITRE IV

ETUDE
STRUCTURALE ET THERMOMECHANIQUE
DES ECHANTILLONS HP + POST CIC

Des essais de fluage en compression et sous air ont été réalisés dans un domaine de température allant de 1350 à 1450 °C, pour des contraintes comprises entre 10 et 180 MPa. Les essais isothermes de type monotone (contrainte constante) ont permis de démontrer la bonne aptitude du spinelle à grains fins à être déformé plastiquement. L'étude microstructurale a permis de qualifier l'évolution de la microstructure du spinelle lors de sa déformation et ainsi de compléter les résultats thermomécaniques des essais de fluage.

IV-1/ ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION

Parallèlement à l'établissement de l'équation de fluage, l'observation de la microstructure s'avère nécessaire à la confrontation des résultats des essais de déformation avec les modèles susceptibles de décrire le comportement mécanique du matériau.

La plupart des échantillons ont été déformés en compagnie d'un témoin qui n'a pas subi l'effet de la contrainte. La comparaison de leur microstructure permet donc de qualifier l'impact de la déformation sur celle-ci.

IV-1-1/ Aspect général

En règle générale, la microstructure rencontrée après déformation est très similaire à celle des échantillons bruts d'élaboration : forme équiaxe des grains, absence de dislocations à l'intérieur des grains de la matrice fine. La principale différence réside dans la croissance de grain et dans l'apparition d'une cavitation.

Après déformation, le spinelle conserve sa répartition bimodale de taille de grains. Il est toujours constitué, dans la même proportion volumique, de gros grains noyés dans une matrice de grains microniques. L'observation au MEB montre que la distance entre les gros grains est comparable pour les échantillons déformés et pour ceux bruts d'élaboration (figure IV-1).

Les observations effectuées sur de nombreux échantillons ayant été soumis à des contraintes relativement élevées ne mettent pas en évidence dans la matrice à grains fins les signes distinctifs de l'activité des dislocations :

- quasi-absence de dislocations à l'intérieur des grains fins,
- absence de sous-structure de polygonisation.

Ce résultat est en bon accord avec les observations réalisées sur d'autres céramiques superplastiques [1;2] .

Les clichés de MET montrent cependant, dans les gros grains et à fort niveau de contrainte, des dislocations dont la multiplication témoigne d'une certaine plasticité. Celle-ci n'est toutefois pas suffisante pour accommoder la déformation comme le montre la décohésion matrice/gros grains (figure IV-2).

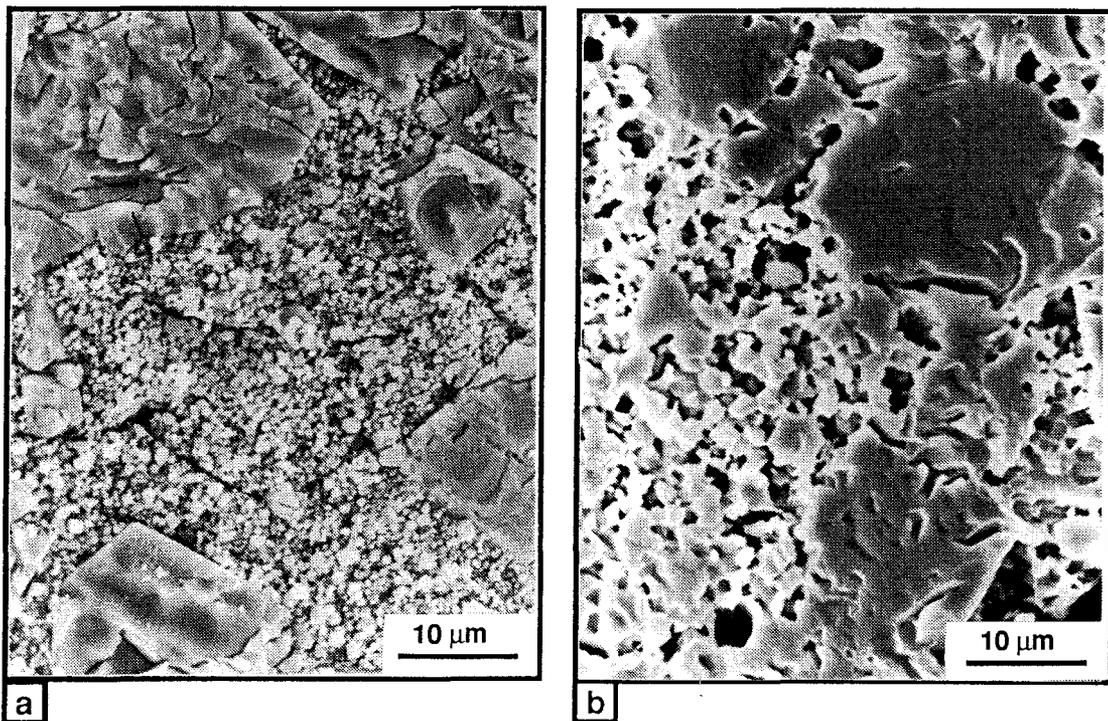


Figure IV-1 : Comparaison entre deux échantillons (a) non déformé (b) déformé de 55 % à 1450 °C sous 60 MPa .

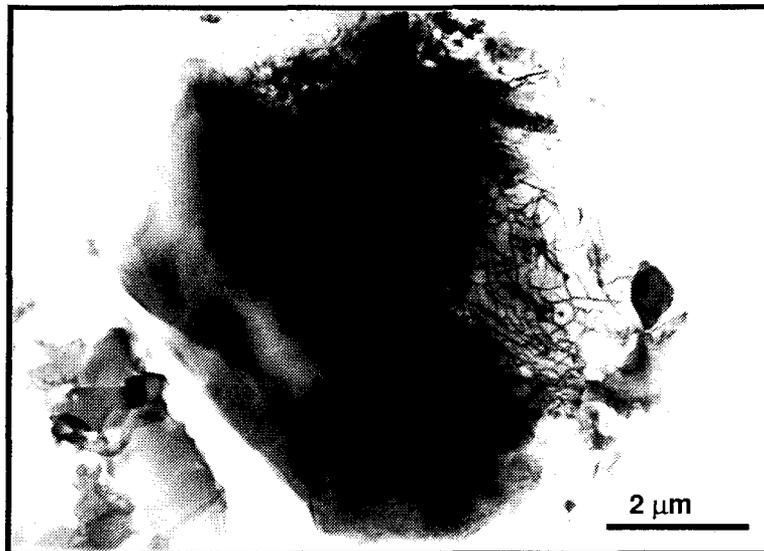


Figure IV-2 / Dislocations dans un gros grain, échantillon déformé de 40% à 1450 °C sous 150 MPa.

IV-1-2/ Croissance de grain

L'évolution la plus significative de la microstructure est l'accroissement de la taille des grains fins au cours de la déformation (figure IV-3). Les mesures des taille moyennes de grains pour des échantillons déformés à des taux différents à 1450 °C sous 60 MPa, sont rassemblées dans le tableau IV-1. On voit nettement que la déformation induit un surplus de croissance dynamique conformément aux observations faites sur d'autres céramiques superplastiques telles que l'alumine [3] et la zircone [4]. La figure IV-4 montre que le logarithme de la taille de grain est proportionnel à la déformation. La pente directive de la droite vaut 1,87, cette valeur est en accord avec les modèles décrits dans le chapitre I.

Sur les courbes de fluage, le grossissement des grains est responsable de la décroissance monotone de la vitesse qui suit le stade transitoire.

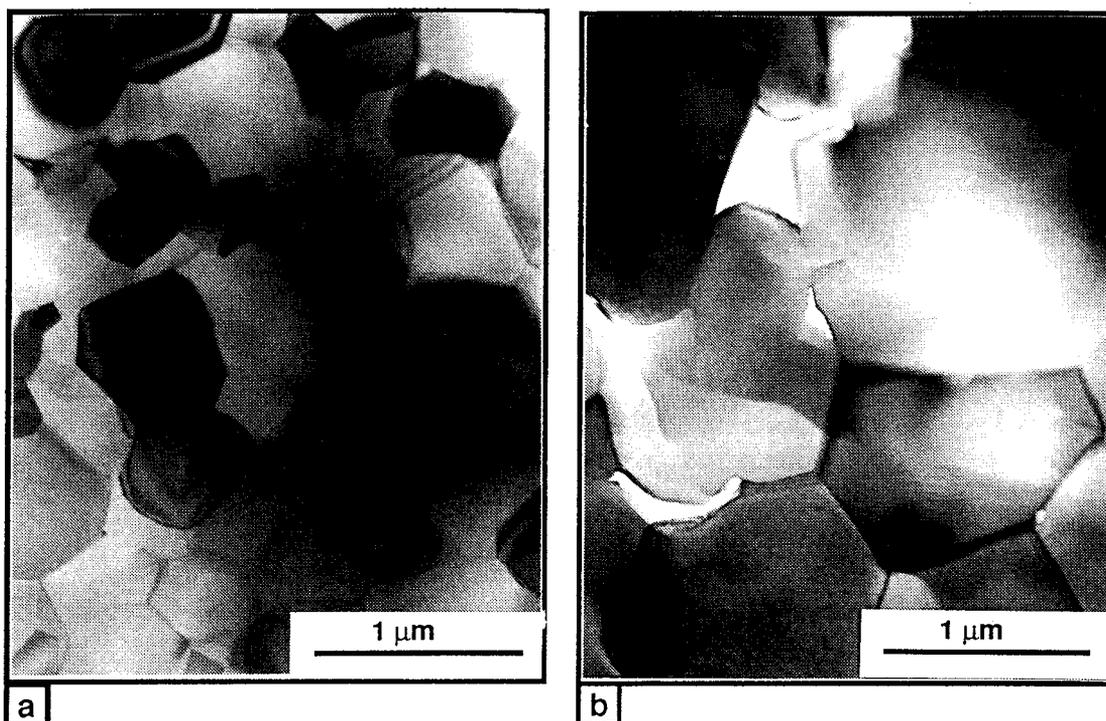


Figure IV-3 : Vue en MET de la matrice à grain fin (a) d'un échantillon brut de frittage et (b) d'un échantillon déformé à 1450°C de 55 % à la contrainte de 60 MPa.

Durée de l'essai	3 h 18 min	11 h 57 min	49 h 56 min
ϵ	15,5 %	38 %	55 %
Taille moyenne des grains de l'échantillon déformé	0,84 μm	1,29 μm	1,71 μm
Taille moyenne des grains de l'échantillon témoin	0,71 μm	0,95 μm	1,28 μm

Tableau IV-1 : Evolution de la taille de grain pour des échantillons déformés sous 60 MPa à 1450 °C ou simplement recuits à 1450 °C.

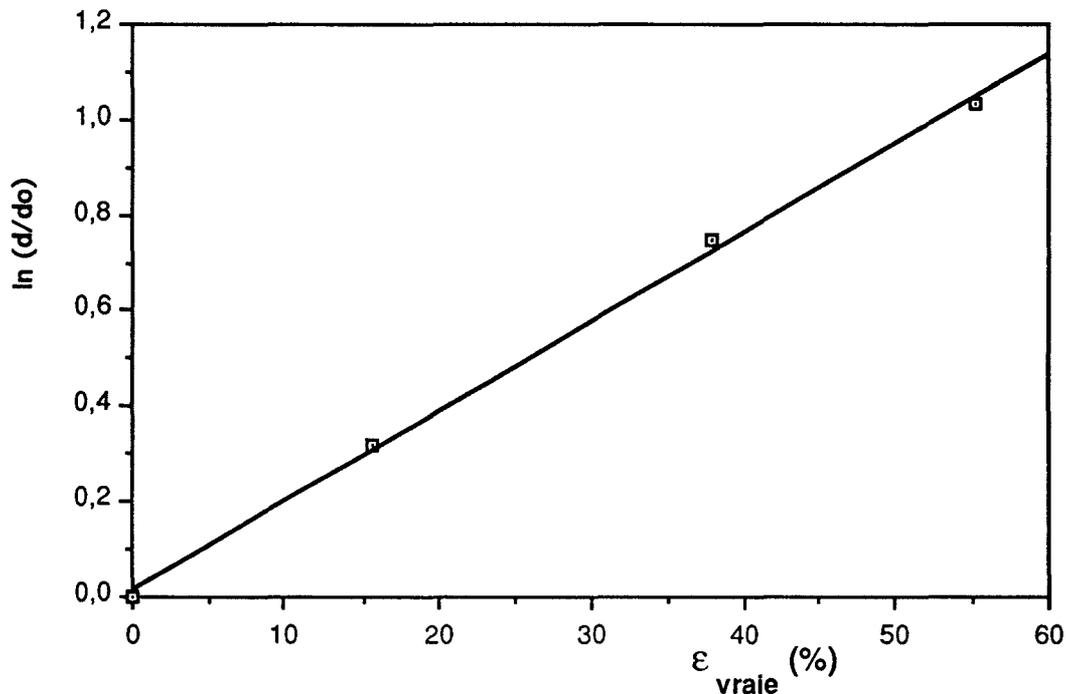


Figure IV-4 : $\ln(d/d_0)$ en fonction de la déformation pour trois essais à 1450 °C et 60 MPa.

IV-1-3/ Cavitation

Hormis la croissance de grain, la différence qui existe entre les échantillons bruts d'élaboration et ceux déformés concerne l'apparition de cavités aux joints de grains dans ces derniers.

Bien que la cavitation soit ici un phénomène toujours présent, elle ne semble pas limiter le potentiel du matériau à se déformer superplastiquement à moyenne contrainte. Elle ne conduit à la rupture qu'après 60 % de déformation sous 100 MPa.

Les observations au MET montrent que l'endommagement n'est pas réparti de manière identique dans la matrice de grains fins et au niveau des gros grains.

Pour les très petites déformations on constate l'apparition dans les zones à grains fins d'une faible porosité qui prend naissance aux nœuds triples des joints de grains sous la forme de petites cavités triangulaires (figure IV-5). La présence de ces cavités après déformation est généralement considérée comme

une preuve indirecte de la manifestation d'un glissement aux joints de grains non parfaitement accommodé par la diffusion [5] . Il faut noter que pour des échantillons simplement recuits, une cavitation est également apparue (figure IV-6). Elle est certes extrêmement réduite, mais elle traduit la présence de contraintes internes consécutives à la post-densification par CIC et doit faciliter l'étape de germination des cavités lors de la déformation plastique.

Au fur et à mesure que la déformation progresse, les cavités se répartissent de façon homogène dans les zones à petits grains. Les micrographies montrent alors des cavités aux extrémités peu anguleuses, localisées aux nœuds triples ou de taille ne dépassant pas celle d'un joint de grain. Ces cavités coalescent parfois pour former des microfissures dont les fronts ne sont alors pas aigus et ne semblent pas pouvoir engendrer de fissures de type fragile. Cela est dû au caractère diffusif de l'évolution des cavités qui permet de relaxer les concentrations de contrainte en leur front. Enfin, les cavités allongées et les microfissures occupent des joints de grains dont l'orientation est parfaitement aléatoire par rapport à l'axe de compression (figures IV-7 et IV-8).

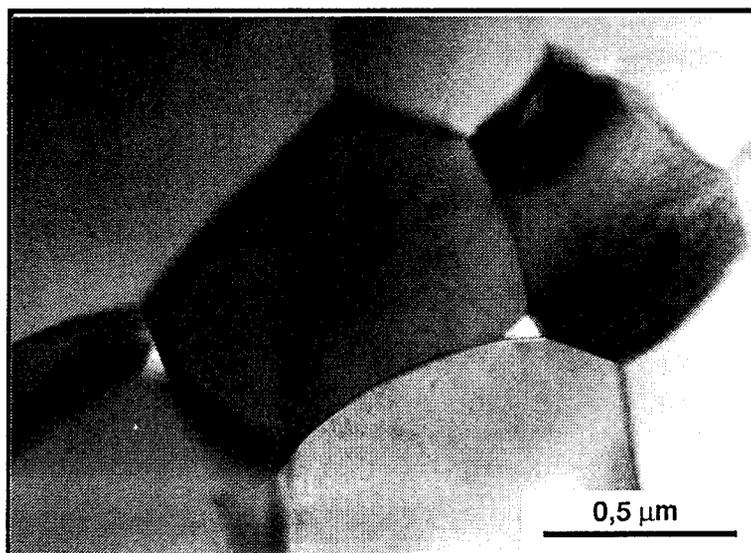


Figure IV-5: Germination de cavité au niveau des nœuds triples dans un échantillon déformé de 3,3% à 1450 °C sous 20 MPa.

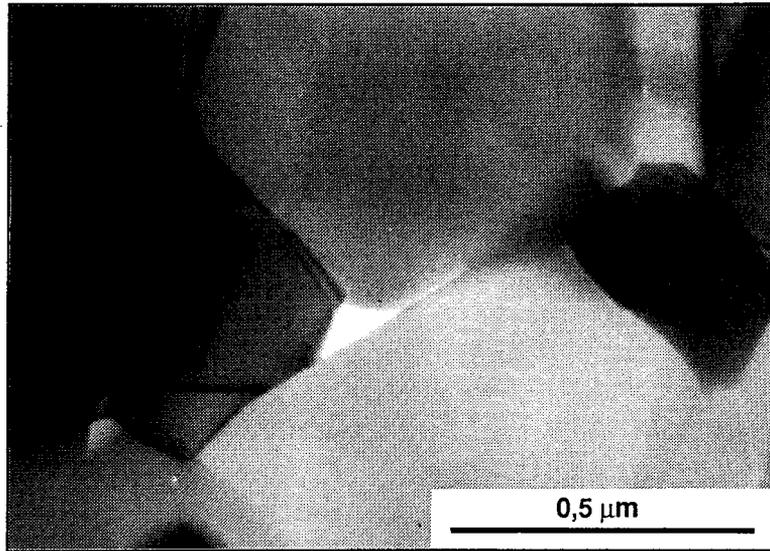


Figure IV-6 Echantillon recuit à 1450 °C durant 3h20, présence de cavités nanoscopiques.

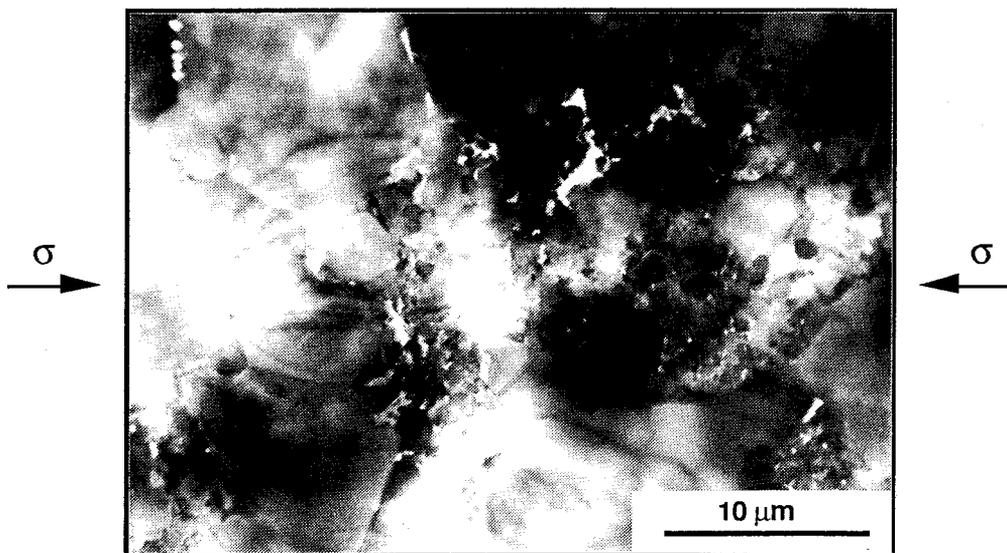


Figure IV-7: Répartition de la cavité dans un échantillon déformé de 15,5 % à 1450 °C sous 60 MPa de contrainte, absence d'orientation des cavités .

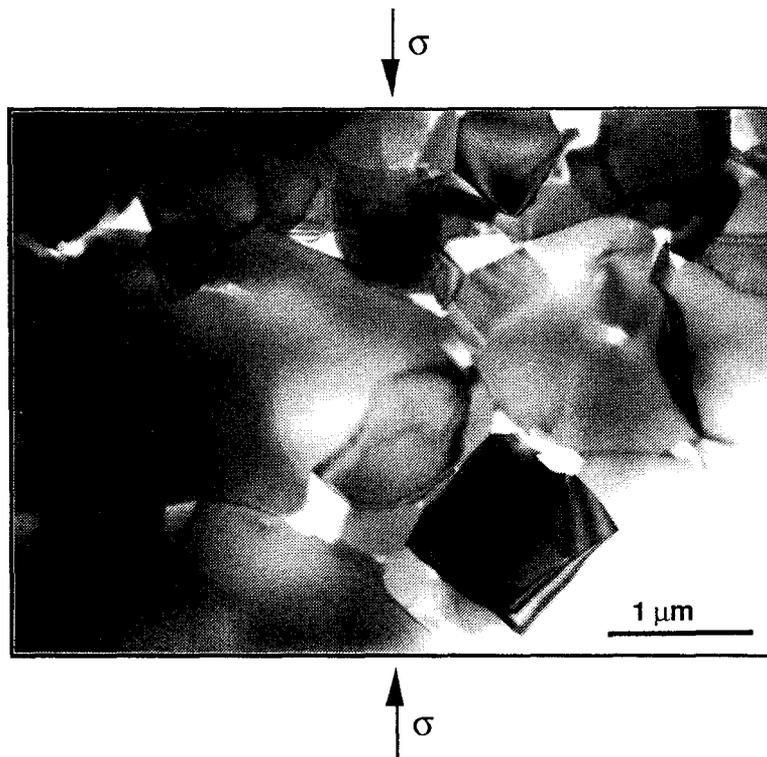


Figure IV-8 : Répartition des cavités au niveau des nœuds triples dans les zones à grains fins d'un échantillon déformé de 35% lors d'un essai avec sauts de contrainte ($\sigma = 90-120-150$ MPa) à 1400°C .

Au niveau des gros grains, l'endommagement se caractérise par la formation de nombreuses cavités le long des joints entraînant des décohésions partielles intergranulaires.

Sur les courbes de fluage, la cavitation peut être liée, aux fortes contraintes, à l'apparition d'un court stade stationnaire précédant une accélération de la déformation.

Parallèlement aux observations microstructurales, des mesures de densité ont été réalisées pour la majorité des essais. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau IV-2 pour différentes conditions de déformation. La figure IV-9 montre l'évolution de la densité avec la déformation à 1450°C sous 60 MPa. On constate que la cavitation est proportionnelle à la déformation et doit donc intervenir dans le mécanisme de fluage. Nous pouvons malgré tout conclure que le taux de cavitation n'est pas excessif dans la mesure où il n'excède pas en moyenne dans ces conditions expérimentales, le pour-cent pour 10 % de déformation.

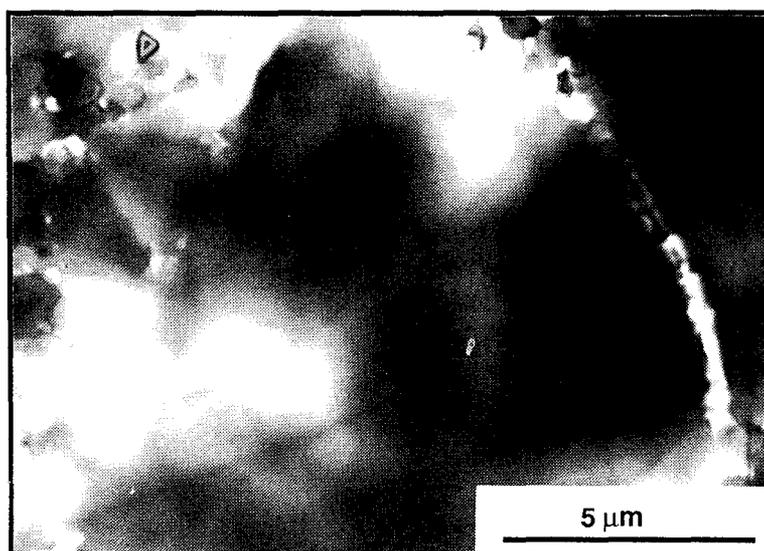


Figure IV-9: Décohésion au niveau d'un gros grain dans un échantillon déformé de 40 % à 1450 °C sous 150 MPa.

Température	Contrainte	Durée	Déformation	Densité	Porosité
Brut HP	-	-	-	3,58	0 %
1450 C	0 MPa	11 h 57 min	0 %	3,56	0,55 %
1450 °C	0 MPa	49 h 56 min	0 %	3,55	0,84 %
1450 °C	20 MPa	5 h 16min	3,3%	3,56	0,55 %
1450 °C	60 MPa	3 h 18min	15,5 %	3,51	1,96 %
1450 °C	60 MPa	11 h 57min	38 %	3,42	4,47 %
1450 °C	60 MPa	49 h 56 min	55 %	3,37	5,9 %
1450 °C	de 20 à 80 MPa	53 h 30 min	33 %	3,4	5,03 %
1450°C	150 MPa	23 min	35 %	3,38	5,59 %
1350 °C	de 90 à 150 MPa	11 h	27,6 %	3,41	4,75 %
1350 °C	150 MPa	2 h 19 min	24 %	3,45	3,63 %

Tableau IV-2 : mesures de densité réalisées sur des échantillons déformés et simplement recuits

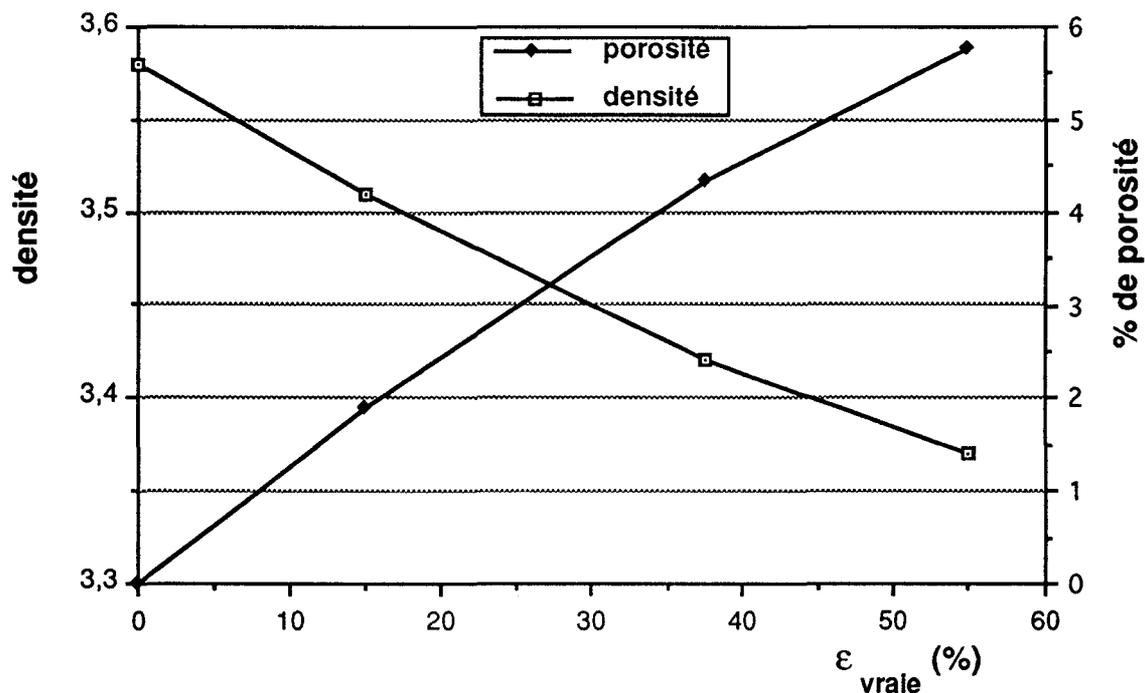


Figure IV-9 : Evolution de la densité en fonction de la déformation pour des échantillons déformés à 1450 °C sous 60 MPa.

IV-2/ FLUAGE DU SPINELLE

Le comportement en fluage d'un matériau se décompose généralement en trois stades bien distincts . Durant le premier, la vitesse de déformation décroît assez rapidement. Le matériau est alors "hors équilibre" pendant que les contraintes aux joints de grain se redistribuent. Une fois que la diffusion a permis une complète redistribution des contraintes, le matériau doit théoriquement se déformer à vitesse constante. C'est durant ce deuxième stade que l'on détermine les paramètres thermomécaniques régissant le fluage qui est un processus activé thermiquement.

En effet lors du stade stationnaire, il est habituel de relier la vitesse de déformation avec l'ensemble des grandeurs caractéristiques de la déformation par une équation d'état :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \left(\frac{\sigma}{\mu} \right)^n \left(\frac{b}{d} \right)^p \exp\left(\frac{-Q}{kT} \right) \quad (1)$$

où, $\dot{\epsilon}_0$ est un terme préexponentiel qui dépend des éléments diffusant dans le matériau,

μ est le module de cisaillement,

d est la taille de grain,

Q est l'énergie d'activation,

n est l'exposant de contrainte,

p est l'exposant de taille de grain,

b est le paramètre de maille cristalline.

Enfin, si on prolonge la déformation, il peut s'ensuivre une augmentation progressive de la vitesse de déformation correspondant à un endommagement extensif du matériau. Ce stade ultime est alors appelé le stade tertiaire. Il est le résultat de l'apparition, de la croissance et de la coalescence de cavités. Dès que ces dernières ont atteint par coalescence une taille critique, elles se propagent très rapidement ce qui aboutit à la ruine de l'échantillon par sa rupture.

IV-2-1/ Allure des courbes de fluage en essais monotones

Dans le cas du spinelle, le stade transitoire est relativement long. Cependant, la vitesse de fluage ne cessant de diminuer, on n'observe pas de véritable stade stationnaire (figure IV-10) . En fait, l'équation (1) montre qu'un accroissement de la taille de grain au cours de la déformation peut provoquer un durcissement structural du matériau.

Pour bien appréhender l'influence des grandeurs physiques (σ , T , d) sur la vitesse de fluage on utilise la représentation habituelle semi-logarithmique ($\ln \dot{\epsilon}/\epsilon$) (figure IV-11). Dans cette représentation on met clairement en évidence une décroissance quasi-linéaire de la vitesse de fluage après une déformation transitoire d'une dizaine de pour-cent environ. Par la suite, cette partie linéaire de la courbe de vitesse de fluage ($\ln \dot{\epsilon}/\epsilon$) sera étudiée en introduisant la notion de fluage quasi-stationnaire.

Ces figures montrent la bonne reproductibilité des essais puisque trois échantillons déformés dans les mêmes conditions présentent des courbes de fluage comparables tant en forme qu'en valeur. La vitesse de déformation légèrement supérieure de l'un de ces essais reste dans le domaine d'incertitude habituellement rencontré dans les essais mécaniques à haute température.

Si la majorité des essais de fluage conduit à l'évolution décrite ci-dessus, ceux à forte contrainte peuvent présenter un stade stationnaire correspondant en fait à une vitesse de déformation minimum (figure IV-12 et IV-13). Ce stade stationnaire n'est généralement que fortuit et correspond aux contributions de deux mécanismes antagonistes qui affectent la microstructure de l'échantillon : la cavitation et la croissance de grain.

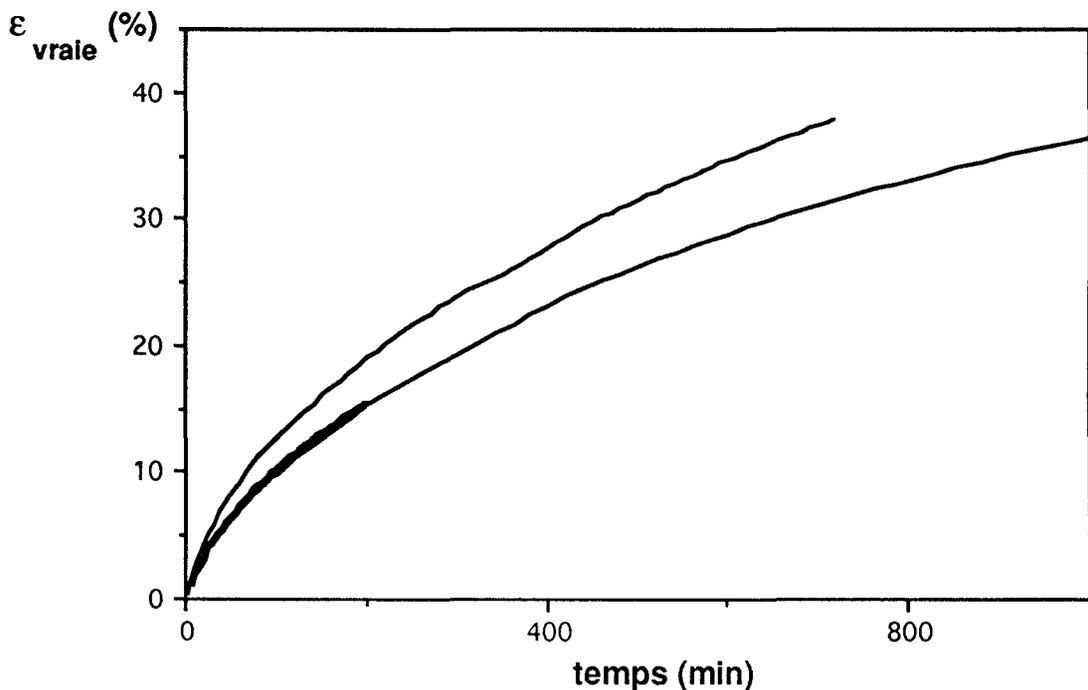


Figure IV-10: Courbes de fluage de trois échantillons déformés dans les mêmes conditions : 1450°C; 60 MPa.

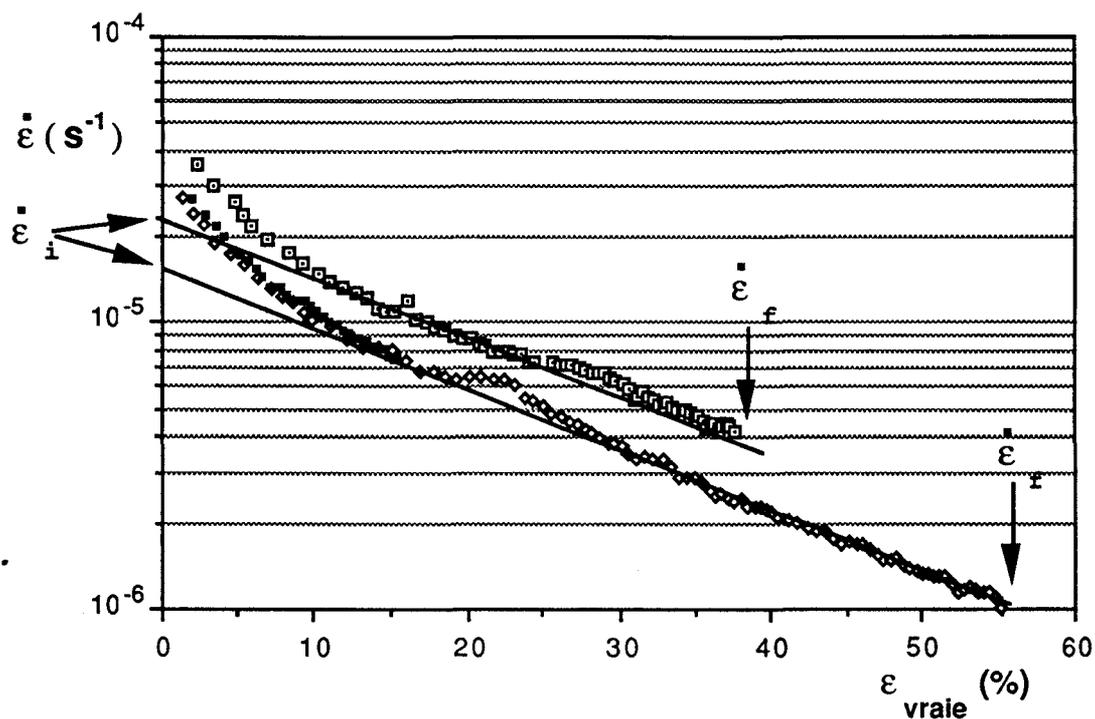


Figure IV-11 : Exemple d'extrapolation linéaire de la vitesse de fluage en vue de la détermination de l'exposant de taille de grain pour les essais réalisés à 1450 °C sous 60 MPa.

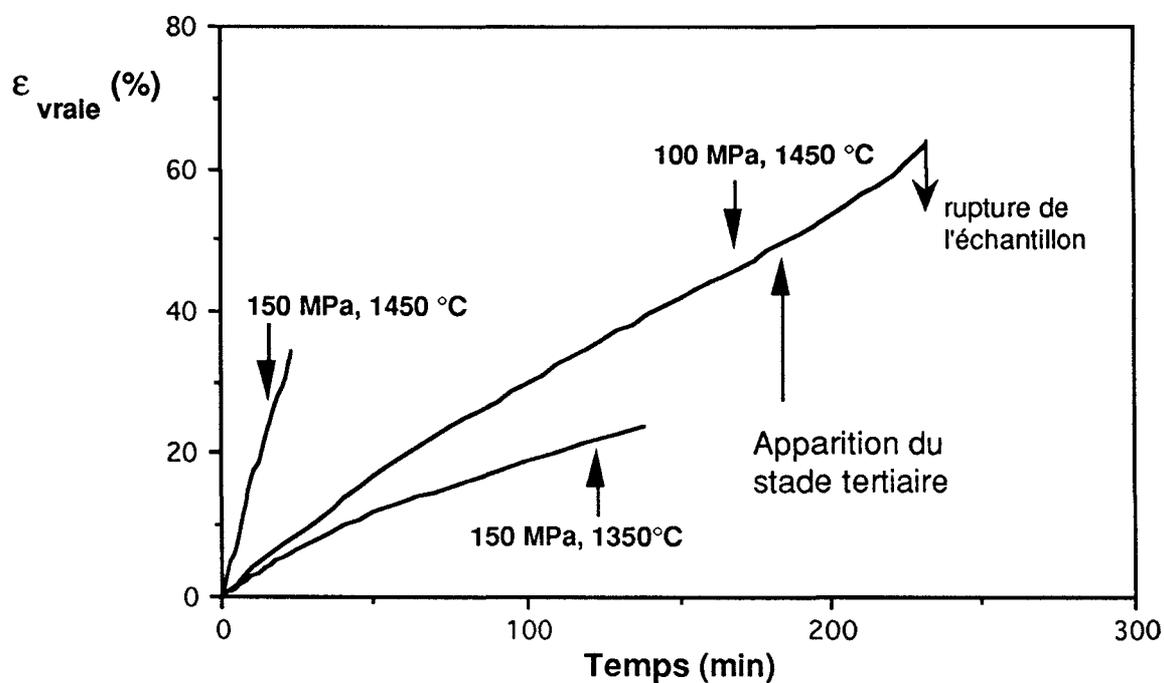


Figure IV-12 Courbes de fluage à forte contrainte.

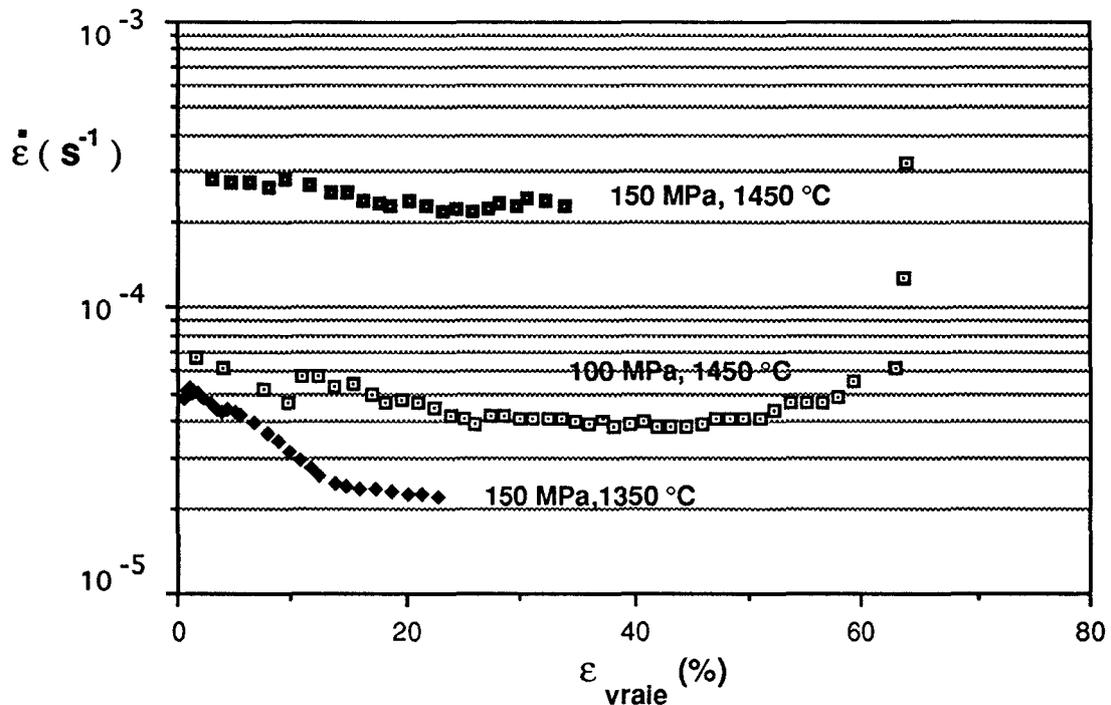


Figure IV-11 : Vitesse de déformation minimum précédant la rupture à forte contrainte.

IV-2-2/ Méthode de détermination des paramètres thermomécaniques

A l'aide d'essais à contrainte, à température, ou encore à taille de grain variables, il est possible de déterminer les exposants n , p , ainsi que l'énergie d'activation Q correspondante.

IV-2-2-a/ Exposant de contrainte n

la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte :

$$n = \left(\frac{\partial \text{Log} \dot{\epsilon}}{\partial \text{Log} \sigma} \right)_{T,S} \quad (2)$$

est déduite de l'expérience en comparant la vitesse de fluage pour deux contraintes différentes à température et microstructure constantes. Dans le cas du spinelle, la microstructure évoluant avec la déformation, on procède par la méthode des sauts de contrainte effectués sur un même échantillon. Les vitesses de déformation, avant et après le saut de contrainte, peuvent alors être comparées afin d'obtenir la valeur de l'exposant de contrainte isostructural.

Cependant à la suite de chaque saut de contrainte un régime transitoire s'établit avant que l'échantillon n'atteigne le stade quasi-stationnaire correspondant à la nouvelle contrainte. La vitesse de déformation $\dot{\epsilon}_2$ retenue après le saut est donc déterminée en extrapolant linéairement la courbe $(\ln(\dot{\epsilon}), \epsilon)$ jusqu'à la déformation ϵ_1 (figure IV-14).

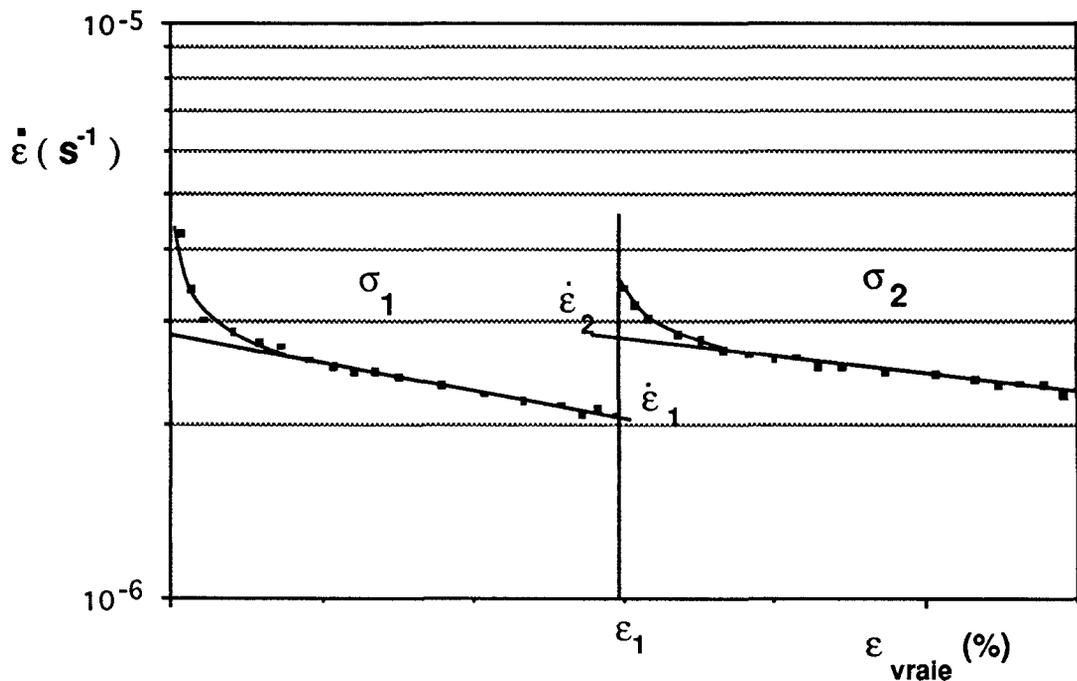


Figure IV-14 : Exemple d'analyse d'un saut de contrainte (les points sont les relevés expérimentaux, $\dot{\epsilon}_1$ est obtenue directement alors qu' $\dot{\epsilon}_2$ est obtenue par extrapolation linéaire).

L'exposant de contrainte isostructural est alors calculé à partir de la relation:

$$n = \left(\frac{\log(\dot{\epsilon}_1/\dot{\epsilon}_2)}{\log(\sigma_1/\sigma_2)} \right)_{T, \epsilon_1} \quad (3)$$

IV-2-2-b / Energie d'activation Q

De manière identique, il est possible de déterminer l'influence de la température sur la déformation du spinelle. Par la méthode des sauts de température nous avons pu évaluer l'énergie d'activation au moyen de la relation suivante :

$$Q = k \left(\frac{\ln(\dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)} \right)_{\sigma, \epsilon_1} \quad (4)$$

IV-2-2-c / Exposant de taille de grain p

La taille de grain "d" est une variable particulière sur laquelle l'expérimentateur n'a pas véritablement de prise : il peut choisir une taille de grain initiale mais ne peut en modifier la valeur en cours d'expérience, indépendamment des autres variables. Il n'est donc pas possible de faire varier "d" soudainement et de façon contrôlée au cours d'un même essai. Ceci impose de comparer les vitesses de fluage au début et à la fin de l'essai, situations pour lesquelles les tailles de grain sont bien connues au moyen de la caractérisation microstructurale avant et après déformation.

La vitesse de déformation initiale $\dot{\epsilon}_i$ est déterminée cette fois en extrapolant linéairement à l'origine la courbe $(\ln \dot{\epsilon} ; \epsilon)$ (figure IV-11). On obtient alors l'exposant de taille de grain p à l'aide de la relation suivante :

$$p = \left(\frac{\log(\dot{\epsilon}_i / \dot{\epsilon}_f)}{\log(d_f / d_i)} \right)_{\sigma, T} \quad (5)$$

où les couples $(\dot{\epsilon}_i, d_i)$ et $(\dot{\epsilon}_f, d_f)$ correspondent respectivement aux vitesses et aux tailles de grain initiales et finales de l'essai isotherme.

IV-2-3 / Analyse thermomécanique de la déformation

IV-2-3-a / Influence de la contrainte

L'influence de la contrainte a été étudiée pour des contraintes variant de 10 à 180 MPa et aux températures de 1350, 1400, et 1450 °C. Tous les exposants de contrainte ont été déterminés à l'aide d'essais de fluage avec sauts de contrainte afin de pouvoir comparer les vitesses à différentes contraintes et à microstructures identiques. Il faut noter que les sauts ont été réalisés dans le sens des contraintes croissantes et décroissantes. La figure IV-15 présente l'évolution de la vitesse de déformation lors de changements de contrainte successifs effectués dans le domaine des contraintes faibles et intermédiaires. Les résultats ainsi obtenus montrent que dans le domaine de contrainte étudié, le fluage n'est jamais de type diffusif pur puisque les exposants de contrainte sont tous supérieurs à l'unité. Cependant l'analyse des différentes valeurs suggère qu'il se produit une transition entre plusieurs mécanismes de déformation selon la contrainte appliquée. Dans le tableau IV-3 nous avons reporté la moyenne des exposants de contrainte obtenus lors d'essais de fluage à différentes températures et pour différents domaines de contrainte (chaque ligne représente un essai). La comparaison de la moyenne permet de minimiser l'effet de la dispersion expérimentale qui existe entre chaque saut, et de mettre ainsi en évidence les tendances majeures.

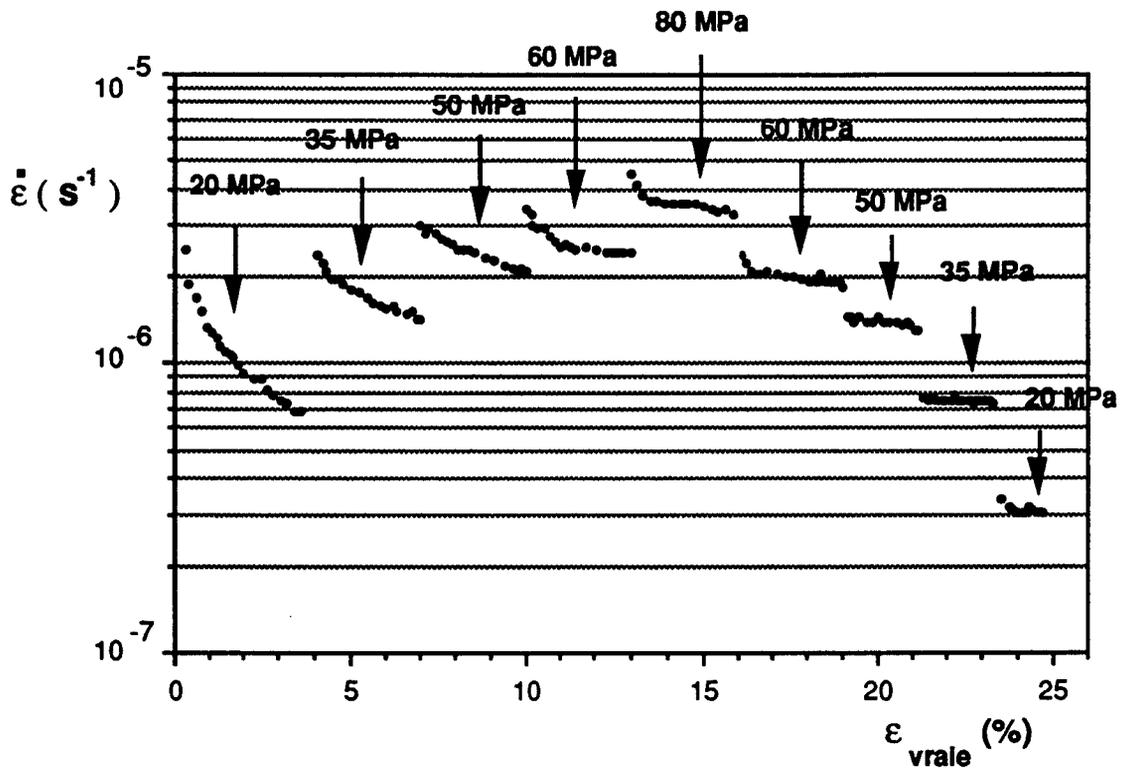


Figure IV-15 : Evolution de la vitesse de déformation lors des sauts de contrainte à 1450 °C

T (°C)	σ (MPa)	$\langle n \rangle$
1350	90→120→150→120→90	2.1
1400	90→120→150→120→90	2.1
1450	60→90→120→150→180	2.0
1450	20→35→50→60→80	1.5
1450	10→15→20→30	1.7

Tableau IV-3 : Valeurs moyennes de l'exposant de contrainte correspondant aux sauts de contraintes à différentes températures.

A la lecture de ce tableau, on remarque une variation de l'exposant de contrainte moyen $\langle n \rangle$ avec la contrainte.

Dans le domaine des fortes contraintes centrés sur 120 MPa environ, l'exposant de contrainte $\langle n \rangle$ est au moins égal à 2 et ce pour les trois températures étudiées (1350 °C, 1400°C et 1450 °C).

Dans le domaine des contraintes intermédiaires centré autour de 50-60 MPa et dans celui des faibles contraintes voisines de 20 MPa, l'exposant de contrainte moyen $\langle n \rangle$ décroît jusqu'à 1,5 puis augmente jusqu'à 1,7. En outre, si l'on s'intéresse aux valeurs de l'exposant de contrainte obtenues pour des sauts croissants, c'est à dire en début d'essai, et non plus à la moyenne, on observe un minimum de 1,4 à contraintes intermédiaires (tableau IV-4).

Ces essais semblent mettre en évidence des domaines de déformation distincts. Les différents mécanismes opérant dans chacun de ces domaines seront discutés au chapitre VI.

Saut de contrainte	10—15	15—20	20—30	20—35	35—50	50—60	60—80
n pour un saut croissant	1,9	1,6	1,6	1,7	1,6	1,4	1,5

Tableau IV-4: Valeurs de l'exposant de contrainte obtenues à faible et à moyenne contraintes pour chaque saut de contrainte.

IV-2-3-b / Influence de la température

L'effet de la température sur la déformation du spinelle a été étudiée à partir de deux essais de fluage avec sauts de température, le premier à 60 MPa et le second à 100 MPa (figure IV-16). Les résultats ainsi obtenus montrent que l'énergie d'activation moyenne augmente sensiblement lorsque la contrainte diminue.

Une valeur de $537 \text{ kJ/mol} \pm 53 \text{ kJ/mol}$ est obtenue pour la contrainte de 100 MPa, par contre pour la contrainte de 60 MPa l'énergie d'activation vaut $647 \text{ kJ/mol} \pm 37 \text{ kJ/mol}$, elle est donc plus élevée que la précédente valeur.

La détermination des énergies d'activation confirme l'existence de plusieurs domaines de déformation où l'accommodation du glissement aux joints de grains est contrôlée par différents mécanismes selon la contrainte appliquée.

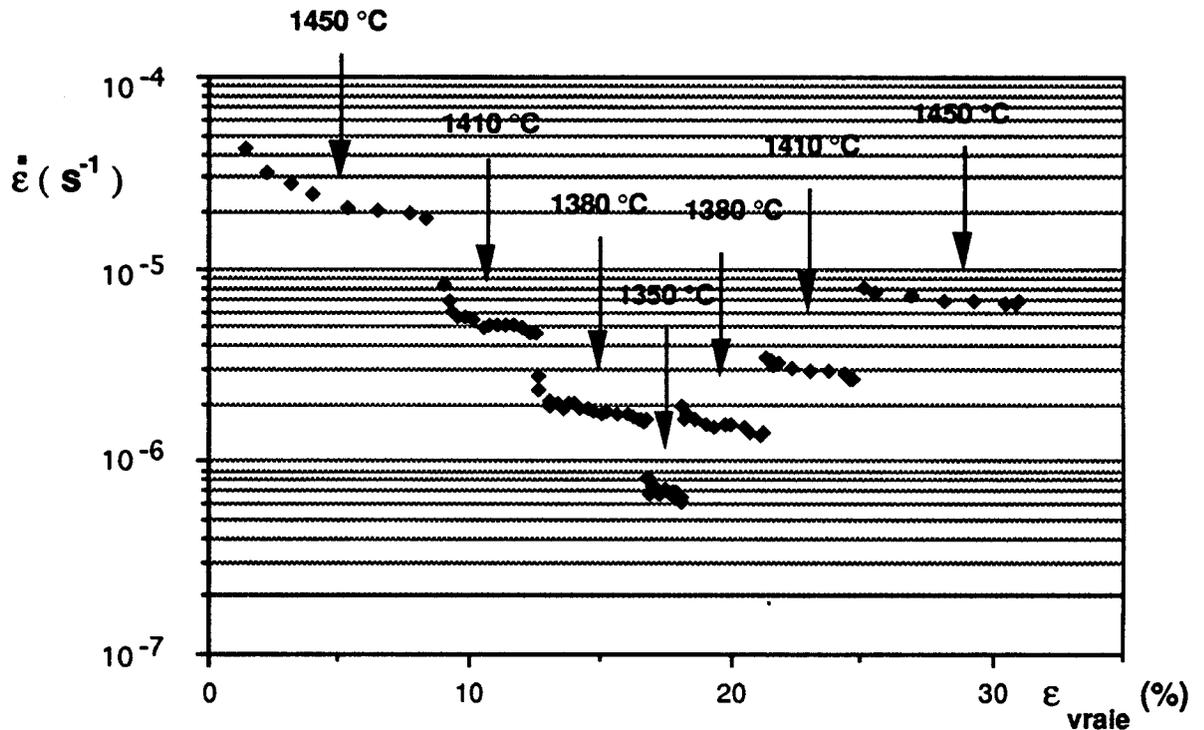


Figure IV-16 : Evolution de la vitesse de déformation suite aux sauts de température à 100 MPa

IV-2-3-c / Influence de la taille de grain

Connaissant la taille de grain après déformation, une détermination de l'exposant de taille de grain a pu être effectuée pour la valeur de 60 MPa. En effet, à cette contrainte le durcissement dû à la croissance de grain n'est pas masqué par une cavitation trop importante. Il est alors possible de comparer la vitesse de déformation extrapolée linéairement à l'origine, qui correspond à la microstructure initiale, et la vitesse de déformation finale qui correspond à la

microstructure finale. La valeur de l'exposant de taille de grain ainsi obtenue est de 2,7. Cette valeur comprise entre 2 et 3 corrobore l'hypothèse d'une déformation contrôlée par la diffusion.

IV-3 / CONCLUSION

Le spinelle "HP" a présenté lors de cette étude une très bonne aptitude à se déformer plastiquement. Les courbes de fluage $\ln(\dot{\epsilon} ; \epsilon)$ ont montré le plus souvent une diminution de la vitesse de fluage.

L'analyse microstructurale permet d'affirmer que ce durcissement est bien le fait de la croissance de grain. En dehors de la croissance de grain, la microstructure des échantillons évolue faiblement : conservation de la forme des grains, absence de dislocations dans les grains fins. Le changement le plus notable concerne l'apparition et l'évolution des cavités.

L'analyse thermomécanique a permis de déterminer des exposants de contrainte moyens $\langle n \rangle$ de 1,7 , 1,5 , 2 correspondant respectivement à des domaines de faibles (20 MPa), moyennes (50-60 MPa) et fortes contraintes (120 MPa). Ces valeurs associées à la détermination de l'énergie d'activation mettent en évidence une transition entre différents mécanismes de déformation selon le domaine de contrainte.

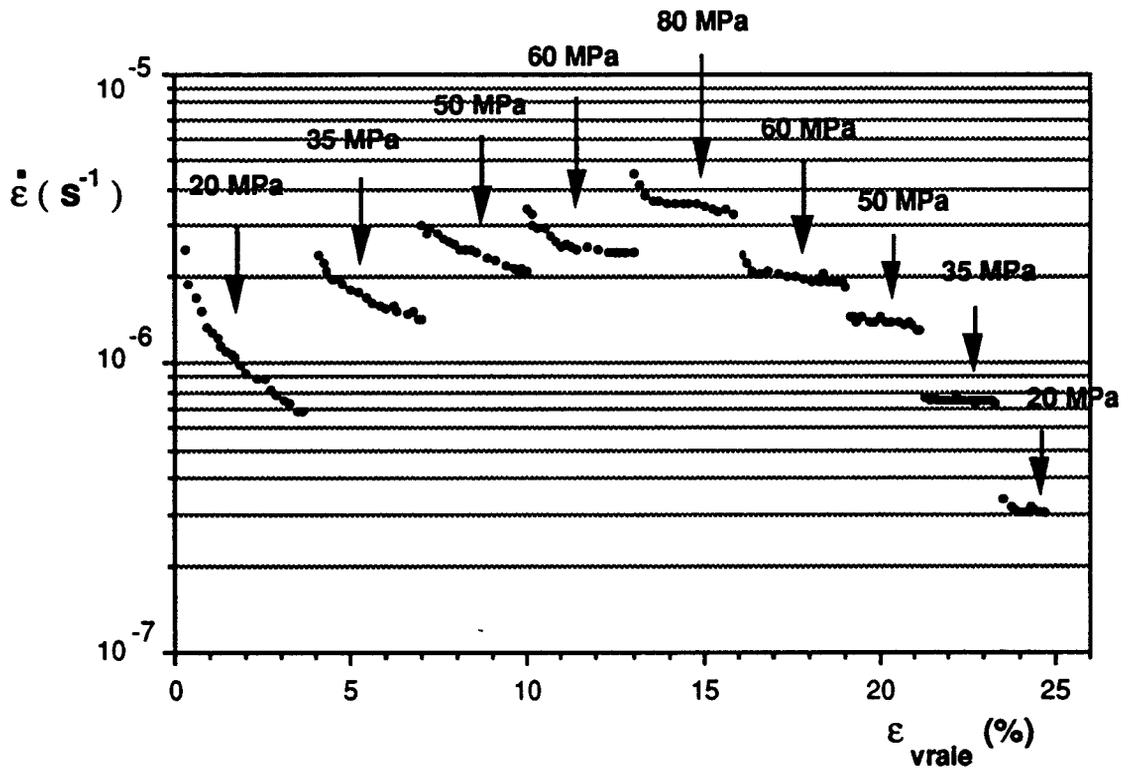


Figure IV-15 : Evolution de la vitesse de déformation lors des sauts de contrainte à 1450 °C

T (°C)	σ (MPa)	$\langle n \rangle$
1350	90→120→150→120→90	2.1
1400	90→120→150→120→90	2.1
1450	60→90→120→150→180	2.0
1450	20→35→50→60→80	1.5
1450	10→15→20→30	1.7

Tableau IV-3 : Valeurs moyennes de l'exposant de contrainte correspondant aux sauts de contraintes à différentes températures.

Bibliographie

- 1 J. Crampon, Thèse d'état à l'université de Lille (1983)
- 2 B. Amana, Thèse de l'université de Lille (1990)
- 3 Y. Yoshisawa et T. Sakuma, Mater. Sci. Eng., **A 149** (1991) 59.
- 4 T.G. Nieh et J. Wadsworth, J. Am. Ceram. Soc., **72** (1989) 1469.
- 5 A.H. Cottrell, "The mechanical properties of matter", J. Wiley and Sons. Inc. (1964) 259.

CHAPITRE V

ETUDE

STRUCTURALE ET THERMOMECHANIQUE

DES ECHANTILLONS CIC

Le spinelle élaboré par CIC à 1400 °C a été soumis à des essais de fluage en compression sous air à des températures variant de 1350 à 1420 °C et des contraintes comprises entre 15 et 90 MPa. Sa bonne aptitude à la déformation plastique se caractérise par des vitesses de déformation élevées et des déformations supérieures à 35 % sans apparition de stade tertiaire. L'étude microstructurale des échantillons déformés a révélé une cavitation qu'il est toute fois possible de restaurer par une post-densification par CIC.

V-1/ ETUDE MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION

V-1-1/ Aspect général

Après déformation la microstructure du spinelle est restée dans son ensemble homogène et composée de grains microniques et submicroniques. La principale évolution réside dans la croissance de grains et dans l'accentuation de la cavitation (figure V-1).

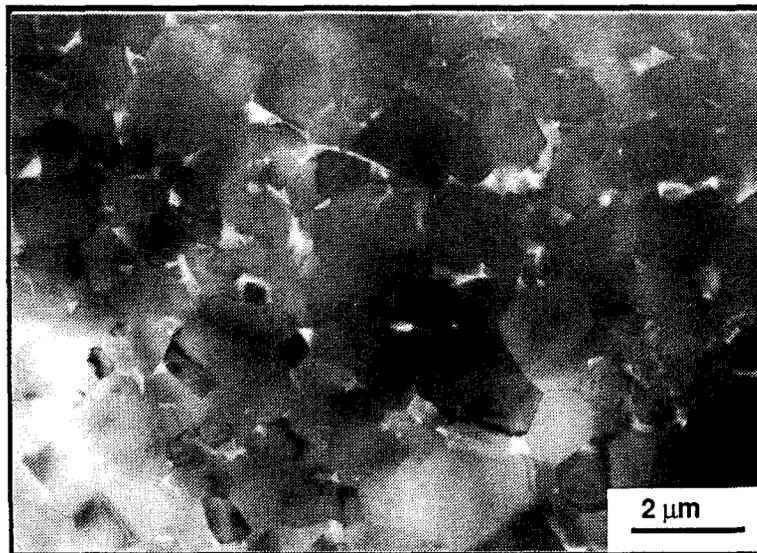


Figure V-1 : Vue d'ensemble de la microstructure d'un échantillon déformé de 31% à 1380 °C sous une contrainte de 60 MPa.

De plus les observations effectuées sur de nombreux grains montrent que les grains sont restés dans leur quasi totalité dénués de dislocations (figure V-2). Enfin la forme des grains est restée équiaxe. Ces observations sont semblables à celles de la matrice à grains fins des échantillons HP et correspondent à celles habituellement réalisées sur les céramiques superplastiques.

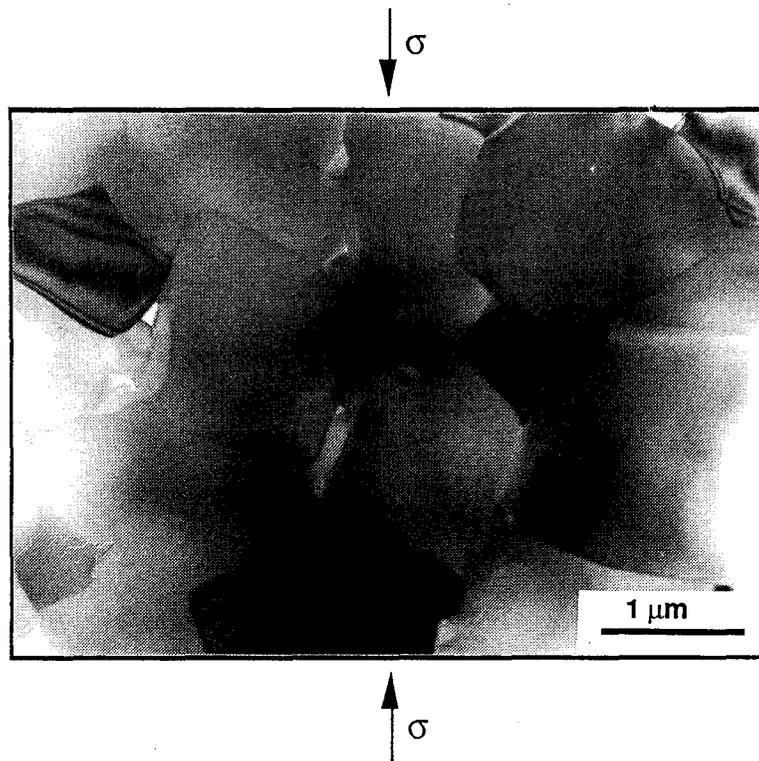


Figure V-2 : Absence de dislocation dans un échantillon déformé de 31% à 1380 °C sous une contrainte de 60 MPa.

V-1-2/ Croissance de grain

A l'aide de micrographies les tailles de grain d'échantillons déformés et recuits ont été déterminées. Ces mesures ont montré que lors de la déformation le spinelle subit une croissance de grain. Ce comportement se retrouve aussi bien pour des échantillons non préalablement recuits que pour des échantillons recuits avant déformation (figure V-3). Le tableau V-1 montre que la croissance est plus importante pour des échantillons déformés que pour des échantillons simplement recuits. La croissance de grain dynamique est donc une caractéristique de la déformation superplastique du spinelle.

Afin d'étudier l'effet de la déformation sur la croissance granulaire nous avons reporté sur la figure V-4 le logarithme du rapport de la taille de grain finale à la taille de grain initiale en fonction de la déformation. Il semble au vu de cette courbe que la croissance dynamique de la taille de grain dans le spinelle CIC suive la même loi que celle du spinelle HP. De plus, la pente directive de la droite est sensiblement la même puisqu'elle vaut 1,76. Sa valeur reste dans le même ordre de grandeur que celle prédite par D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres [1].

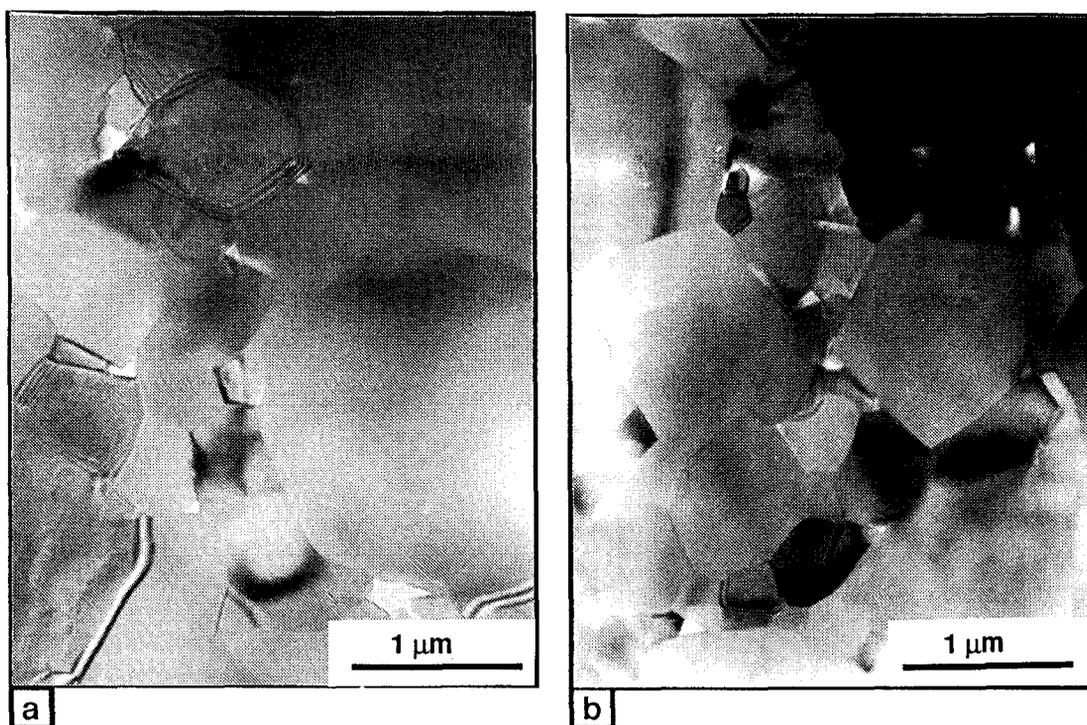


Figure V-3 : Vue en MET (a) d'un échantillon déformé de 31% à 1380 °C sous 60 MPa (b) de son témoin.

	échantillon non préalablement recuit, taille de grain initiale: 0,51 μm		
Durée de l'essai	2 h 13 min	3h 55 min	3 h 52 min
ϵ	17,5 %	31 %	37 %
Taille moyenne des grains de l'échantillon déformé	0,85 μm	1 μm	1 μm
Taille moyenne des grains de l'échantillon témoin	-	0,86 μm	0,83 μm

Tableau V-1 : Evolution de la taille de grain pour des échantillons témoins et déformés à 1380 °C sous 60 MPa.

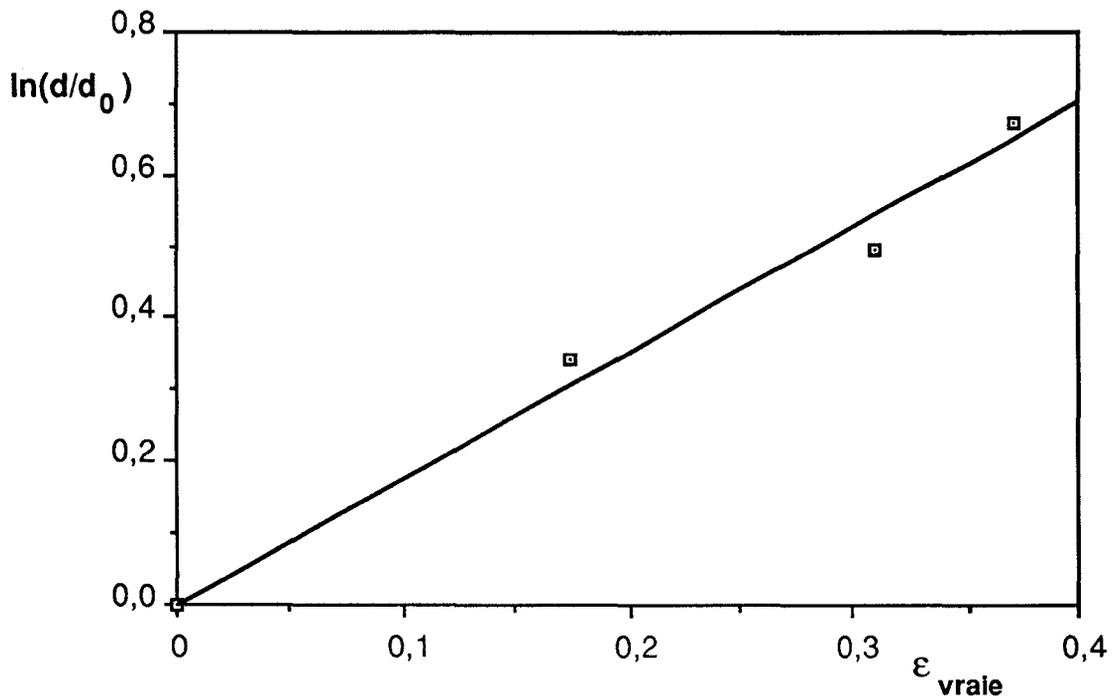


Figure V-4: $\ln(d/d_0)$ en fonction de la déformation pour les trois essais à 1380 °C et 60 MPa.

V-1-3/ Endommagement du matériau

Après déformation le spinelle CIC présente un endommagement non négligeable. Il est similaire dans le cas des échantillons recuits puis déformés et dans celui des échantillons déformés sans être préalablement recuits. Les cavités restent localisées au niveau des nœuds triples et n'excèdent jamais la taille d'un joint de grain (figure V-5). Elles ne sont pas orientées de manière particulière par rapport à la contrainte (figure V-6). Tout indique donc que cette cavitation résulte d'un glissement aux joints de grains imparfaitement accommodé par la diffusion. Il faut également noter, que les pores préexistants au sein des échantillons sont un facteur favorisant la cavitation d'autant que leur forme est anguleuse.

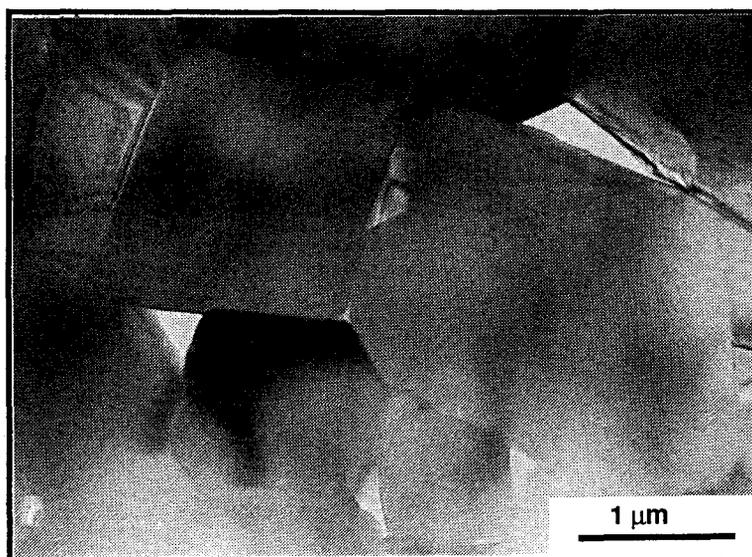


Figure V- 5 : Cavités au niveau des nœuds triples d'un échantillon déformé de 31% à 1380 °C sous la contrainte de 60 MPa.

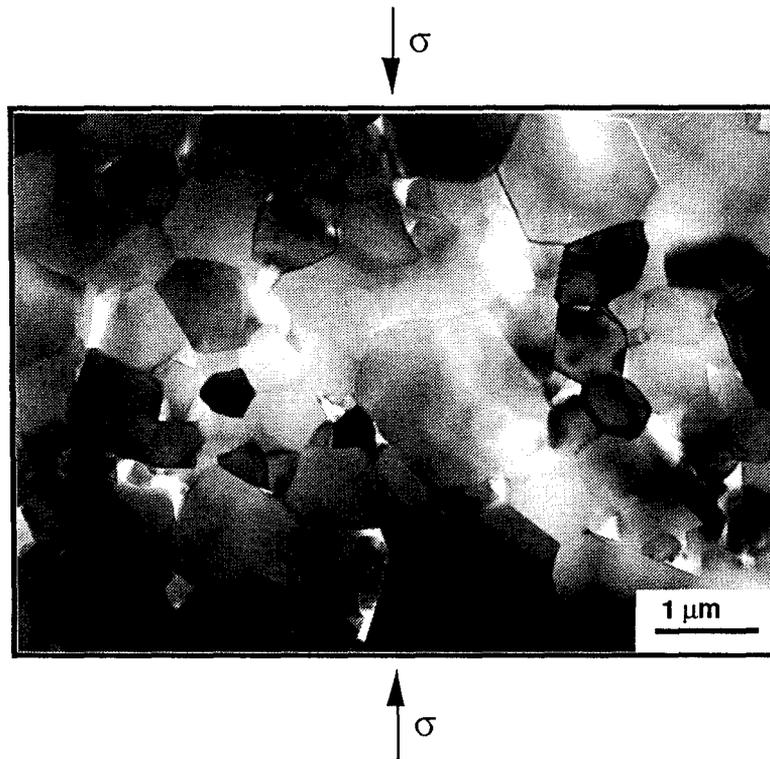


Figure V-6 : Observation d'une lame réalisée parallèlement à la contrainte dans un échantillon déformé de 37 % à 1380 °C sous 60 MPa, absence d'orientation des cavités.

Enfin, les gros grains présents dans le spinelle CIC restent peu nombreux. Leur taille n'a pas évolué et est identique pour les échantillons déformés et ceux simplement recuits (figure V-7). Ils représentent environ 4 % du volume total des échantillons. Dans leur entourage l'endommagement est nettement plus important. En effet, à la suite de la déformation les interfaces gros grains/grains fins présentent des décohésions (figure V-8). Celles-ci étaient prévisibles puisqu'après un simple recuit une porosité entoure les gros grains. De plus, les gros grains ne peuvent se déformer que par montée de dislocations et sont donc moins ductiles que la matrice à grains fins. Ces deux facteurs conduisent naturellement à une concentration de contrainte au niveau de l'interface grains fins/gros grains entraînant ainsi la décohésion de ces derniers.

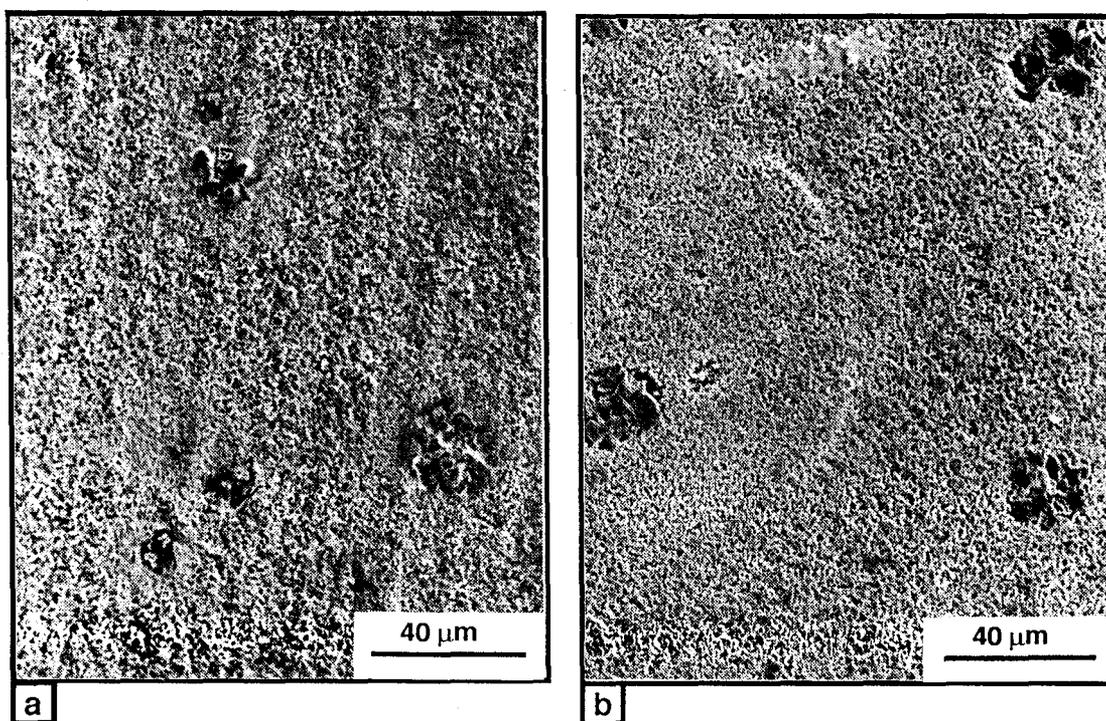


Figure V-7 : Vue d'ensemble en M.E.B. (a) d'un échantillon déformé de 17,5 % à 1380 °C sous 60 MPa et (b) de son témoin.

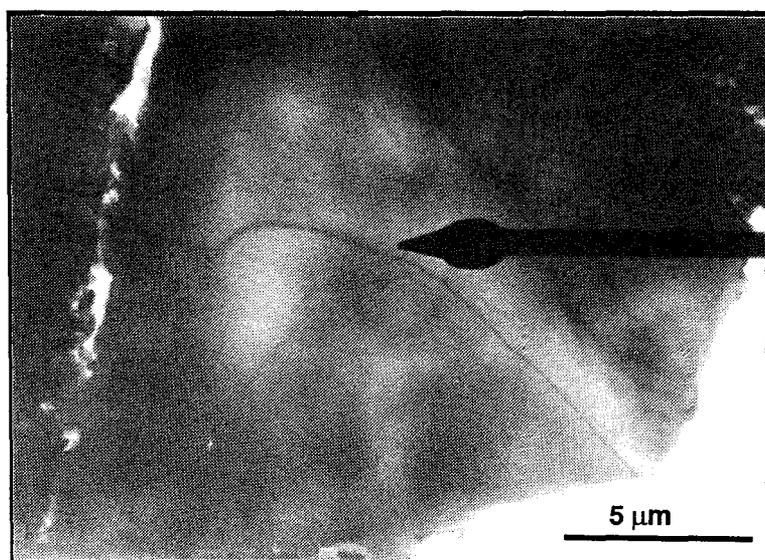


Figure V-8 : Décohesion d'un gros grain dans un échantillon déformé de 31% à 1380 °C sous 60 MPa.

Afin de quantifier le taux de cavitation, la densité après déformation des échantillons a été mesurée. Les résultats réunis dans le tableau V-2 montrent tout d'abord que les échantillons voient leur porosité augmenter avec la durée d'un simple recuit. Cependant, le spinelle recuit pendant 3 h 52 min et celui recuit pendant 3 h 55 min après avoir été préalablement recuit 1 h 30 min présentent la même porosité. Il semble donc qu'après un temps suffisamment long de recuit, la microstructure du spinelle se soit parfaitement relaxée et que sa densité n'évolue alors plus. On atteint ainsi la densité limite de 3,52.

La forte diminution de densité résultant des recuits nous amène à comparer les densités des échantillons déformés en prenant comme référence la densité limite atteinte par recuit. On observe alors que la porosité tend à croître avec la déformation puisque 2 échantillons déformés dans les mêmes conditions présentent une porosité d'autant plus importante que leur déformation l'a été. De plus, à faibles contraintes (15-45 MPa) la densité est peu différente de celle des échantillons recuits. Pour les contraintes intermédiaires elle diminue et semble être quasi-proportionnelle à la déformation et indépendante de la température de l'essai.

Echantillons non préalablement recuits						
Température	durée	contrainte	déformation	densité	% de porosité	1- ρ /3,52
Brut deCIC	-	-	-	3,57	0,2 %	-
1380 °C	1h 30min	0	0	3,56	0,6 %	-
1380 °C	3h 52min	0 MPa	0 %	3,52	1,7 %	0 %
1380 °C	13h 12min	de 15 à 45 MPa	22,5 %	3,51	1,8 %	0,3 %
1380 °C	3h 52min	60 MPa	37 %	3,45	3,7 %	2 %
1420 °C	2h 20min	60 MPa	38 %	3,45	3,7 %	2 %
Echantillons préalablement recuits 1h 30min.						
1380 °C	3 h 55 min	0	0	3,52	1,7 %	0 %
1380 °C	5h	45 MPa	27 %	3,46	3,4 %	1,7 %
1380 °C	2 h 13 min	60 MPa	17,5 %	3,48	2,6 %	1,1 %
1380 °C	3h 55 min	60 MPa	31 %	3,45	3,7 %	2 %
1400 °C	4h 30 min	45 MPa	27 %	3,47	3 %	1,4 %
1400 °C	4 h2 min	60 MPa	38 %	3,46	3,4 %	1,7 %

Tableau V-2: Mesures de la densité d'échantillons de spinelle déformés et recuits dans différentes conditions.

V-1-4/ Post densification par CIC après déformation

Trois échantillons déformés par fluage en compression ont par la suite subi un CIC afin de les redensifier. L'objectif de ces CIC était de montrer qu'il est possible de redensifier le spinelle après une mise en forme et ainsi obtenir des pièces transparentes.

Le tableau V-3 montre l'évolution de la densité consécutive à la post-densification. On remarque tout d'abord qu'aucun échantillon n'a atteint la densité théorique mais que tous ont vu leur densité augmenter sensiblement.

échantillons	essais de fluage réalisés	densité après fluage	densité après post-densification	porosité après CIC
CIC 5 échantillon non préalablement recuit	$\varepsilon = 27,4 \%$, $T = 1380 \text{ }^\circ\text{C}$ sauts de contrainte $\sigma = 30-45-50-60 \text{ MPa}$	3,45	3,5	2,2 %
CIC 6 échantillon non préalablement recuit	$\varepsilon = 22,5 \%$ $T = 1380 \text{ }^\circ\text{C}$ sauts de contrainte $\sigma = 15-20-30-45 \text{ MPa}$	3,51	3,56	0,6 %
CIC 9 échantillon préalablement recuit	$\varepsilon = 38\%$ $T = 1400 \text{ }^\circ\text{C}$ $\sigma = 60 \text{ MPa}$	3,46	3,54	1,1 %

Tableau V-3 : Récapitulatif des résultats obtenus.

D'un point de vu macroscopique, seul l'échantillon CIC 6 est devenu translucide à la suite d'un tel traitement (figure V-9). Cependant des taches blanches sont visibles à cœur et sont donc le signe d'une porosité persistante. De tels points blancs ont également été observés pour des échantillons élaborés par CIC, qui, hormis ces défauts, sont parfaitement transparents (Annexe II). Les

autres échantillons présentent également en surface une couche transparente alors que le cœur est resté blanc. Cette coloration blanche est sans doute due à une forte densité locale de porosité.

Après la redensification par CIC la microstructure des échantillons est devenue bimodale. L'éprouvette est maintenant constituée en majorité de gros grains entourant quelques grains qui eux sont restés microniques. La porosité a pratiquement totalement disparu. Il ne reste en effet, dans les zones à grains fins, que quelques cavités de tailles nanométriques et situées aux nœuds triples (figure V-10). Cependant d'importantes cavités sont parfois observées à l'interface gros grains/grains fins (figure V-11).

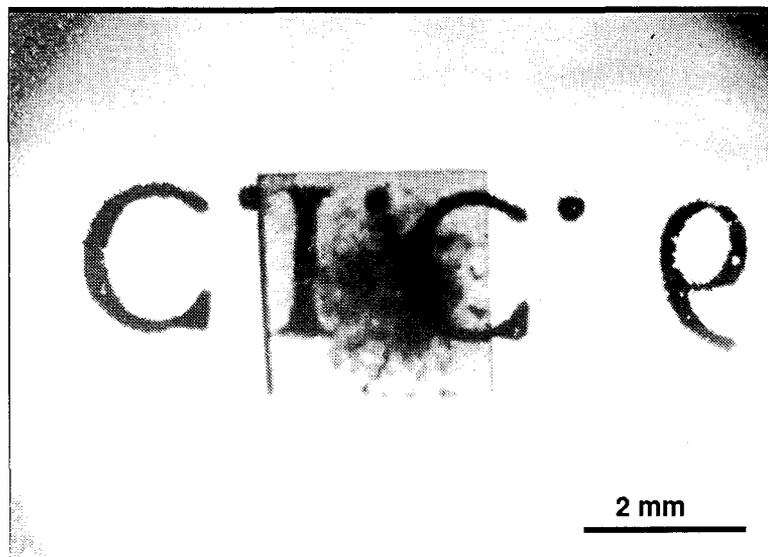


Figure V-9 : Photo en transmission de l'échantillons CIC 6 redensifié par CIC après avoir été déformé (épaisseur de l'échantillon : 1,5 mm).

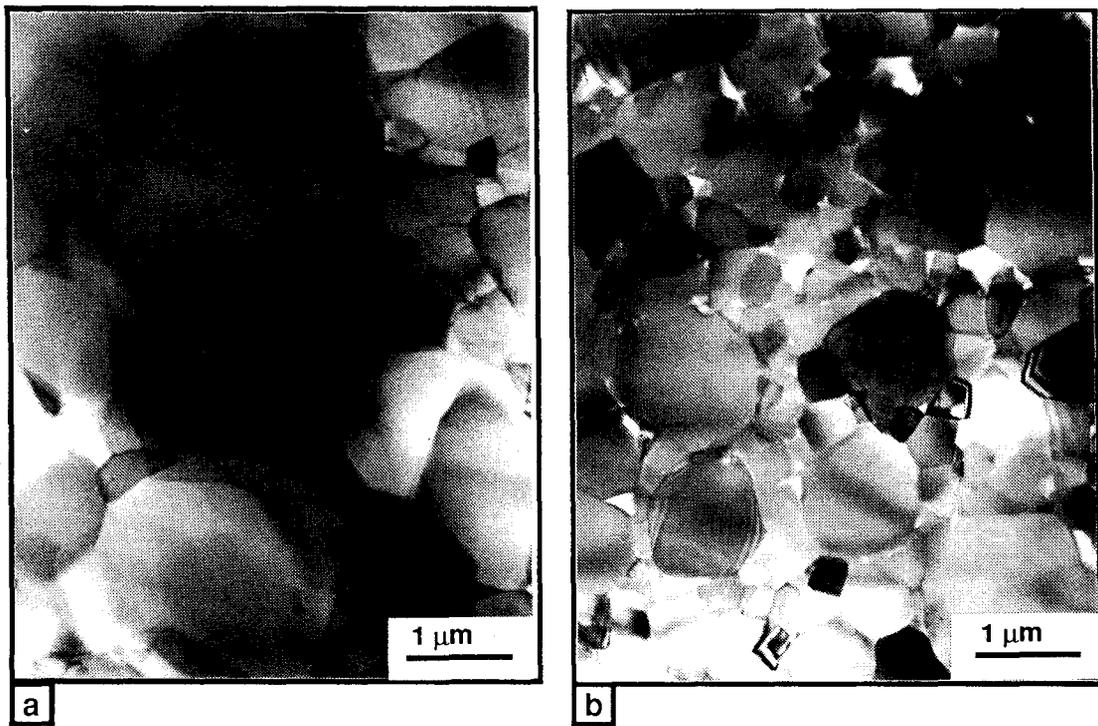


Figure V-10 : Vue en microscopie électronique en transmission de la microstructure (a) de l'échantillon CIC 6 redensifié , (b) d'un échantillon recuit à 1380°C pendant 4 heures.

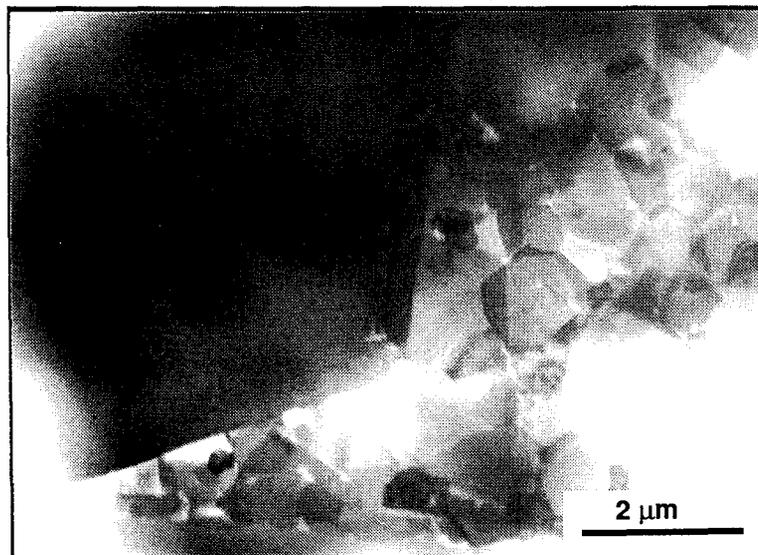


Figure V-11 : Porosité à l'interface gros grains/grains fins.

V-2/ ESSAIS MONOTONES PRELIMINAIRES ; NECESSITE D'UN RECUIT PREALABLE

Des essais de fluage en compression ont été réalisés dans une gamme de température 1380 - 1420 °C et à la contrainte de 60 MPa. Les résultats ainsi obtenus sont des plus encourageants dans l'optique du formage superplastique puisque des déformations importantes ont été atteintes à des vitesses relativement élevées comprises entre 10^{-3} et 10^{-5} s⁻¹. Cependant, les courbes $\ln(\dot{\epsilon})$ - ϵ présentent un point d'inflexion qui rend nécessaire un recuit de stabilisation préalable à toute étude exhaustive des paramètres thermomécaniques de la déformation.

Les éprouvettes de spinelle se sont déformées de façon uniforme mais néanmoins elles présentent sur toute leur surface extérieure une fissure parallèle à la contrainte. Cette fissure est gênante pour notre étude puisqu'elle rend délicate l'interprétation des résultats. Elle n'est cependant pas catastrophique puisque l'échantillon fissuré continue de fluer sans atteindre le stade tertiaire annonçant la rupture. Des déformations assez importantes ont ainsi pu être obtenues ($\epsilon=30\%$ à 1400°C sous 60 MPa) (figure V-12).

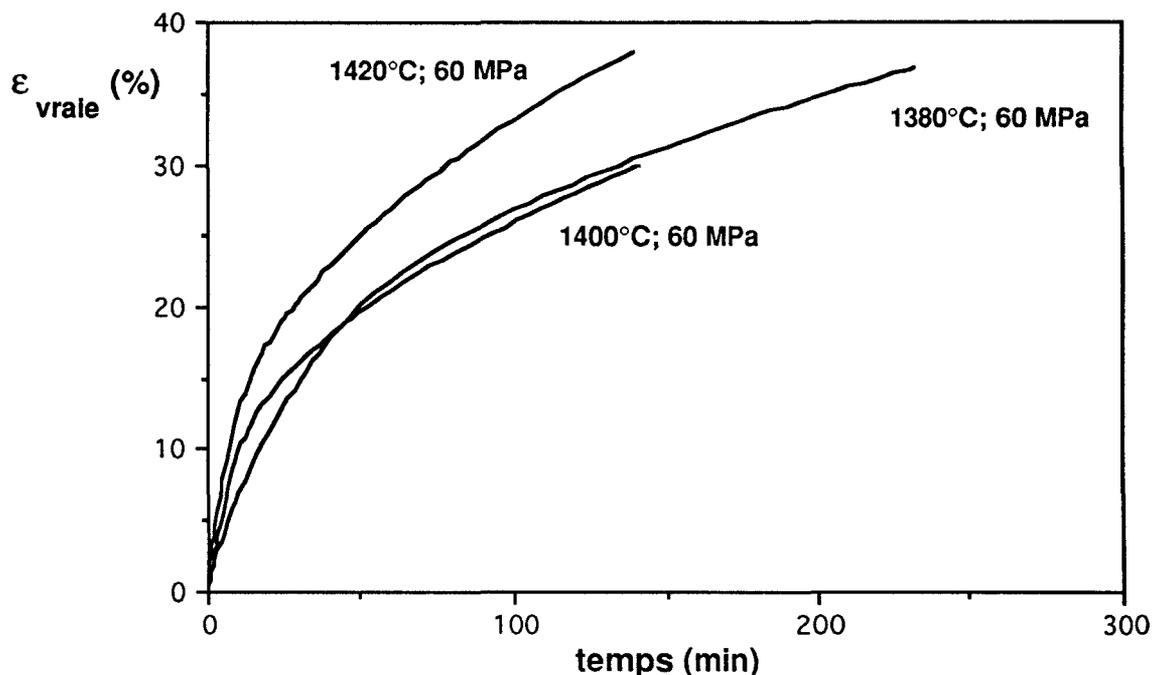


Figure V-12 : Courbes de fluage en compression à différentes températures.

Un tel endommagement peut être dû à des contraintes internes consécutives au mode d'élaboration par CIC. Celles-ci se conjuguant aux effets de la contrainte appliquée conduisent à une plus grande fragilité des échantillons. La solution consiste donc à appliquer progressivement la charge afin de permettre à l'échantillon de redistribuer les contraintes dans tout le matériau sans que localement elle soit suffisante pour initier une fissure. En effet, en prenant ce type de précaution, il a été possible de déformer le spinelle de plus de 38 % sans apparition de fissure (figure V-13).

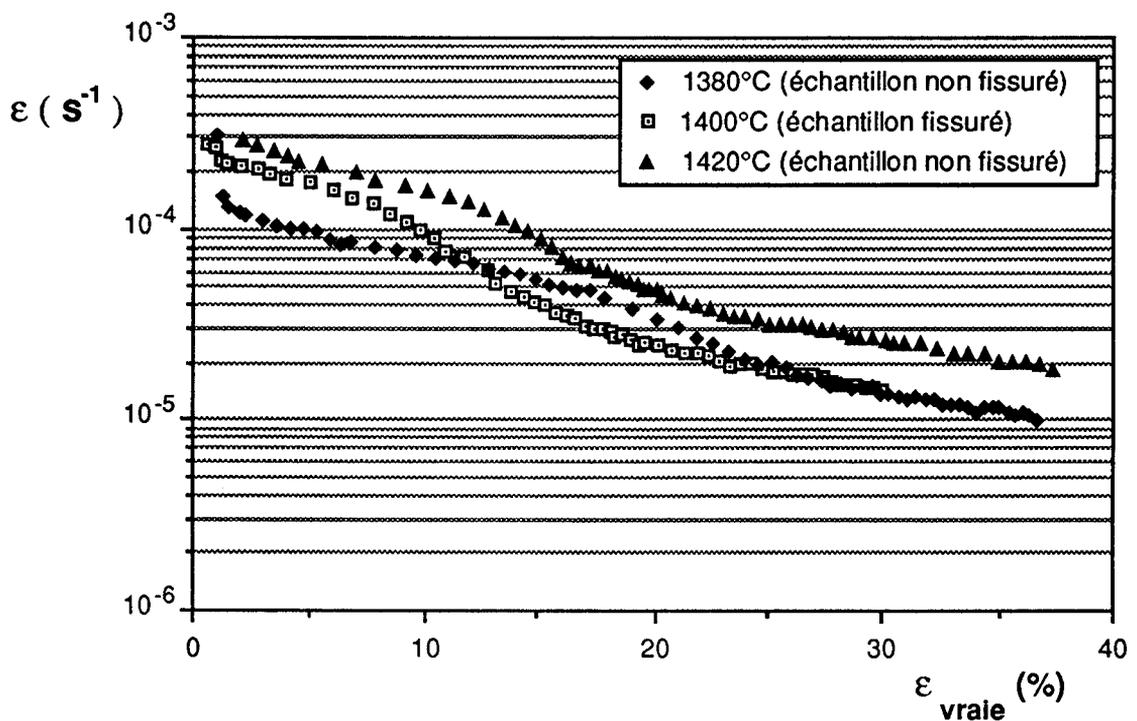


Figure V-13: Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la déformation, $\sigma=60$ MPa présence d'un point d'inflexion.

Comme pour les matériaux HP les matériaux élaborés par CIC à 1400 °C ne présentent pas de stade stationnaire. La vitesse de déformation décroît sensiblement durant la déformation, passant de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ à $1,45 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ après 30 % de déformation pour un échantillon déformé à 1400 °C sous 60 MPa. Contrairement aux échantillons HP cette décroissance n'est pas régulière. En début d'essai, la vitesse de déformation diminue régulièrement en fonction de la déformation, puis chute brutalement de près d'une demi-décade avant de

reprendre une décroissance quasi-linéaire. Cette singularité est intrinsèque à la déformation puisqu'elle se retrouve pour des essais effectués sur deux machines de fluage différentes. Elle se produit également indépendamment du fait que l'échantillon présente ou non une fissure en surface après déformation.

V-3/ ETUDE THERMOMECHANIQUE DE LA DEFORMATION

V-3-1/ Allure des courbes de fluage après recuit

Les essais préliminaires de fluage ayant montré que les matériaux bruts de CIC ne sont pas exempts de contraintes internes, il a été décidé de pratiquer un recuit de détente d'1h 30min afin d'en minimiser les effets.

La température des essais de fluage a été limitée à 1400 °C afin de réduire la croissance de grain. Les échantillons CIC ont conservé après recuit une bonne aptitude à la déformation plastique puisque des déformations supérieures à 30 % ont été obtenues sans que le stade tertiaire ne soit atteint (figure V-14). De plus, aucun endommagement macroscopique n'a été observé tant en surface qu'à cœur des échantillons.

D'autre part, le comportement en fluage de ce matériau est similaire à celui observé pour les échantillons HP. Après un régime transitoire de plusieurs pour-cent les échantillons présentent un stade quasi-stationnaire durant lequel la vitesse de déformation plastique décroît régulièrement. Le point d'inflexion observé précédemment a totalement disparu et surtout, la vitesse en fin d'essai est quasi-identique pour un échantillon recuit ou non (figure V-15). Ceci montre que le recuit a permis d'éliminer les contraintes internes sans modifier les mécanismes microscopiques fondamentaux responsables de la déformation du spinelle.

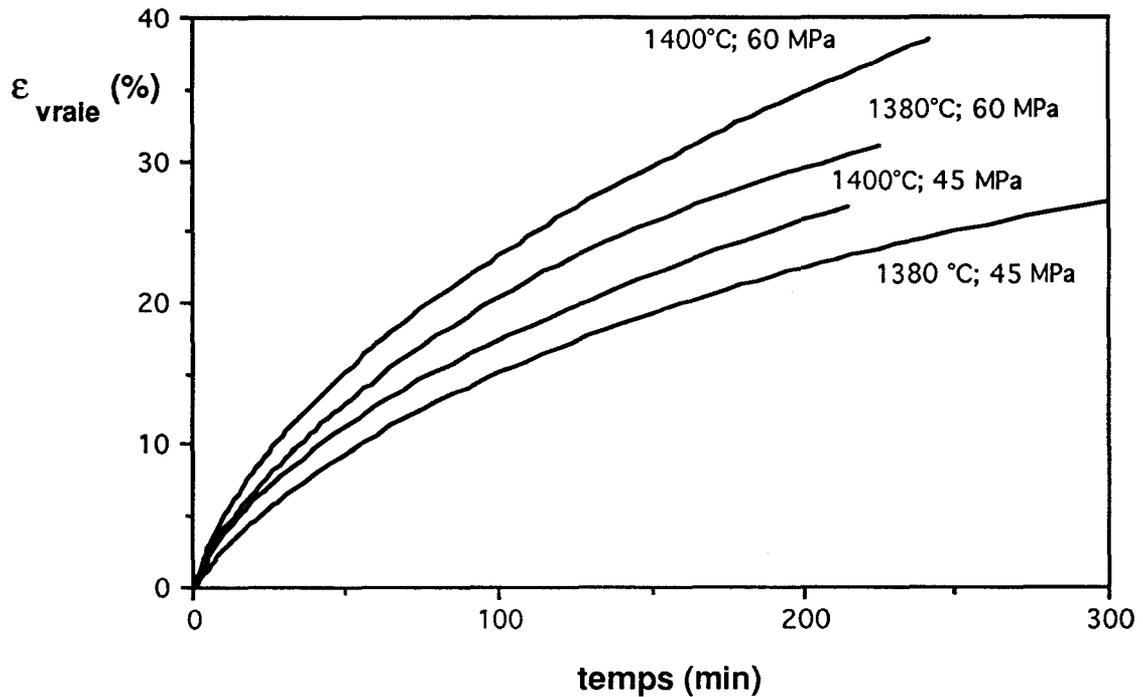


Figure V-14: Courbes de fluage du spinelle CIC préalablement recuit 1h 30min à 1380 °C.

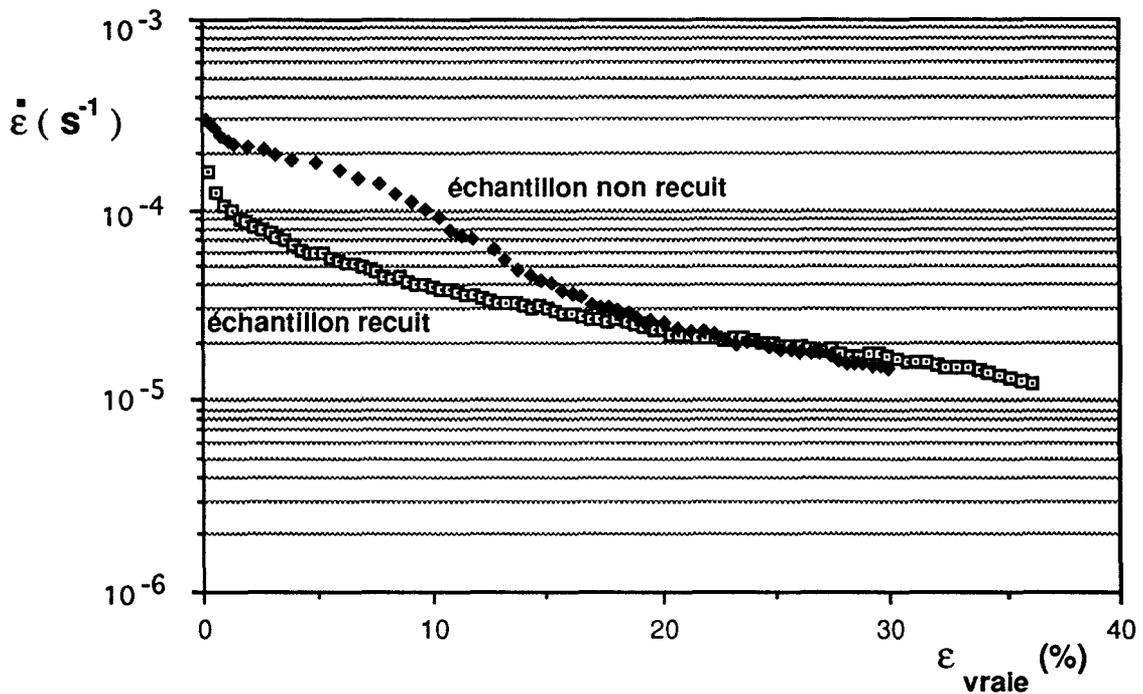


Figure V-15: Comparaison de la vitesse de fluage de 2 échantillons déformés à 1400°C sous 60 MPa, l'un ayant été préalablement recuit 1h30min à 1380 °C.

Enfin, la décroissance de la vitesse s'effectue de manière linéaire en fonction de la déformation. Nous pouvons donc envisager une certaine similitude entre les mécanismes contrôlant la déformation des échantillons CIC et HP. Il faut en particulier remarquer que la pente de la droite $\ln(\dot{\epsilon})=f(\epsilon)$ est à peu près la même pour les deux types d'échantillons (figure V-17). On peut également remarquer que le régime transitoire des échantillons CIC est plus court que celui du spinelle HP puisqu'il dure moins de 5% de déformation. Ceci peut indiquer que la redistribution des contraintes s'effectue plus rapidement du fait du recuit ou de l'absence de gros grains.

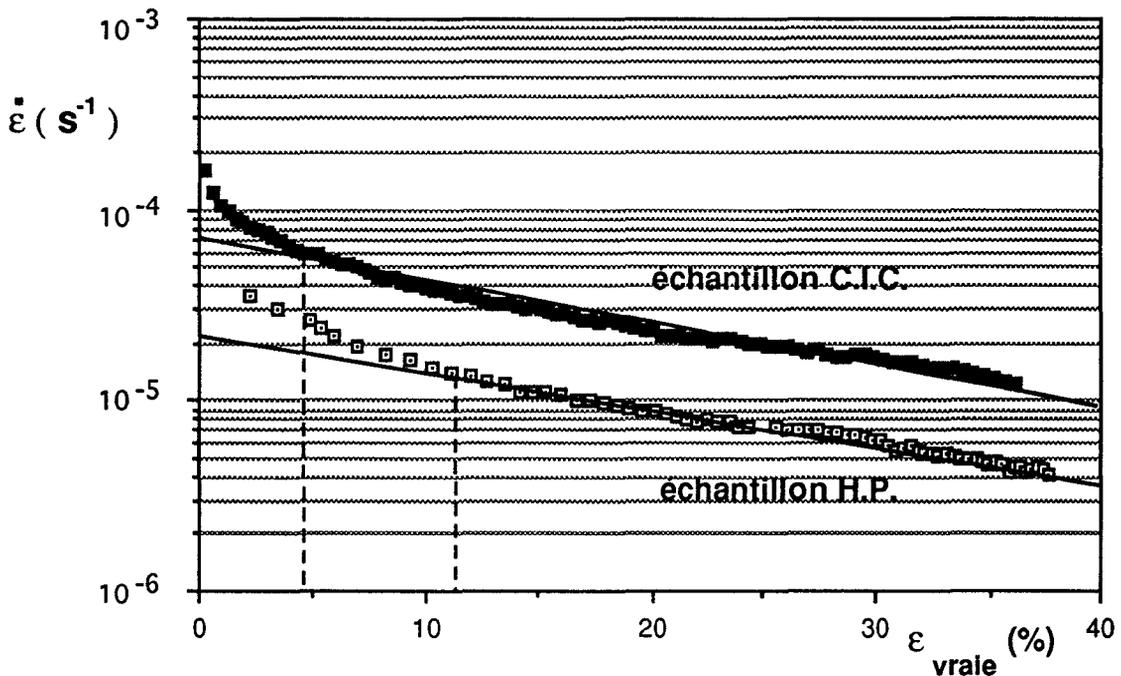


Figure V-16 Evolution de la vitesse de fluage de deux échantillons déformés à 60 MPa aux températures de 1400 °C pour l'échantillon CIC et 1450 °C pour l'échantillon HP.

V-3-2/ Etude thermomécanique du fluage

V-3-2 a/ Influence de la contrainte

Des essais de fluage avec saut de contrainte ont été réalisés pour des contraintes variant de 15 à 90 MPa. Certains essais ont été pratiqués sur des échantillons non préalablement recuits. Seules les valeurs de l'exposant de contrainte mesurées sur des sauts effectués après plus d'une heure et demi

d'essai ont alors été retenues (figure V-18). D'autre part, pour certains essais, les sauts de contrainte ont été réalisés dans le sens croissant puis décroissant en fin d'essais (figure V-19). Les résultats n'étant que peu différents selon le sens du saut de contrainte, la moyenne des deux sauts a alors été utilisée pour discuter de l'influence de la contrainte. Le tableau V-4 présente l'ensemble des résultats obtenus pour l'ensemble des essais, alors que dans le tableau V-5 seuls les résultats retenus pour la discussion sont reportés.

Si on regarde les trois moyennes calculées dans le tableau V-5 on remarque que l'évolution de l'exposant est similaire à celle du spinelle HP. A basse contrainte la valeur moyenne de l'exposant de contrainte vaut 2. Pour des contraintes intermédiaires, elle décroît et tend à se rapprocher de l'unité. Le minimum est obtenu avec le saut 52-60 MPa pour lequel l'exposant vaut 1,37. Cependant, si l'on augmente encore la contrainte, l'exposant de contrainte se remet à croître, laissant ainsi supposer qu'alors la cavitation intervient dans la plasticité. L'évolution de l'exposant de contrainte est donc, comme pour les échantillons HP, de type sigmoïdal et semble indiquer que la déformation de ces échantillons résulte de la contribution de plusieurs mécanismes.

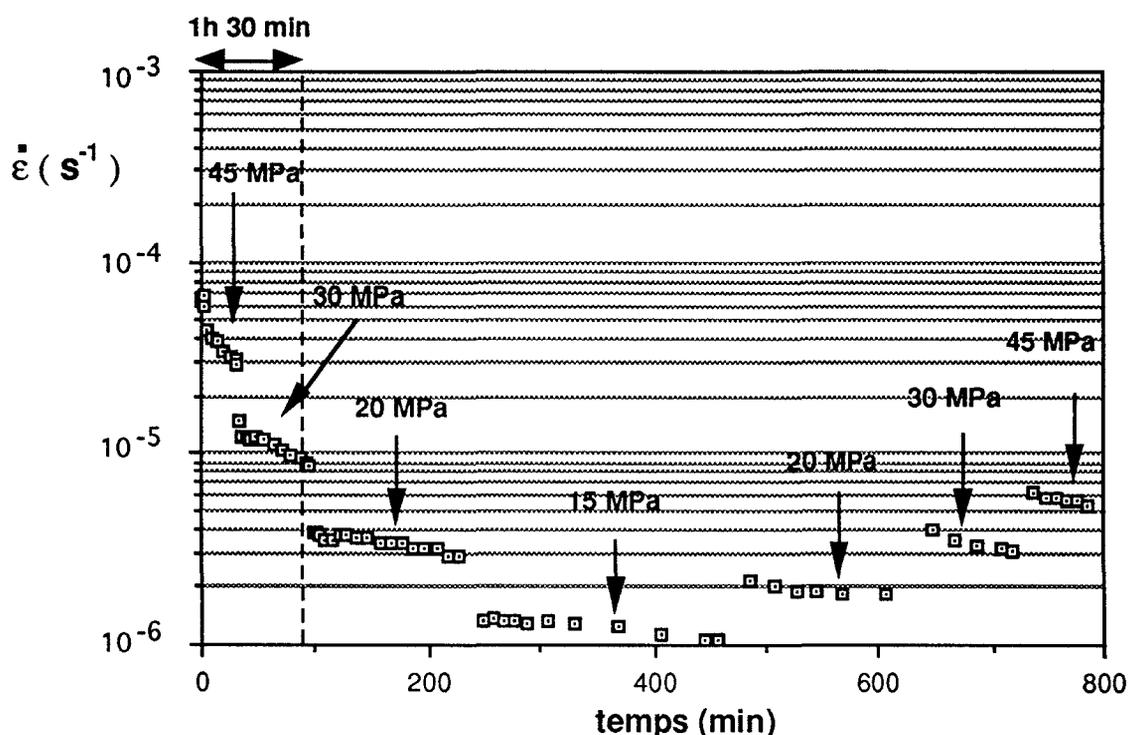


Figure V-18 : Essai avec sauts de contrainte réalisé à 1380 °C sur un échantillon non préalablement recuit.

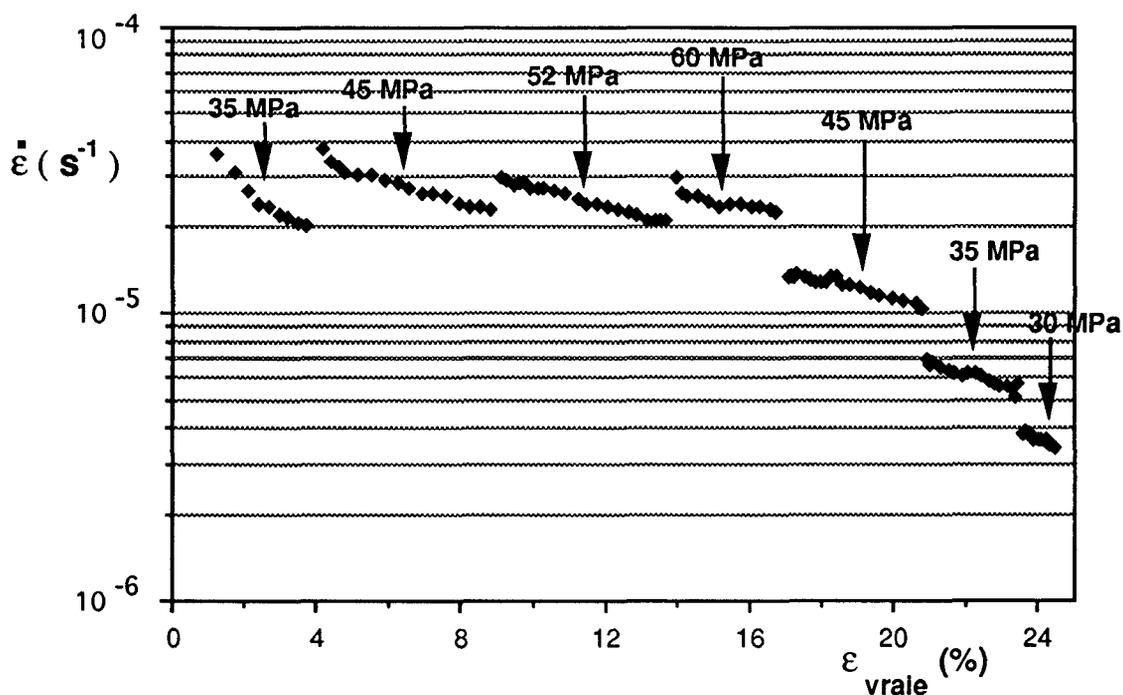


Figure V-19 : Essai avec saut de contrainte réalisé à 1380 °C sur un échantillon CIC préalablement recuit 1h 30min à 1380 °C.

échantillon non préalablement recuit		échantillon préalablement recuit	
saut de contrainte	n	saut de contrainte	n
45 → 30	1,97	35 → 45	1,94
30 → 20	1,83	45 → 52	1,56
20 → 15	2,43	52 → 60	1,37
15 → 20	1,98	60 → 45	1,55
20 → 30	1,83	45 → 35	1,86
30 → 45	1,87	35 → 30	2,33
échantillon non préalablement recuit		échantillon préalablement recuit	
saut de contrainte	n	saut de contrainte	n
30 → 45	2,03	50 → 60	1,47
45 → 60	1,67	60 → 72	1,72
60 → 75	1,62	72 → 86,4	1,72
75 → 90	2,07		

Tableau V-4 : Tableau récapitulatif de tous les résultats d'exposants de contrainte obtenus pour les échantillons CIC élaborés à 1400 °C.

saut de contrainte	n	moyenne
90 / 75	2,07	1,78
86,4 / 72	1,72	
75 / 60	1,62	
72 / 60	1,72	
60 / 45	1,55	1,49
60 / 52	1,37	
60 / 50	1,47	
52 / 45	1,56	
45 / 35	1,9	1,95
45 / 30	1,87	
30 / 20	1,83	
20 / 15	2,20	

Tableau V-5; Valeurs de l'exposant de contrainte retenues.

V-3-2 b/ Influence de la température

L'effet de la température sur la vitesse de déformation a été étudié à partir de deux essais de fluage avec sauts de température à 45 MPa et à 60 MPa (figure V-20). Les résultats ainsi obtenus montrent que l'énergie d'activation est d'autant plus faible que la contrainte est élevée. Cette différence confirme la transition entre différents mécanismes de fluage à fortes et à faibles contraintes.

Cependant, les valeurs de l'énergie d'activation sont sensiblement plus faibles que celles déterminées pour les échantillons HP. A 60 MPa, l'énergie d'activation moyenne vaut $507 \text{ kJ/mol} \pm 30 \text{ kJ/mol}$, tandis qu'à 45 MPa elle vaut $598 \text{ kJ/mol} \pm 26 \text{ kJ/mol}$.

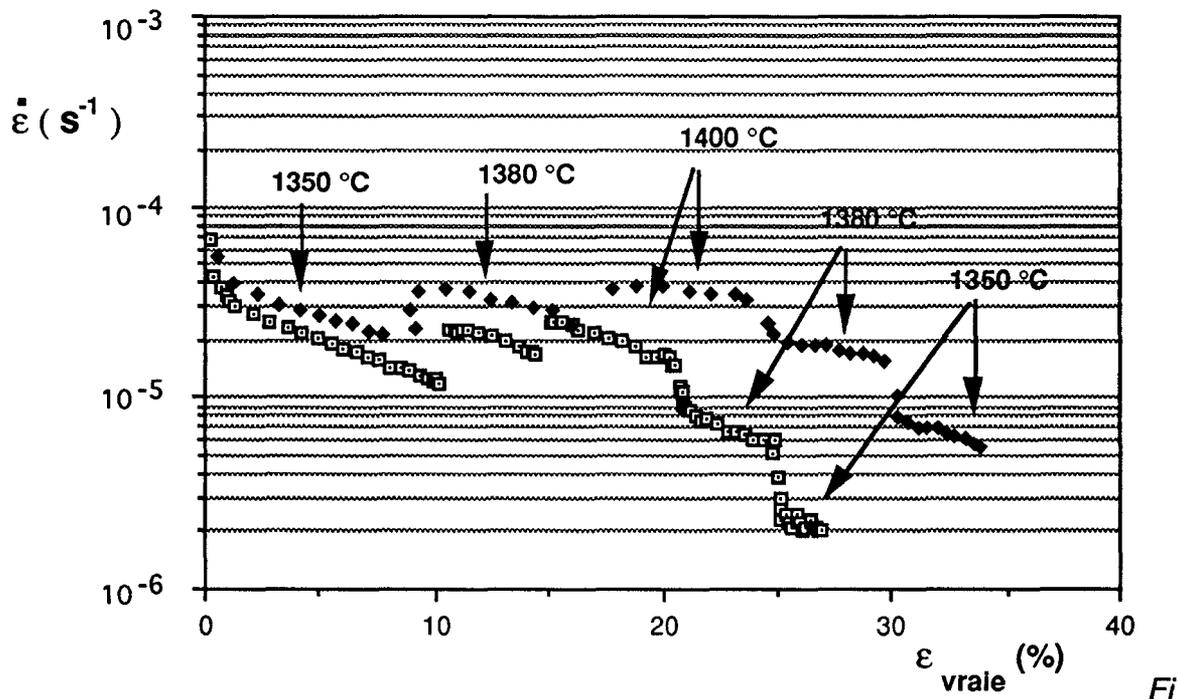


Figure V-20 : Effet de la température pour 2 essais de déformation à 45 et 60 MPa.

V-3-2 c/ Influence de la taille de grain

Connaissant la taille de grain après déformation, une détermination de l'exposant de taille de grain a pu être effectuée à 60 MPa aux températures de 1380 et 1400°C. Le tableau V-6 présente les résultats ainsi obtenus. Il montre que la valeur de l'exposant de taille de grain est proche de trois et laisse donc supposer que la diffusion s'effectue le long des joints de grains.

conditions de l'essai	1380 °C, 60 MPa ε=17,5 %	1380 °C, 60 MPa ε=30 %	1400°C, 60 MPa ε=36 %
Taille de grain en fin d'essai	0,86 μm	1 μm	1 μm
exposant de taille de grain	3	3,3	2,7

Tableau V-6: Tableau récapitulatif de la détermination de l'exposant de taille de grains.

V-4/ CONCLUSION

Les essais de fluage en compression montrent que le spinelle CIC présente une très bonne capacité à être déformé plastiquement. Il est de plus capable de se déformer plus vite que les échantillons HP à des températures plus faibles. Il semble donc que la microstructure plus homogène ait permis d'améliorer sensiblement le comportement plastique de ce matériau.

Cependant, un durcissement caractéristique de la croissance de grain dynamique est encore observé durant les essais de déformation. L'analyse microstructurale a permis d'établir que cette croissance est bien une fonction de la déformation et non du temps. La croissance de grain dynamique est donc vraisemblablement un mécanisme propre à la déformation superplastique du spinelle.

Comme pour les échantillons HP, des cavités se développent durant le fluage. Cependant, en tenant compte du caractère poreux des échantillons recuits, la cavitation du spinelle élaborée par CIC est proportionnellement bien moins importante que celle des échantillons HP.

Enfin, les essais de post-densification par CIC ont montré qu'il est possible de restaurer la microstructure et d'obtenir ainsi un matériau quasi-dense et en partie transparent.

Bibliographie

- ¹ D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres, Acta Metall. **32** (1984) 1335.

CHAPITRE VI

DISCUSSION

La mise en forme du spinelle stœchiométrique par formage superplastique nécessite de bien connaître les mécanismes physiques gouvernant sa déformation. C'est dans cet objectif que s'inscrit notre travail pour lequel nous avons mené en parallèle une étude thermomécanique et une étude structurale dont les résultats vont être discutés dans ce chapitre. Les deux types de matériaux ayant un comportement au fluage relativement proche, la discussion qui va suivre leur est en grande majorité commune. Nous établirons tout au long de notre raisonnement les différences qui existent tout en nous efforçant d'y apporter des explications.

Dans un premier temps nous allons discuter des observations microstructurales, en nous arrêtant en particulier sur l'accroissement de la taille de grain et sur la cavitation du spinelle qui sont les évolutions les plus significatives observées lors de sa déformation.

Nous analyserons ensuite les valeurs des paramètres de fluage obtenues à l'aide des différents mécanismes de déformation plastique connus, en étayant notre discussion grâce aux résultats déjà publiés sur ce matériau.

VI-1/ EVOLUTION MICROSTRUCTURALE DE LA DEFORMATION

VI-1-1/ Croissance granulaire

La croissance de grain est l'une des caractéristiques principales de la déformation des matériaux étudiés. En effet que ce soit dans le cas du spinelle HP ou dans celui du spinelle CIC, elle est la cause du durcissement observé lors du fluage. Cette évolution de la microstructure est d'autant plus remarquable que la déformation en est la cause principale.

VI-1-1-a/ Croissance de grain dynamique

Il est courant qu'un matériau métallique présente une déformation superplastique qui s'accompagne d'une croissance de grain anormalement importante. Plus récemment, cette même propriété a été mise en évidence pour

certaines céramiques à grains fins se déformant par glissement aux joints de grains accommodé par la diffusion. Le problème de la croissance dynamique de grain au cours de la déformation superplastique des matériaux a donc retenu l'attention de nombreux auteurs ces dix dernières années.

Dans un polycristal réel, les grains n'ont pas tous la même forme, ni la même taille et donc ils ne forment pas un réseau parfait de grains hexagonaux dans une représentation en deux dimensions. Il existe en particulier des paires de grains voisins de faible et de forte coordinance.

C. Carry et A. Mocellin [1] ont été parmi les premiers à faire remarquer que les événements d'intercalation de grains conduisant à la superplasticité structurale mettent en jeu des transformations topologiques élémentaires qui ressemblent beaucoup à celles qui se produisent au cours de la croissance normale de grain. Le réarrangement des grains se produit par des échanges locaux de voisins dans le premier cas [2] et par les disparitions et les apparitions successives de grains de faible coordinance dans le second cas [3]. Dans cet esprit, C. Carry et A. Mocellin [1] suggèrent qu'une contrainte appliquée favorise, plus ou moins, selon leur orientation, la mobilité de certains joints de grains. Leur idée est qu'une relation étroite doit exister entre la vitesse de déformation superplastique $\dot{\epsilon}$ et la vitesse de croissance de grain réduite \dot{d}/d et intuitivement, ils proposent une relation linéaire.

Parallèlement, D.S. Wilkinson et C.H. Caceres [4,5] ont noté que la déformation superplastique est souvent accompagnée par une croissance de grain dont la cinétique dépend de la vitesse de déformation. Ils ont alors développé un modèle géométrique dans lequel l'accommodation, par migration des joints de grains, des incompatibilités produites aux nœuds triples par le glissement intergranulaire favorise la croissance de grain. Dans le domaine où la vitesse de croissance de grain est contrôlée par le glissement aux joints de grains ils obtiennent une loi de croissance dynamique du type $\dot{d} = B d \dot{\epsilon}$, où d est la taille de grain instantanée et B un facteur géométrique représentant l'amplitude de migration par unité de glissement aux joints.

Plus récemment, R. Lappalainen et R. Raj [6] ont introduit un nouveau degré de liberté dans la façon de corrélérer la croissance de grain dynamique et la superplasticité. Ces auteurs suggèrent que lors de la déformation superplastique

les sources et les puits de matière pour le transport par diffusion ne sont pas nécessairement restreints au même grain. On peut alors penser que la croissance de grain dynamique se produit par le biais des événements d'intercalation qui sont eux mêmes déclenchés par la dissolution d'un petit grain de faible coordinance aux nœuds triples obstruant le glissement aux joints de grains.

Bien que l'objet de notre étude ne soit pas de tester ou de proposer une cinétique de croissance dynamique de grain, nous avons tenté d'unifier l'ensemble des idées développées précédemment en effectuant une approche de la croissance de grain dynamique basée sur l'incidence de la contrainte appliquée σ sur la vitesse de migration des joints (Annexe 1). Cette approche thermodynamique conduit à une relation linéaire entre la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la vitesse de croissance de grain dynamique réduite \dot{d}/d .

Dans le cas du spinelle, les résultats expérimentaux montrent clairement une dépendance linéaire de $\ln(d/d_0)$ en fonction de ϵ . Ces résultats sont conformes au modèle développé par D.S. Wilkinson et C.H. Caceres [4,5] qui indiquent que dans les matériaux métalliques le facteur B est de l'ordre de l'unité. Dans les céramiques telles que la zircone [7] (Ce-TZP) déformée sous différentes conditions, B est aussi de l'ordre de 1. Néanmoins, I.W. Chen et L.A. Xue [7] mentionne qu'en diminuant la température et la vitesse de déformation, la croissance de grain de Ce-TZP s'écarte de la loi de croissance dynamique pour aboutir à un découplage total entre la taille de grain finale et la déformation atteinte.

Dans le cas des matériaux étudiés, le facteur B vaut respectivement 1,87 pour les échantillons HP et 1,76 pour les échantillons CIC. Des valeurs différentes de l'unité pour la constante B ne sont pas choses exceptionnelles pour les céramiques à grains fins. Y. Yoskizawa et T. Sakuma [8] ont obtenu pour l'alumine les valeurs respectives de 2,5 et 1,4, selon qu'elle était pure ou dopée à l'aide de MgO. On sait que dans l'alumine, la magnésie sous forme de dopage agit comme inhibiteur de croissance de grain en diminuant la mobilité des joints de grains. La valeur supérieure à l'unité obtenue pour le spinelle est donc tout à fait comparable avec celles obtenues pour l'alumine. Les valeurs relativement proches pour les matériaux HP et CIC indiquent que la stoechiométrie de leurs joints de grains doit être comparable et que la répartition

bimodale de la taille de grain n'a sans doute pas d'incidence sur la cinétique de croissance dynamique des grains fins.

VI-1-1-b/ Croissance de grain des échantillons simplement recuits

La volonté d'obtenir d'une part des échantillons quasi-denses, et d'autre part une microstructure fine et homogène, a fait opter pour une post-densification ou une densification directe par compaction isostatique à chaud. Si cette technique permet d'éliminer les pores grâce à la forte pression hydrostatique appliquée à chaud, elle force également les joints de grain à adopter des configurations qui ne sont pas forcément celles correspondant à l'équilibre thermodynamique.

J. Besson et M. Abouaf [9] ont montré sur l'alumine que, tout comme la déformation superplastique, les contraintes de viscoplasticité, induites par le CIC et qui n'ont pu être relaxées au cours de l'élaboration, accélèrent la vitesse de croissance de grain lors de recuits ultérieurs. Des échantillons d'alumine obtenus par CIC présentent en effet une cinétique de croissance de grain lors d'un recuit plus rapide que celle de la croissance de grain des échantillons d'alumine élaborés par frittage sous faible charge uniaxiale.

Le grossissement granulaire de la microstructure de nos échantillons recuits ne peut sembler-il pas être analysé simplement comme une croissance statique, mais également comme le résultat d'un effet retardé dû au fait que les procédés d'élaboration utilisés n'aboutissent pas à une céramique dont la microstructure est parfaitement stable.

VI-1-2/ Mise en évidence de l'intercalation de grains

La déformation plastique de polycristaux peut être de deux types. Soit elle résulte de la déformation plastique de chacun des grains qui composent le matériau. Soit elle est le résultat d'un mouvement collectif des grains qui aboutit à une déformation macroscopique sans que les grains n'aient changé individuellement de forme. La mise en évidence d'un tel mouvement de grain nécessite d'établir que les grains changent de voisin durant la déformation ce qui dans le cas des céramiques monophasées n'a pas encore pu être observé

directement. Les preuves qu'un tel mécanisme est opérant durant la déformation sont alors indirectes et consistent dans l'impossibilité d'envisager d'autres mécanismes.

Tout d'abord, les grains du spinelle sont initialement équiaxes et dénués de dislocations sauf à l'intérieur des grains de plusieurs dizaines de micromètres. Après déformation, ils ne montrent pas de signe d'une quelconque plasticité mettant en jeu les dislocations. Ils sont restés dénués de dislocations et les microstructures de lames minces découpées parallèlement à l'axe de contrainte montrent que malgré des déformations supérieures à 50 % les grains ont conservé leur forme équiaxe.

De plus, après déformation, le spinelle présente au niveau des grains fins de petites cavités localisées aux nœuds triples qui sont généralement le signe d'un glissement aux joints de grains plus ou moins accommodé par la diffusion.

L'absence de dislocations, les évidences de glissement aux joints et le maintien de la forme équiaxe des grains sont un ensemble de caractéristiques microstructurales qui montrent que le mécanisme gouvernant la déformation du spinelle est l'intercalation des grains accommodée par la diffusion des défauts ponctuels.

VI-1-3/ Cavitation

Nous allons dans cette partie distinguer le comportement des deux types de matériaux étudiés. En effet, seuls les échantillons HP ont été soumis à de fortes contraintes pour lesquelles le stade tertiaire du fluage est atteint, révélant ainsi un processus de coalescence de cavités.

Les échantillons CIC présentent pour leur part une porosité intergranulaire tant avant qu'après recuit, alors que ceux de type HP restent quasi-denses même après un recuit de plusieurs heures. Nous sommes donc en présence d'un côté d'un matériau de type poreux dont l'endommagement évolue relativement peu, et de l'autre côté d'un matériau quasi-dense se cavitant durant la déformation.

VI-1-3-a/ Les échantillons HP

Contrairement aux échantillons CIC, la porosité des échantillons HP recuits reste extrêmement limitée, et donc la cavitation induite par la déformation résulte de deux mécanismes en série : la germination et la croissance des cavités.

Nous allons nous intéresser dans un premier temps aux zones à petits grains où la cavitation est moindre qu'au niveau des gros grains. Le glissement aux joints qui s'y produit est la cause de la déformation macroscopique observée. Evans et al [10] ont montré qu'un tel glissement provoque une concentration de contrainte le long du joint qui, en absence d'accommodation par la plasticité des grains, entraîne la condensation de lacunes au niveau des joints localement en tension. Ce processus de germination provoque alors l'apparition de cavités triangulaires localisées au niveau des nœuds triples là où les concentrations de contrainte sont les plus élevées. Ceci est en parfait accord avec les observations réalisées sur un matériau peu déformé (3,3% de déformation vraie) qui ont révélé la présence à certains nœuds triples de petites cavités triangulaires et non anguleuses.

La croissance des cavités se produit ensuite par diffusion de lacunes et peut aboutir à des cavités de forme allongée et aux extrémités arrondies. Sur les matériaux déformés aux faibles et moyennes contraintes nous n'avons pas observé de telles cavités, sauf dans de très rares cas pour l'échantillon déformé de 55% à 60 MPa. Les contraintes inférieures à 100 MPa ne semblent donc pas être suffisantes pour modifier la forme des cavités de façon significative et donc leur croissance s'effectue de manière équiaxe et donne rarement naissance à des microfissures.

Pour des échantillons déformés de 35 % soit à 150 MPa ou lors d'un essai avec sauts de contrainte compris entre 90 et 150 MPa, il est apparu des cavités allongées dont la taille ne dépasse guère celle d'un joint de grain. Ces cavités témoignent qu'à de telles contraintes, les mécanismes de croissance et de coalescence de cavités jouent un rôle important dans le comportement mécanique du spinelle, et doivent donc être intégrés dans la loi décrivant la déformation plastique. Ceci signifie que les exposants voisins de 2 obtenus à fortes contraintes peuvent être reliés à un mécanisme de déformation ou la contribution de la cavitation commence à être ressentie.

Enfin pour ce type de matériau, la présence de gros grains induit un autre type d'endommagement qui se caractérise par de longues cavités localisées le long des gros grains et qui peuvent conduire à leur décohésion. Etant donné leur taille, il est peu probable que ces grains puissent se déformer par diffusion de matière, seule la mobilité des dislocations doit alors être envisagée comme mécanisme de leur plasticité. Or d'après les travaux réalisés sur les monocristaux de spinelle stœchiométrique [11] les contraintes nécessaires sont de plusieurs centaines de MPa pour obtenir des vitesses de déformation comparables à celles de la déformation macroscopique. Les gros grains se comportent donc comme des inclusions dures dans une matrice à grains fins qui est elle ductile. La concentration de contrainte qui s'y produit à l'interface gros grains/matrice entraîne alors l'apparition de cavités le long des joints.

VI-1-3-b/ Les échantillons CIC

L'élaboration de spinelle par CIC n'a pas abouti à un matériau final parfaitement dense. La porosité pré-existante dans ce type de matériau va jouer un rôle important dans les problèmes de cavitation.

Il faut tout d'abord remarquer qu'à la suite de simples recuits, la taille des pores a nettement augmenté provoquant ainsi la diminution de la densité des échantillons. La croissance de ces pores est causée par les contraintes internes induites par la compaction isostatique à chaud. W.B. Li et al [12] ont montré que les contraintes résiduelles consécutives au CIC sont d'autant plus importantes que la densification est incomplète. Ceci peut expliquer le fait que les échantillons HP préalablement densifiés par pressage uniaxial ne subissent pas de cavitation significative lors de simples recuits.

Après déformation le spinelle CIC présente toujours une cavitation et sa densité plus faible que celle des échantillons simplement recuits témoigne du rôle joué par la déformation. L'évolution de l'endommagement d'une céramique dépend de la germination et de la croissance ou de la décroissance des cavités. Pour ce matériau, la présence d'une porosité pré-existante rend inutile le stade de la germination. Ceci est confirmé par le fait qu'il n'a été observé que très rarement de petites cavités triangulaires aux extrémités arrondies situées au niveau des nœuds triples.

Durant ces essais de fluage cette porosité ne tend pas à disparaître mais au contraire à légèrement augmenter. Ceci montre que la déformation de ce matériau est accompagnée par de la croissance de cavité. Etant données les formes initiales peu arrondies des cavités, celles-ci doivent être le site de concentrations de contraintes assez importantes facilitant ainsi leur croissance.

Enfin, des cavités plus importantes et non triangulaires ont été observées au niveau des jonctions multiples des joints de grains. Cela est dû au fait que dans le matériau CIC les cavités pré-existantes sont beaucoup plus nombreuses que dans les matériaux HP. Il devient alors plus probable de rencontrer dans ce matériau, pour une déformation donnée, deux cavités proches l'une de l'autre telles que leur croissance et leur coalescence conduisent à la formation d'un pore unique plus gros. Le processus de coalescence peut s'expliquer à l'aide du modèle élaboré par Davies et al [13] sur la redistribution de la porosité lors de la déformation par intercalation de grains (figures IV-1 et VI-2).

Durant le stade intermédiaire, il y a coalescence de deux cavités qui forment ainsi une plus grosse porosité se trouvant au niveau de la jonction entre quatre grains. Cette configuration des quatre grains correspond effectivement à celle des grains composant la jonction multiple où se situent les pores plus importants observés dans les échantillons déformés (figure IV-2).

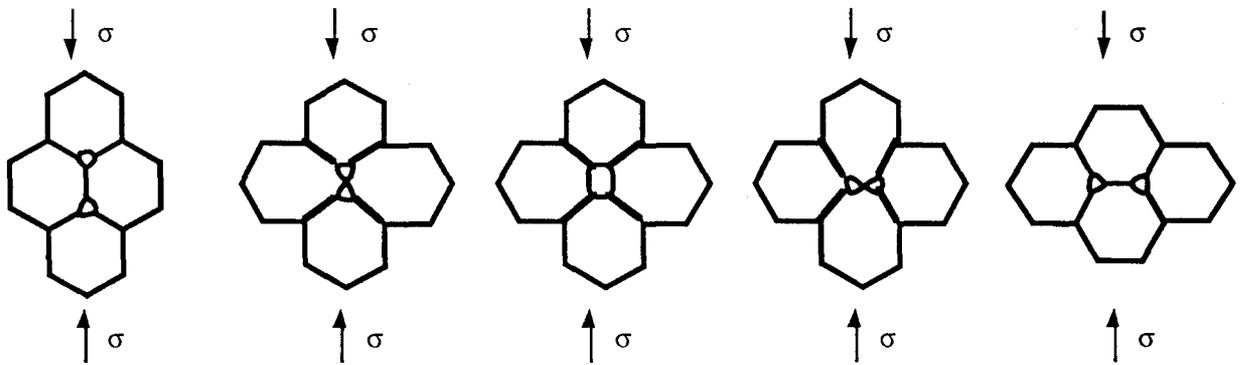


Figure VI-1 ; Les différentes étapes de la redistribution de la porosité lors de l'événement élémentaire de l'intercalation de grains [13] .

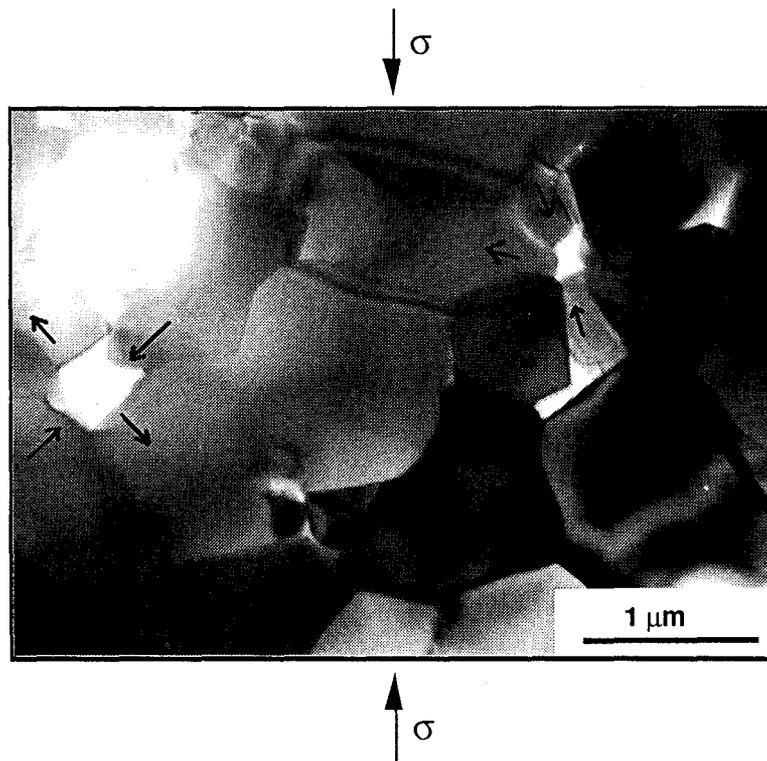


Figure VI-2 : Large cavité au niveau d'un nœud triple apparaissant lors de l'étape intermédiaire de l'intercalation de grains.

Il faut en outre remarquer que de tels pores ont également été observés dans l'échantillon HP déformé de 55 %. Or à ce taux de déformation le nombre de cavités formées par germination au cours de la déformation plastique est sans doute suffisant pour qu'elles puissent être redistribuées suivant le même modèle que celui décrit précédemment.

VI-2/ LOI DE FLUAGE

Le mécanisme retenu pour expliquer la plasticité du spinelle est l'intercalation de grains par glissement aux joints. En effet, les observations microstructurales ont montré que la déformation plastique ne s'accompagne pas d'une modification de la forme des grains.

Comme le montrent Ashby et R.A. Verrall [2] ce processus de déformation nécessite, pour conserver la cohésion intergranulaire, une accommodation plastique des grains. Les mécanismes gouvernant cette accommodation peuvent alors être discutés à partir de la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte, à la taille de grain, et à la température.

VI-2-1/ Sensibilité à la contrainte et à la taille de grain

L'exposant de contrainte déterminé pour une température donnée n'est pas constant. Pour les échantillons HP comme pour ceux CIC, il évolue avec la contrainte, passant d'une valeur 2 aux contraintes faibles (< 30 MPa) à une valeur de l'ordre de 1,5 aux contraintes moyennes (\approx 60 MPa).

VI-2-1-a/ Accommodation du glissement par diffusion

Panda et al [14] ont étudié la déformation superplastique du spinelle non stœchiométrique $\text{MgO-2Al}_2\text{O}_3$ à grains fins. Ils obtiennent une sensibilité à la contrainte du même ordre de grandeur que celle obtenue dans cette étude. La faible dépendance de la vitesse de déformation avec la taille de grain leur permet de conclure à un mécanisme de déformation gouverné par la mobilité des dislocations.

Par ailleurs, selon les résultats dus à R. Duclos et al [15], la vitesse de fluage escomptée pour la montée des dislocations à 1450 °C, sous une contrainte de 60 MPa, pour une densité de dislocations mobiles $\rho_m = 10^{12} \text{ m}^{-2}$ (correspondant grossièrement à une dislocation par grain fin, ce qui est plus important que les observations) est de $5 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ce qui est plus faible que la vitesse expérimentale que nous obtenons $2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

Pour notre part, la forte sensibilité de la vitesse de déformation à la taille de grain (l'exposant de taille de grain est compris entre 2,7 et 3,3) est incompatible avec la mobilité des dislocations, d'autant que les grains fins en sont dénués aussi bien avant qu'après déformation. Dans ces conditions, nous pouvons dire que la déformation se produit essentiellement par glissement aux joints de grains accommodé par la seule diffusion de matière entre les joints.

VI-2-1-b/ Différents mécanismes de diffusion opérant lors du fluage

Pour discuter de l'influence de la contrainte, il a été nécessaire de corriger les vitesses de fluage afin de tenir compte de l'évolution de la microstructure durant les essais expérimentaux. Pour ce faire, nous avons tout d'abord extrapolé linéairement, lors d'un essai monotone, la vitesse de déformation sur la courbe $\ln(\dot{\epsilon}) = f(\epsilon)$. Nous avons ainsi obtenu une vitesse de déformation à l'origine ($\epsilon = 0$) correspondant à la microstructure initiale. A l'aide des exposants de contrainte isostructuraux, nous avons ensuite calculé de proche en proche la vitesse de fluage quasi-stationnaire pour chaque contrainte de la manière suivante :

$$\dot{\epsilon}_2 = \dot{\epsilon}_1 \left(\frac{\sigma_2}{\sigma_1} \right)^{n_{1-2}} \quad (1)$$

où n_{1-2} est la valeur de l'exposant de contrainte correspondant au saut de contrainte entre σ_1 et σ_2 . Dans la mesure où la reproductibilité des essais est relativement bonne et en prenant le soin de toujours utiliser une même contrainte dans deux séries différentes de sauts de contrainte, on obtient ainsi la variation de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte (figure VI-3). L'évolution de n avec la contrainte ainsi que l'allure similaire des 2 courbes pour les échantillons HP et CIC sont ainsi nettement mises en évidence.

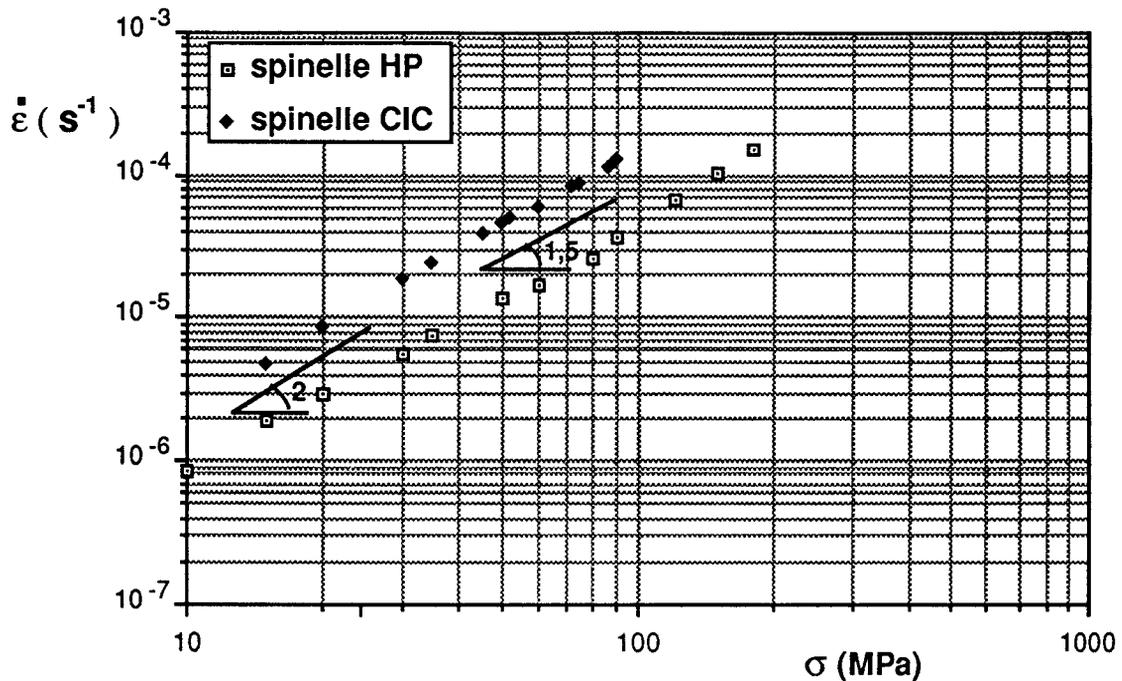


Figure VI-3 : Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte.

Une des explications envisageables d'un exposant n élevé à basse contrainte est l'existence d'une contrainte seuil. R. Lappalainen et al [16] trouvent lors de la déformation d'un spinelle stœchiométrique à grains nanométriques une contrainte seuil décroissant de 190 à 40 MPa selon les températures croissantes des essais de 1100 à 1280 °C. Ils pensent qu'elle résulte d'un potentiel électrochimique qui contrebalance en partie le potentiel chimique $\sigma_n \Omega$ induit par la contrainte. L'origine de ce potentiel électrochimique se trouve dans la non stœchiométrie observée par Chiang et W.D. Kingery [17] au niveau des joints de grains, celle-ci pouvant créer une région de charges d'espace proche des joints.

Il ne semble pas dans notre cas que l'on puisse avancer une telle hypothèse. En effet, l'existence d'une contrainte seuil implique qu'aux contraintes suffisamment fortes, elle devienne négligeable vis à vis de la sensibilité de la vitesse de déformation à la contrainte. D'après nos résultats, cette contrainte seuil ne pourrait qu'être inférieure à 10 MPa (valeur de contrainte pour laquelle le spinelle flue à une vitesse non nulle). Dès 60 MPa son effet devrait donc devenir négligeable. Or à cette contrainte il semble que

l'exposant de contrainte se rapproche de l'unité et donc que le fluage devienne newtonien. La loi de fluage envisagée serait donc du type :

$$\dot{\epsilon} = A(\sigma - \sigma_0) \quad (2)$$

Si l'on trace sur un graphe en échelles linéaires $\dot{\epsilon}=f(\sigma)$, on doit obtenir une droite coupant l'axe des abscisses en σ_0 . La figure VI-4 montre que la vitesse ne semble pas suivre une telle loi. On est donc forcé d'admettre l'existence de plusieurs domaines de contrainte correspondant à des valeurs distinctes des paramètres thermomécaniques de la déformation.

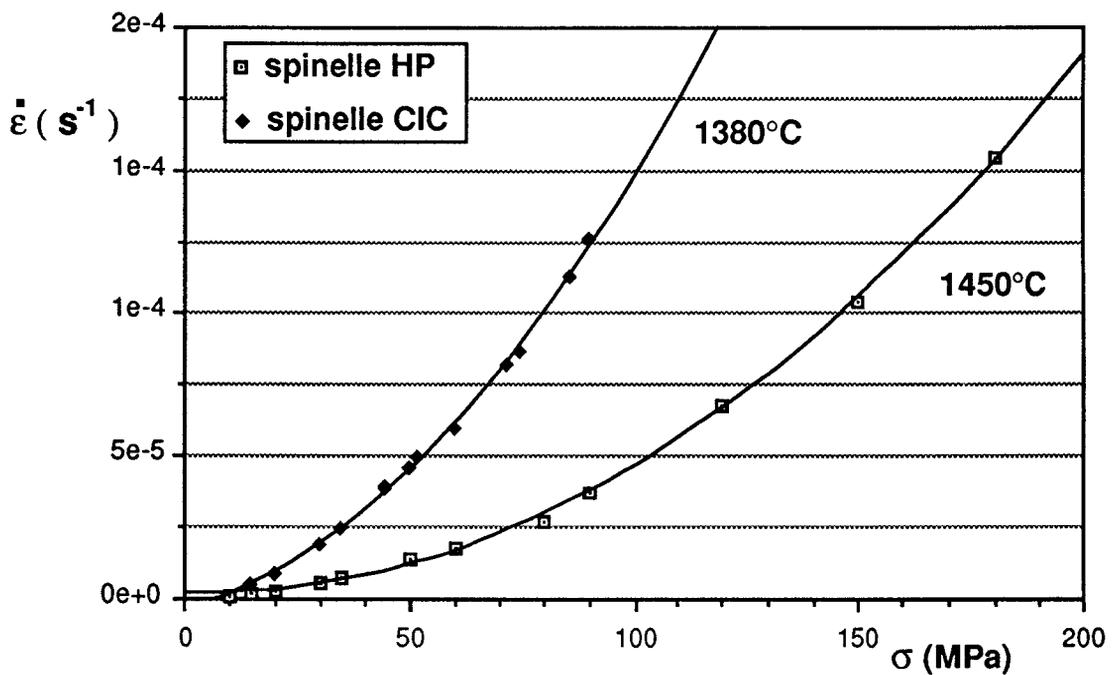


Figure VI-4 : Evolution de la vitesse montrant l'absence de contrainte seuil.

Aux contraintes inférieures à 100 MPa, pour comprendre la transition de n proche de l'unité à n proche de 2, au fur et à mesure que la contrainte décroît, le concept de fluage diffusion contrôlé par une réaction d'interface doit être invoqué.

En effet, les courbes de la figure VI-3 montrent que des deux mécanismes opérant ($n \rightarrow 1$ et $n \rightarrow 2$) c'est le plus lent qui est toujours observé. Cela signifie

qu'ils agissent de façon séquentielle, c'est à dire que les deux sont nécessaires pour que la diffusion se produise.

Dans les céramiques à grains fins, les mécanismes de limitation de fluage-diffusion par des réactions d'interface sont de plus en plus fréquemment mis en avant [18,19,20]. Ces limitations apparaissent quand les cinétiques de transport de masse dépendent non seulement des diffusivités lacunaires mais aussi des mécanismes interfaciaux liés à la production et à l'annihilation des lacunes au niveau des joints de grains. En effet, la production de lacunes précède le transport de matière, donc si elle est insuffisante, c'est sa cinétique qui va contrôler la diffusion et réciproquement.

Afin de vérifier cette analyse, nous avons calculé l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte lorsque les deux mécanismes opèrent en série. Si $\dot{\epsilon}_i$ est la vitesse associée à la réaction d'interface, elle s'écrit sous la forme $\dot{\epsilon}_i = A\sigma^2$, et si $\dot{\epsilon}_j$ est la vitesse associée au transport de matière elle s'écrit sous la forme $\dot{\epsilon}_j = B\sigma$.

La vitesse de fluage diffusion globale du matériau est alors $\dot{\epsilon}_d = \frac{\dot{\epsilon}_i * \dot{\epsilon}_j}{\dot{\epsilon}_i + \dot{\epsilon}_j}$

soit :

$$\dot{\epsilon}_d = \frac{AB\sigma^2}{A\sigma + B} \quad (4)$$

Les constantes A et B ont été calculées par ajustement sur les points extrêmes de chaque domaine. Leurs valeurs sont données dans le tableau VI-1 pour chacun des matériaux étudiés.

Les courbes de la figure VI-5 qui représentent les variations des vitesses résultantes calculées en fonction de la contrainte rendent compte du bon accord avec les résultats expérimentaux pour les matériaux HP et CIC.

	Echantillon HP déformé à 1450°C	Echantillon CIC déformé à 1380 °C
A en $\text{MPa}^{-2} \text{s}^{-1}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	$2,61 \cdot 10^{-8}$
B en $\text{MPa}^{-1} \text{s}^{-1}$	$5,5 \cdot 10^{-7}$	$2,77 \cdot 10^{-6}$

Tableau VI-1 : Détermination des valeurs des paramètres décrivant les deux mécanismes de déformation opérant pour les faibles et intermédiaires contraintes.

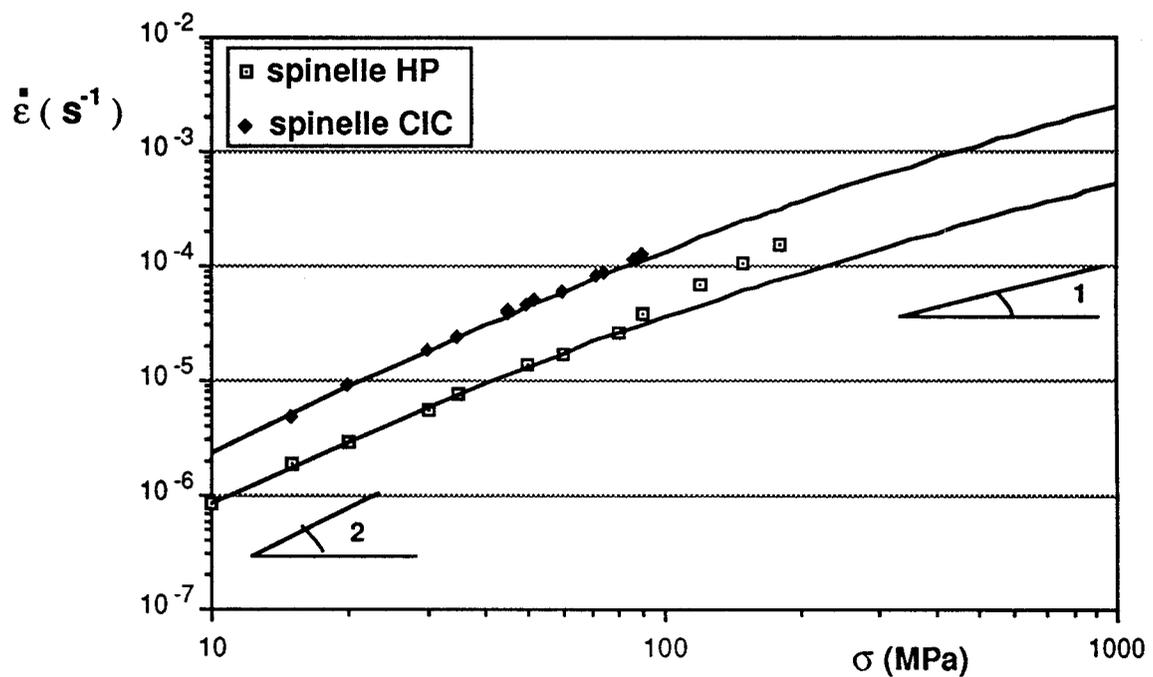


Figure VI-5 : Courbes calculées de l'évolution de la vitesse de fluage en fonction de la contrainte et points expérimentaux.

Cependant pour l'échantillon HP, les vitesses de fluage obtenues expérimentalement s'écartent aux fortes contraintes de celles ainsi calculées. Aux contraintes supérieures à 100 MPa l'influence de la cavitation se fait en effet

nettement sentir. Le mécanisme de fluage cavitationnel dans les céramiques ne contenant pas de phase amorphe intergranulaire peut conduire à des exposant de contraintes $n > 2$ [21] .

Les mécanismes de fluage diffusion et de fluage cavitationnel interviennent simultanément de manière indépendante, c'est à dire qu'ils agissent en parallèle, et la vitesse de fluage globale résulte dans ce cas de l'expression :

$$\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_d + \dot{\epsilon}_c \quad (3)$$

Les mécanismes étant additifs, c'est le plus rapide qui impose sa cinétique. La contribution du fluage cavitationnel, dont la dépendance en contrainte est plus grande que celle du fluage diffusion, augmente avec la contrainte et fait croître l'exposant de contrainte vers des valeurs supérieures à l'unité voire supérieures à 2.

Aux fortes contraintes, des cavités de formes relativement allongées et aux extrémités arrondies ont été observées pour ce type de matériau. Cette cavitation a donc pour effet d'augmenter la sensibilité de spinelle à la contrainte C'est sans doute la raison pour laquelle il est impossible d'atteindre un fluage purement diffusionnel aux contraintes élevées.

VI-2-1-c/ Influence significative de la diffusion le long des joints de grain

Les résultats de T. Sone et al [22] soutiennent la possibilité d'un mécanisme de réaction d'interface contrôlant à basse contrainte la déformation superplastique à 1400 °C du spinelle stœchiométrique à grains fins ($d=0,5 \mu\text{m}$). A partir de l'étude de deux tailles de grain différents ($d_1=0,3 \mu\text{m}$ et $d_2 = 40 \mu\text{m}$) ils obtiennent un exposant de taille de grain de valeur $p=1$. Cependant, les exposants de contrainte pour les tailles d_1 et d_2 valent respectivement $n_1=2,5$ et $n_2=4$, ce qui semble indiquer dans leurs essais une contribution des dislocations ($p=0$) au fluage dans le cas des plus gros grains.

Dans notre étude la dépendance de la vitesse de déformation vis à vis de la taille de grain n'a été déterminée que pour la contrainte de 60 MPa. Cela correspond d'après nos résultats à un mécanisme de déformation intermédiaire et ne permet pas de tester les prédictions des modèles de réaction d'interface.

Les modèles de mécanismes diffusionnels ont été décrits dans le chapitre I et sont proportionnels soit à d^{-2} si la diffusion s'effectue en volume du grain soit à d^{-3} si elle s'effectue le long des joints de grains. Les mécanismes de réaction d'interface correspondent aux situations où les joints de grain ne peuvent plus être considérés comme des sources et des puits parfaits de lacunes. Les modèles élaborés pour expliquer ces mécanismes font appel aux dislocations de joints de grains comme sources et puits de défauts ponctuels et aboutissent à une dépendance de la vitesse de déformation soit en d^{-1} [23] soit en d^{-2} [24,25] .

Dans notre cas l'exposant de taille de grain est proche de 3 ce qui indique que la diffusion aux joints de grains fournit une contribution significative au mécanisme de fluage diffusionnel mixte qui est observé.

VI-2-1-d/ Influence possible des gros grains sur la vitesse de fluage des échantillons HP

Enfin, même si les deux types de spinelle présentent un comportement similaire en fluage, avec une transition entre différents mécanismes, il n'en reste pas moins que les échantillons HP se déforment moins vite que les échantillons CIC. En effet, les vitesses reportées figure VI-4 concernent la température de 1450 °C pour les échantillons HP et 1380 °C pour ceux CIC qui pourtant se déforment plus vite.

Cette différence peut s'expliquer à l'aide de considérations mécaniques simples. D'après les travaux effectués sur les monocristaux de spinelle stœchiométrique on peut estimer la contrainte nécessaire pour déformer les gros grains par la montée de dislocations. A la vitesse de déformation de $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ correspondant pour les échantillons HP à une contrainte appliquée de 60 MPa, elle vaudrait 350 MPa [16] . Cette contrainte très élevée, associée au fait qu'une cavitation importante prend naissance aux interfaces gros grains/matrice à grains fins, indique que les gros grains constituent une "seconde phase" dans laquelle le transport de matière est le plus lent et qui peut donc être considérée comme une phase dure au sein d'une matrice ductile.

Si l'on considère que les gros grains constituent une phase "rigide" on peut alors tenter d'expliquer l'interaction mécanique entre les gros grains et la matrice ductile à partir du modèle rhéologique de I. Chen et C.K. Yoon [26,27] Ces

auteurs font dans ce cas l'analogie avec l'écoulement d'un fluide newtonien contenant une suspension diluée de particules dures et sphériques. Ils déterminent ainsi la contrainte efficace, c'est à dire dans notre cas celle qui s'applique en moyenne sur les grains fins, sous la forme :

$$\frac{1-kV}{1-V} \sigma_{\text{appl}} \quad (5)$$

où k est un facteur de concentration de contrainte au niveau des inclusions rigides sphériques et est égal à $3/2+1/n$, soit 2,5 dans le cas du transport de matière par diffusion et 2 dans le cas des mécanismes de réaction d'interface. Les calculs effectués à l'aide de cette théorie ne donnent pas entière satisfaction car les vitesses ainsi calculées sont, compte tenu des énergies d'activation déterminées à 60 MPa, environ 6 fois plus faibles que celles escomptées. Cet écart peut provenir du fait que les deux matériaux ont été déformés sur deux machines de fluage distinctes (nous pensons notamment à un écart de température).

VI-2-2/ Sensibilité à la température

Il reste à comprendre maintenant pourquoi l'énergie d'activation varie avec la contrainte d'une part et avec le type de matériau d'autre part. Les deux variations ayant d'ailleurs probablement la même origine.

Les énergies d'activation ont été déterminées pour des valeurs intermédiaires de la contrainte. Il y a donc peu de chance que les valeurs obtenues soient celle d'un mécanisme élémentaire contrôlant le fluage mais plutôt des valeurs intermédiaires entre l'énergie d'activation propre à l'étape de réaction d'interface et celle propre à l'étape de transport de matière.

Dans ces conditions, les résultats obtenus montrent une augmentation de l'énergie d'activation lorsque la contrainte diminue. Cette tendance indique donc que cette dernière est plus élevée pour le mécanisme de réaction d'interface que pour celui de transport de matière. En effet, des études réalisées sur des polycristaux de spinelle stœchiométrique et qui ont mis en évidence un mécanisme de réaction d'interface ont permis de déterminer des énergies

d'activation particulièrement élevées. Tout d'abord T. Sone et al [23] obtiennent des énergies allant de 1000 à 628 kJ/mol pour des contraintes variant de 30 à 80 MPa, en déformant des polycristaux de taille de grain 0,5 μm . Ensuite R. Lappalainen et al [16] trouvent une énergie d'activation de 820 kJ/mol avec des échantillons de taille de grain extrêmement fine de 0,09 μm . Ces derniers observent que des énergies d'activation aussi élevées ne peuvent rendre compte simplement des énergies d'activation de la diffusivité des divers défauts ioniques dans le spinelle. Ils suggèrent que dans le régime de réaction d'interface la concentration des défauts ioniques au voisinage des joints de grains doit être très différente de celle en volume de grains. Les deux concentrations sont liées entre elles par une enthalpie supplémentaire qui s'ajoute à l'énergie nécessaire à la migration. Cette explication s'inscrit dans le cadre de la non stœchiométrie des joints de grain et de la présence d'une charge d'espace.

R. Baddi [28] a proposé dans le cas de la zircone un autre mécanisme d'interface qui peut s'appliquer au spinelle. En effet, le fait de supposer dans le spinelle que les joints de grain se comportent comme des sources et des puits parfaits de lacunes revient à admettre que ceux-ci présentent un nombre infini de sites surfaciques d'égale énergie pour les espèces différents. Lorsque les joints de grains ne sont plus des sources ou des puits parfaits de lacunes, le manque de sites convenables pour l'absorption ou l'émission des défauts chargés nécessite une enthalpie supplémentaire pour leur création. L'émission ou l'absorption d'un défaut peut alors s'accompagner d'une augmentation d'aire de joint de grains de l'ordre de $2\Omega^{2/3}$ correspondant à une énergie surfacique $2\gamma_j\Omega^{2/3}$ de l'ordre de 200kJ/mol, en prenant comme énergie de joint de grains $\gamma_j=1\text{J/m}^2$ et comme volume molaire pour le spinelle équimolaire $\Omega=0,066\text{nm}^3$.

Dans les mécanismes contrôlés par la diffusion elle-même, la valeur de l'énergie d'activation est celle de l'énergie de diffusion de l'élément dont la cinétique de transport est la plus lente. Dans le cas du spinelle on s'attend à ce que se soit l'oxygène qui en contrôle la cinétique de diffusion. En effet, la structure spinelle est telle que les ions métalliques occupent des sites interstitiels. Leur mobilité doit donc être vraisemblablement plus aisée que l'oxygène. L'énergie d'activation de la diffusion de l'oxygène est comprise entre 415 et 570 kJ/mol [29,30,31] pour le monocristal et a été déterminée par Bratton [32] à 490 kJ/mol pour la diffusion en volume lors du stade final du

frittage. Les valeurs de 537 kJ/mol obtenues pour les échantillons HP à 100 MPa et 507 kJ/mol pour les échantillons CIC à 60 MPa semblent donc indiquer que c'est le transport des ions oxygène qui doit être le phénomène déterminant la cinétique de diffusion et donc d'accommodation du glissement au joint.

Enfin, la différence d'énergie d'activation entre les deux types d'échantillons à la contrainte de 60 MPa peut aisément s'expliquer en considérant la microstructure des échantillons HP. En effet, la faible ductilité des gros grains implique, comme nous l'avons dit plus haut, que la contrainte appliquée à l'échantillon ne se répartit pas de manière équitable entre ces derniers et la matrice à grains fins. La contrainte appliquée réellement sur les petits grains n'est pas 60 MPa mais une valeur nettement inférieure. Or il a été démontré que la déformation est produite par les petits grains, le mécanisme qui gouverne la déformation des échantillons HP est donc plus proche du mécanisme de réaction d'interface que dans le cas des échantillons CIC. Ceci s'ajoutant aux écarts induit par l'expérimentation (poudre de départ différente et bâti de fluage différent) explique une telle différence.

VI-3/ CONCLUSION

En conclusion, le fluage du spinelle stœchiométrique à grains fins résulte de la combinaison de plusieurs mécanismes élémentaires qui sont plus ou moins prépondérants selon le domaine de contrainte étudié.

A basse contrainte, la déformation est contrôlée par les réactions d'interface du fait que les joints de grains ne sont pas nécessairement des sources et des puits parfaits de défauts ponctuels. Leur création nécessite alors certainement une enthalpie d'activation supplémentaire qui peut expliquer les fortes énergies d'activation mesurées par plusieurs équipes dans ce domaine.

A moyenne contrainte, on s'écarte du régime de réaction d'interface et la déformation tend à être contrôlée par la migration des défauts avec une vitesse de fluage dont l'expression se rapproche de celle typique des écoulements newtoniens, avec une énergie d'activation conforme à celle habituellement rencontrée dans les mécanismes diffusifs conventionnels du spinelle.

A haute contrainte, un troisième mécanisme entre en concurrence avec les précédents. Il n'a pratiquement été observé que pour les échantillons HP et concerne le fluage cavitationnel qui peut alors devenir un obstacle à l'obtention de déformation superplastique.

Bibliographie

- 1 C. Carry et A. Mocellin, Proc. Br. Ceram. Soc. **33** (1983) 101.
- 2 M.F. Ashby et R.A. Verrall, Acta Metall. **21** (1973) 149.
- 3 M. Hiller, Acta Metall. **13** (1965) 227.
- 4 D.S. Wilkinson et C.H. Caceres, Acta metall. **32** vol 9 (1984) 1335.
- 5 C.H.Caceres et D.S. Wilkinson, J. Mater. Sci. Lett. **3** (1984) 395.
- 6 R. Lappalainen et R. Raj, Acta metall. mater. **39** (1991) 3125.
- 7 I.W. Chen et L.A. Xue, J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990) 2585.
- 8 Y. Yoskizawa et T. Sakuma, Mater. Sci. Eng. **A149** (1991) 59.
- 9 J. Besson et M. Abouaf, Acta metall. mater. **39** (1991) 2225.
- 10 A.G. Evans, J.P. Rice et J.P. Hirth, J. Am. Ceram. Soc. **63** (1980) 368.
- 11 R. Duclos, N. Doukhan et B. Escaig, Acta. Metall., **30** (1982) 1381.
- 12 W.B. Li, K.E. Easterling et M.F. Ashby, Metall. Trans.A, **22A** (1991) 1071.
- 13 T.E. Chung et T.J. Davies, J. Nucl. Mater. **79** (1979) 143.
- 14 P.C.Panda, R.Raj et P.E.D. Morgan, J. Amer. Ceram. Soc. **68** (1985) 522.
- 15 R.Duclos, Thèse d'état, Université de Lille 1 (1980).
- 16 R. Lappalainen, A. Pannikkat et R. Raj, Acta. Metall. Mater., **41** (1993) 1229.
- 17 Y. Chiang et W.D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc., **72** (1989) 271.
- 18 P.B. Kadam, G.S. Murty, G.S. Upadhyaya et M. L. Vaidya, J. Mater. Sci. **18** (1983) 140.
- 19 F. Wakai et T. Nagano, J. Mater. Sci. **26** (1991) 241.
- 20 J. Wang et R.Raj, Acta. Metall. Mater., **39** (1991) 2909.

-
- 21 A.G. Evans et A. Rana, *Acta. Metall.*, **28** (1980) 129.
- 22 T. Sone, H. Akagi et Y. Takada, Communication au 94ème colloque de l'American Ceramic Society, Minneapolis (1992).
- 23 E. Artz, M.F. Ashby et R.A. Verrall, *Acta. Metall.*, **31** (1983) 1977.
- 24 B. Burton, *Mater. Sci. Eng* **10** (1972) 7
- 25 B.P. Kashyap et A.K. Mukherjee, dans *Superplasticité*, conférence internationale de Grenoble-France 1985, édité par B. Baudelet et M. Suéry.
- 26 I. Chen, dans *Superplasticité*, conférence internationale de Grenoble-France 1985, édité par B. Baudelet et M. Suéry.
- 27 C.K. Yoon et I. Chen, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 1555.
- 28 R. Baddi, Thèse d'état sciences physiques de l'université d'Oujda (Maroc) (1993).
- 29 K. Ando and Y. Oishi, *J. Chem. Phys.* **61**, 625 (1974). Ando and Y. oishi, *Yogyo-Kyokai-Shi* **83**, (1975) 51.
- 30 .Ando and Y. oishi, *Yogyo-Kyokai-Shi* **83**, 51 (1975) 51.
- 31 K. P. R. Reddy and A. R. Cooper, *J. Am. Ceram. Soc.* **64**, 368 (1981).
- 32 R. J. Bratton, *J. Am. Ceram. Soc.* **54**, 141 (1971).

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était de définir les conditions de la superplasticité du spinelle afin d'envisager la réalisation de pièces par formage superplastique. Pour ce faire nous nous sommes appliqués à bien comprendre les mécanismes mis en œuvre lors de la déformation plastique de ce matériau. Nous avons donc mené en parallèle une étude structurale et thermomécanique de deux types de spinelles $MgAl_2O_4$ polycristallin appelés respectivement spinelle HP et spinelle CIC. Ils ont tous deux été obtenus à partir d'une poudre stœchiométrique de spinelle mais suivant deux modes d'élaboration différents.

Le premier consiste en un pressage uniaxial à chaud suivi d'une compaction isostatique à chaud. La microstructure du spinelle HP est alors parfaitement dense et constituée de gros grains d'environ $10\ \mu m$ de diamètre noyés dans une matrice à grains submicroniques. Les échantillons ainsi réalisés ont montré une bonne aptitude à être déformés superplastiquement. Cependant la présence des gros grains a un effet négatif sur le comportement mécanique du matériau. En effet, la concentration de contrainte qui s'y produit a deux conséquences. Premièrement, elle conduit à l'apparition de larges cavités à l'interface gros grains/grains fins. Deuxièmement, elle modifie la répartition de contrainte dans le matériau diminuant ainsi la contrainte utile qui s'applique sur les grains fins et donc réduit la vitesse de fluage.

Le second processus d'élaboration consiste en une compaction isostatique à chaud de la poudre de spinelle, il permet d'obtenir un matériau quasi-dense dont la microstructure est fine et homogène. Elle est constituée de grains submicroniques et semble donc mieux adaptée à l'obtention de déformations superplastiques. En effet, des déformations importantes ont été obtenues pour des températures et des contraintes relativement basses et à des vitesses d'intérêt technologique.

Notre étude a mis en évidence que ces deux types de spinelle ont un même comportement en fluage. Ceci n'est pas étonnant puisque la déformation des échantillons HP résulte uniquement de la déformation de la matrice à grains fins dont la microstructure est comparable à celle des échantillons CIC.

La déformation par intercalation aux joints de grains accommodée par la diffusion a pu être démontrée grâce aux observations microstructurales effectuées sur les échantillons déformés. Leurs grains conservent, en effet, une

forme équiaxe et sont dénués de dislocations. Ce mode de déformation est caractéristique de la déformation superplastique des céramiques à grains fins.

De plus, les évolutions de l'exposant de contrainte d'une part, et de l'énergie d'activation d'autre part, ont mis en évidence que les mécanismes contrôlant la diffusion sont différents à basses et à fortes contraintes.

A faible contrainte un exposant de contrainte de 2 et une énergie d'activation élevée témoignent, en effet, que les joints de grains ne se comportent pas comme des sources et des puits parfaits de lacunes, et donc que les réactions d'interface sont les mécanismes qui gouvernent la vitesse de diffusion.

A contrainte plus élevée, l'exposant et l'énergie d'activation diminuent, ils se rapprochent respectivement de l'unité et de l'énergie d'auto-diffusion de l'oxygène. Les mécanismes de transports de matière contrôlent alors l'accommodation du glissement aux joints de grains. De plus, la dépendance en $1/d^3$ de la vitesse de fluage indique que la diffusion s'effectue sans doute aux joints.

Cependant, la déformation du spinelle s'accompagne toujours d'une cavitation qui reste le plus souvent confinée au niveau des nœuds triples. Leur croissance devient même aux fortes contraintes un des mécanismes prépondérants de la déformation du spinelle.

Ces cavités ont aussi pour conséquence de gêner la transmission des rayonnements électromagnétiques. Nous avons donc réalisé des essais de post-densification après déformation. Ces essais ont été concluants puisqu'ils ont permis d'améliorer sensiblement la densité. Un des échantillons est même redevenu partiellement transparent .

L'autre évolution structurale qui accompagne la déformation plastique du spinelle est la croissance granulaire. Elle a pour conséquence de ralentir la vitesse de déformation mais ne semble pas dommageable vis à vis du comportement superplastique du spinelle. L'explication que nous donnons à cette évolution montre que les mécanismes qui la gouvernent sont étroitement liés à ceux mis en jeu dans la déformation. Il est cependant nécessaire

d'effectuer d'autres expériences afin de pouvoir infirmer ou confirmer nos hypothèses lors d'une étude ultérieure.

La superplasticité structurale du spinelle aux contraintes inférieures à 100 MPa a donc été démontrée lors de ce travail. Il semble qu'alors les réactions d'interface jouent un rôle important vis à vis de l'accommodation par diffusion du glissement aux joints de grains. Leur connaissance nécessitera sans doute dans l'avenir de bien comprendre l'influence de la non stœchiométrie des joints de grains sur les mécanismes de création et d'annihilation de lacunes.

Pour finir, notre étude a montré que malgré la microstructure "quasi-idéale" des échantillons CIC, leur déformation s'accompagne d'une cavitation nuisible aux qualités optiques du spinelle. Dans l'avenir il semble donc qu'il ne soit pas nécessaire d'élaborer un spinelle parfaitement dense puisqu'une post-densification ultérieure à la déformation s'avère indispensable.

ANNEXE 1

MODELE DE CROISSANCE DYNAMIQUE

Lorsqu'on élève la température d'un polycristal sa taille de grain moyenne augmente. Au fur et à mesure de cet accroissement de taille moyenne, il est clair que certains grains se rétrécissent et finissent par disparaître. L'énergie interfaciale d'un joint étant notée γ_j , le moteur de la croissance de grain trouve son origine dans la diminution de la surface totale des joints ΔA_j qui entraîne une réduction de l'énergie totale du système $\gamma_j \Delta A_j$.

Une approche de la croissance de grain consiste à définir une mobilité du joint de grain B_j telle que la vitesse du joint v soit proportionnelle à la force motrice par mole F_j :

$$v = B_j F_j \quad (1)$$

En tant que mécanisme diffusionnel, la croissance de grain est donc régie par la différence de potentiel chimique constituant la force thermodynamique qui force les lacunes à migrer dans le sens des potentiels décroissants.

A l'équilibre thermique, le potentiel chimique des lacunes au niveau d'un joint de grain plan libre de toute contrainte est nul car il correspond au minimum de l'enthalpie libre de Gibbs du polycristal. Le potentiel chimique des lacunes à la surface d'un joint peut être différent de zéro pour deux situations particulières correspondant à un joint de grain courbe ou à un joint de grain sous contrainte.

Dans le cas d'un joint de grain courbe le potentiel chimique des lacunes à l'origine de la force motrice est proportionnel à la courbure du joint (d^{-1}):

$$\mu_j = \frac{2\gamma_j \Omega}{d} = F_j^{(1)} \Omega^{1/3} \quad (2)$$

Dans le cas d'un joint de grain sous contrainte, le potentiel chimique des lacunes est cette fois proportionnel à la contrainte normale au joint :

$$\mu_j = \sigma_n \Omega = F_j^{(2)} \Omega^{1/3} \quad (3)$$

Dans les expression ci-dessus Ω représente le volume atomique de la céramique polycristalline.

En l'absence de contrainte appliquée, la vitesse de migration du joint v et de ce fait la vitesse de croissance de grain peuvent s'écrire :

$$v = \dot{d} = \left(\frac{B_j}{\Omega^{1/3}} \right) \frac{2\gamma_j \Omega}{d} \quad (4)$$

Pour un mécanisme de migration de joint par saut de lacunes Kingery et al [1] ont donné une expression de la mobilité du joint de grain qui tient compte du nombre d'atomes mis en jeu dans le processus du fait de la surface S du joint de grain et de son épaisseur δ_j : $n = \left(\frac{S\delta_j}{\Omega} \right)$

Dans ces conditions la vitesse de croissance de grain s'exprime finalement par :

$$\dot{d} = \frac{D_j}{kT} \left(\frac{\Omega}{S\delta} \right) \frac{1}{\Omega^{1/3}} \times \frac{2\gamma_j \Omega}{d} \quad (5)$$

Cette loi de croissance statique est habituellement écrite sous la forme $\dot{d} = \frac{k(T)}{d}$ et son intégration donne la loi de croissance normale [2]

$$d^2 - d_0^2 = 2k(T)t \quad (6)$$

où d_0 est la taille de grain initiale à l'instant $t=0$,

$k(T) = k_0 \exp\left(\frac{-Q_j}{kT}\right)$ avec Q_j l'énergie d'activation de croissance de grain qui correspond à celle de la diffusion au joint.

D'autres relations ont été proposées pour la cinétique de croissance statique de grain. Elles peuvent se mettre sous la forme générale [3] :

$$\dot{d} = \frac{k'(T)}{d^{m-1}} \quad (7)$$

Dans de nombreux matériaux, la déformation superplastique s'accompagne d'une croissance de grain dynamique induite par la déformation. En effet, dans ces matériaux à grains fins, déformation et croissance granulaire procèdent par des mécanismes similaires, c'est à dire mouvements atomiques liés à la diffusion.

La superplasticité n'est pas un écoulement plastique uniforme. Elle se produit à travers des événements d'intercalation de grains discrets distribués dans le temps et dans l'espace. Dans cette écoulement quasi-uniforme, on peut admettre que les sources et les puits de matière pour le transport par diffusion ne sont pas restreints au même grain comme dans le cas d'un fluage classique de type Nabarro-Herring ou Coble [4,5]. En permettant un transport de matière par diffusion des petits grains vers les plus gros, on peut alors corrélérer la croissance de grain dynamique aux événements d'intercalation de grains qui sont déclenchés par la dissolution d'un petit grain obstruant le glissement aux joints de grain.

R. Lappalainen et R. Raj [6] ont montré récemment que la croissance de grain dynamique pouvait contribuer elle-même à la déformation superplastique en proposant une loi de fluage contrôlée par la diffusion aux joints de grains :

$$\dot{\epsilon} = Z \frac{\sigma \Omega}{kT} \left(\frac{1}{t_g} + \frac{14\pi\delta D_j}{d^3} \right) \quad (8)$$

où le facteur Z peut prendre la valeur 7 comme dans le cas du modèle de Ashby-Verrall [7],

le temps t_g représente le temps de croissance de grain qui est nécessaire à la croissance d'un volume égale à celui d'un grain.

Cette équation suggère un lien direct entre la déformation superplastique et la croissance de grain. C'est le cas si le terme t_g demeure proportionnel au

terme $\frac{d^3}{14\pi\delta_j D_j}$ à température constante, ce qui est probable puisque le volume d'un grain est proportionnel à d^3 .

En partant de l'idée de R. Lappalainen et R. Raj [6] on peut considérer que la croissance de grain dynamique se produit au cours de l'écoulement superplastique par le biais de la différence de potentiel entre les interfaces où les petits grains vont se dissoudre et celles où les gros grains vont croître.

Cette fois la vitesse de croissance de grain peut s'écrire :

$$\dot{d} = \frac{D_j}{kT} \left(\frac{\Omega^{2/3}}{S\delta} \right) \sigma_n \Omega \quad (9)$$

Dans le modèle de Ashby et Verrall [7], la surface S du joint de grains est une fraction de la surface totale du grain $S=2d^2$. On a donc :

$$\dot{d} = \frac{D_j}{kT} \left(\frac{\Omega^{2/3}}{2d^2\delta} \right) \sigma_n \Omega = \frac{D_j \sigma_n \Omega}{kT d^2} \left(\frac{\Omega^{2/3}}{2\delta} \right) \quad (10)$$

En rapprochant cette expression de la croissance de grain dynamique à celle de l'équation de fluage il est clair que l'on peut écrire :

$$\dot{d} \propto B \dot{\epsilon} d \quad (11)$$

Cette relation linéaire entre la vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ et la vitesse de croissance de grain dynamique réduite \dot{d}/d est conforme à celle établie par D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres [8] en se basant sur un modèle géométrique d'accommodation, par migration des joints de grains, des incompatibilités produites aux nœuds triples par glissement intergranulaire.

Bibliographie

- 1 W.D. Kingery, H.K. Bowen et D.R. Uhlmann, Introduction to ceramics, seconde édition, édité par John Wiley & sons (1975) 448.
- 2 M. Hillert, Acta Metall. **13** (1965) 227.
- 3 R.J. Brook, J. Am. Ceram. Soc. **52** (1969) 56.
- 4 C. Herring, J. Apply Phys. **21** (1950) 437.
- 5 R.L. Coble, J. Apply Phys. **34** (1963) 1679.
- 6 R. Lappalainen et R. Raj, Acta Metall. Mater. **39** (1991) 3125.
- 7 M.F. Ashby et R.A. Verrall, Acta Metall. **21** (1973) 149.
- 8 D.S. Wilkinson et C.H. Cáceres, Acta Metall. **32** (1984) 1335.

ANNEXE 2

CARACTERISATIONS COMPLEMENTAIRES
DE DEFAUT LOCAUX

L'intérêt majeur du spinelle est sa transparence aux rayonnements visibles et infrarouges, c'est donc dans cette optique que travaille le CEA en cherchant à l'obtenir à moindre coût. C'est pourquoi il a été exploré une méthode d'élaboration qui consiste en un frittage naturel, qui permet d'obtenir une porosité fermée, suivi d'une post-densification par Compaction Isostatique à Chaud. On obtient ainsi un matériau parfaitement dense et transparent mais néanmoins constellé de petites taches blanches ou noires visibles à l'oeil nu. Afin de définir si ces défauts sont dus à une pollution ou à la persistance de porosité, nous avons observé à la demande du CEA un échantillon obtenu par ce mode d'élaboration.

Cet échantillon a été réalisé par un frittage sous air suivi d'une post-densification par CIC. Transparent au rayonnement électromagnétique, il présente cependant deux types de défauts locaux qui sont trois points de couleur noire de quelques dixièmes de millimètre de diamètre et une nuée de petits points blancs qui gênent bien entendu la transmission de la lumière.

Afin d'étudier ces défauts nous avons réalisé différentes observations sur cet échantillon par microscopie optique en réflexion et par microscopie électronique en transmission. Elles nous permettent de donner quelques éléments d'information mais sont en l'état insuffisantes pour établir le mécanisme microscopique à l'origine de ces défauts.

A-2-1/ OBSERVATION DES POINTS BLANCS

Les observations microstructurales ont révélé que les points blancs sont sphériques, d'environ 0,5 mm de diamètre pour le plus gros d'entre eux et composés d'une couronne comportant quelques gros grains de taille supérieure à 10 μm (figure 2-1).

L'observation en microscopie électronique en transmission a permis de montrer la différence qui existe entre la microstructure du cœur d'un point blanc, celle de la couronne qui l'entoure et celle du reste de l'échantillon.

En dehors des points blancs, la microstructure rencontrée est proche de celle des échantillons HP c'est à dire parfaitement dense et bimodale (figure 2-2). Cependant ici les gros grains sont plus nombreux et leur taille légèrement supérieure (des grains supérieurs à 40 μm ont été observés).

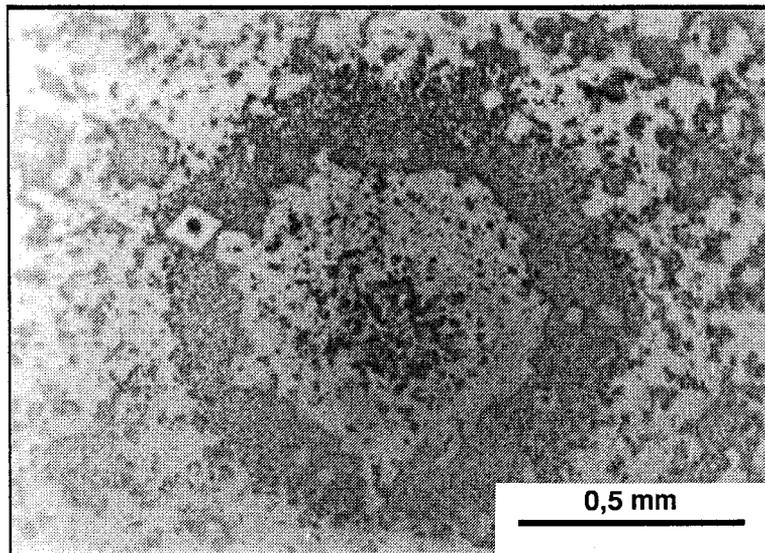


Figure 2-1 : Vue d'ensemble d'un point blanc en microscopie optique.



Figure 2-2 : Vue d'ensemble de la microstructure du spinelle.

La couronne entourant le point blanc est pour sa part quasiment composée de grains fins dont la taille moyenne est d'environ $1\mu\text{m}$. La densité est également parfaite (figure 2-3). Quelques gros grains y sont visibles à faible grandissement (figure 2-4), et semblent comporter en leur cœur une cavité intragranulaire de diamètre important.

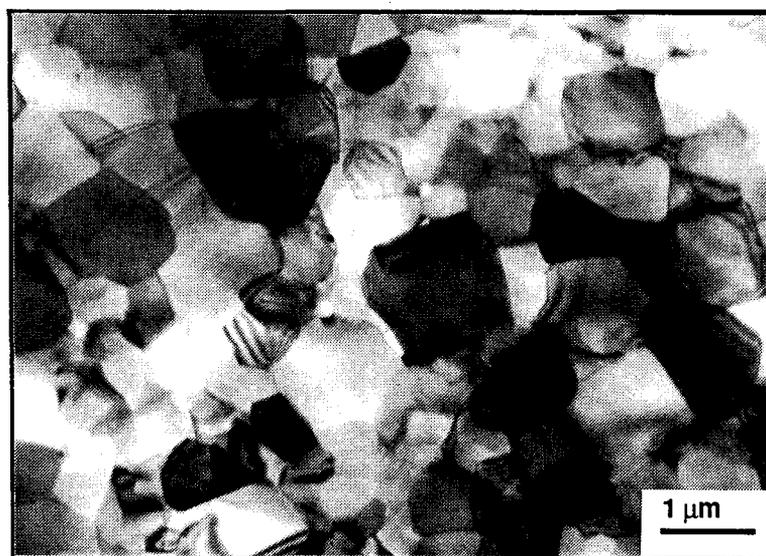


Figure 2-3: Vue de la couronne de grains fins entourant le point blanc.

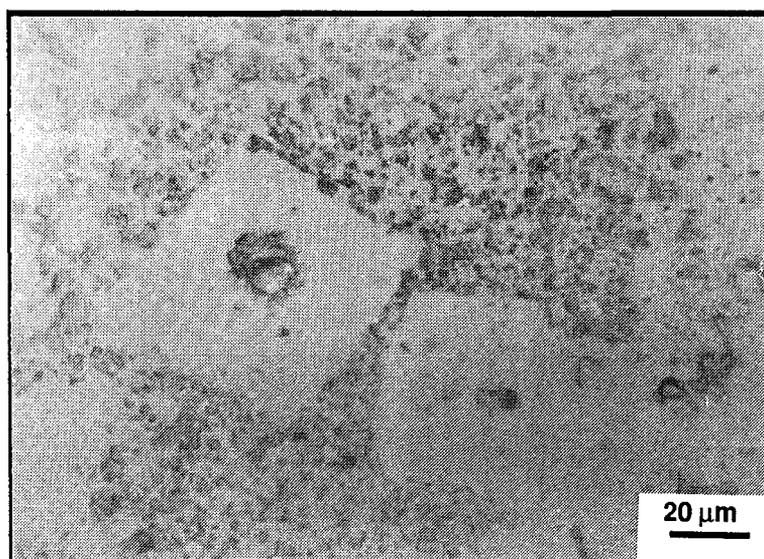


Figure 2-4 : Vue en microscopie optique de gros grains contenus dans la couronne de grains fins.

Enfin à l'intérieur du point blanc, il y a absence totale de grains fins, le grain le plus petit observé est de l'ordre de 5 μm. Une seule porosité intergranulaire a été observée mais dans la majorité des grains plusieurs cavités présentant des facettes géométriques ont été observées (figure 2-5). La taille de ces cavités

peut atteindre quelques micromètres (le diamètre de la plus grosse observée est d'environ $2,5\mu\text{m}$). Enfin une microanalyse réalisée au niveau d'une de ces cavités n'a mis en évidence aucune pollution du spinelle. Il faut cependant remarquer que la microanalyse utilisée ne détecte pas les éléments légers de masse atomique inférieure à 12.



Figure 2-5 : Vue d'ensemble de la porosité intragranulaire au cœur d'un point blanc.

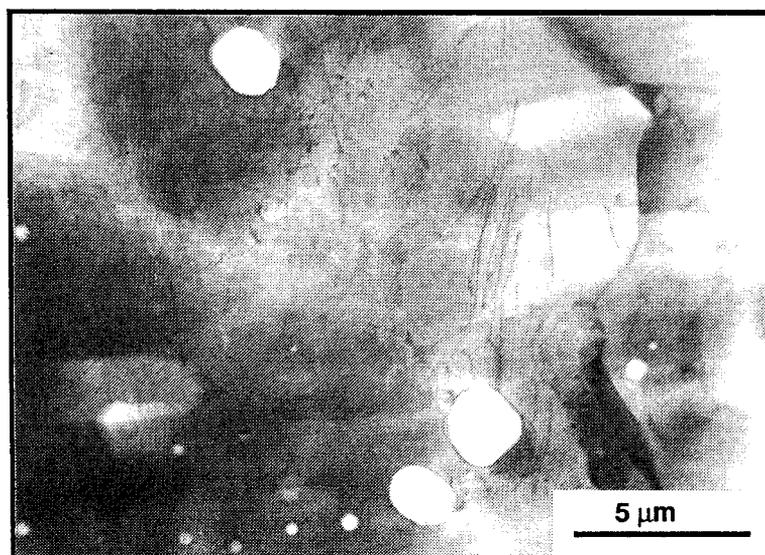


Figure 2-6 : Vue des cavités intragranulaires au cœur d'un point blanc.

A-2-2/ OBSERVATION D'UN POINT NOIR

Seule une observation par microscopie optique de ces derniers a été réalisée. Nous avons essayé de déterminer par spectrométrie RAMAN si leur origine est une pollution accidentelle. En effet, R. Raynal [1] considère que ces défauts peuvent correspondre à des particules de graphite ou à des zones de sous stœchiométrie en oxygène. Le seuil de détection d'une telle méthode est de quelques pour-cent dans le cas du carbone et est donc trop important pour pouvoir conclure que l'absence de pic autre que ceux caractéristiques du spinelle soit le signe d'une parfaite pureté de ce matériau.

Nous avons tout de même pu montrer que ces taches noires sont bien sphériques, de diamètre de l'ordre de 0,5 mm et composées entre autre de très gros grains pouvant dépasser 50 μm (figure 2-7).

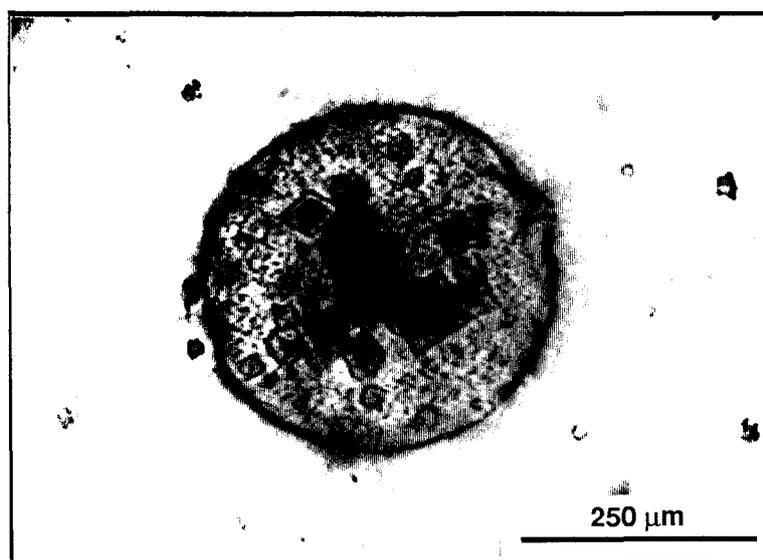


Figure 2-7: Vue d'ensemble en microscopie optique en réflexion d'un point noir.

A-2-3/ CONCLUSION

Ces observations sont assez différentes de celles de R. Raynal [1]. En effet, celui-ci observe en microscopie électronique à balayage deux types de configurations microstructurales distinctes suivant la voie de mise en œuvre du

produit, "Compactage Isostatique à Froid + Frittage Naturel (sous vide) + post-CIC" ou "Pressage à Chaud + post-CIC".

Les défauts présents sous l'aspect de points blancs sur les produits "PC + CIC" sont constitués d'amas de grains qui ont exagérément grossi pour atteindre une taille moyenne de 50 μm . La présence de porosité, essentiellement intergranulaire est mise en évidence dans ces amas. La zone qui apparaît à la périphérie de ces amas est constituée de grains ayant peu grossi ($d < 1\mu\text{m}$) et semble présenter de nombreux petits pores.

Sur les produits élaborés suivant la voie "CIF + FN + CIC" R.Raynal [1] ne trouve pas ces amas de gros grains. Les points blancs semblent se différencier du reste du matériau par la seule présence d'une porosité. Il est observé dans ce cas des pores de taille voisine de quelques microns de diamètre. Ces points blancs seraient le résultat de la formation d'agglomérats et de cavités poreuses qui conduisent à une densification finale inhomogène.

Pour notre part, bien que les échantillons étudiés correspondent à la voie "CIF + FN (sous air) + post-CIC", les observations microstructurales se rapprochent de celles des produits "PC + CIC" précédemment analysés. Les défauts présents, points blancs et semble-t-il les points noirs, sont constitués d'amas de grains qui ont exagérément grossi pour atteindre une taille pouvant dépasser 50 μm . La présence d'une porosité essentiellement intragranulaire est mise en évidence au cœur de ces amas. La zone qui apparaît à la périphérie de ces amas est constituée de grains extrêmement fins ($d \approx 1\mu\text{m}$) et semble parfaitement dense. La zone externe aux amas présente une microstructure bimodale comparable à nos échantillons "HP".

BIBLIOGRAPHIE

- 1 R. Raynal, Thèse de l'Université de Limoge (1987).

ANNEXE 3

ESSAIS EXPLORATOIRES DE FLUAGE
SUR DES ECHANTILLONS CIC A 1380°C ET 1410°C

Quelques essais de fluage ont également été réalisés sur des échantillons élaborés par CIC aux températures de 1380 et 1410 °C. Ces essais n'ont eu qu'un but exploratoire et donc aucune étude thermomécanique n'a été menée. Ces résultats complètent néanmoins l'étude de la superplasticité du spinelle élaboré par CIC.

Afin d'éviter une croissance de grain trop importante, il a été décidé de réaliser ces essais à des températures inférieures à celle d'élaboration.

La grande fragilité du Spinelle compacté isostatiquement à chaud à 1380°C a rendu difficile la réalisation d'éprouvettes de compression non fissurées. Ces dernières ont subi des essais de fluage à 1350°C sous des contraintes allant de 80 à 100 MPa. Ces essais ont montré la bonne capacité qu'a ce Spinelle à être déformé plastiquement puisque des taux de déformation de plus de 65 % ont ainsi été obtenus à des vitesses de fluage de l'ordre de 10^{-4} s^{-1} (figure 3-1).

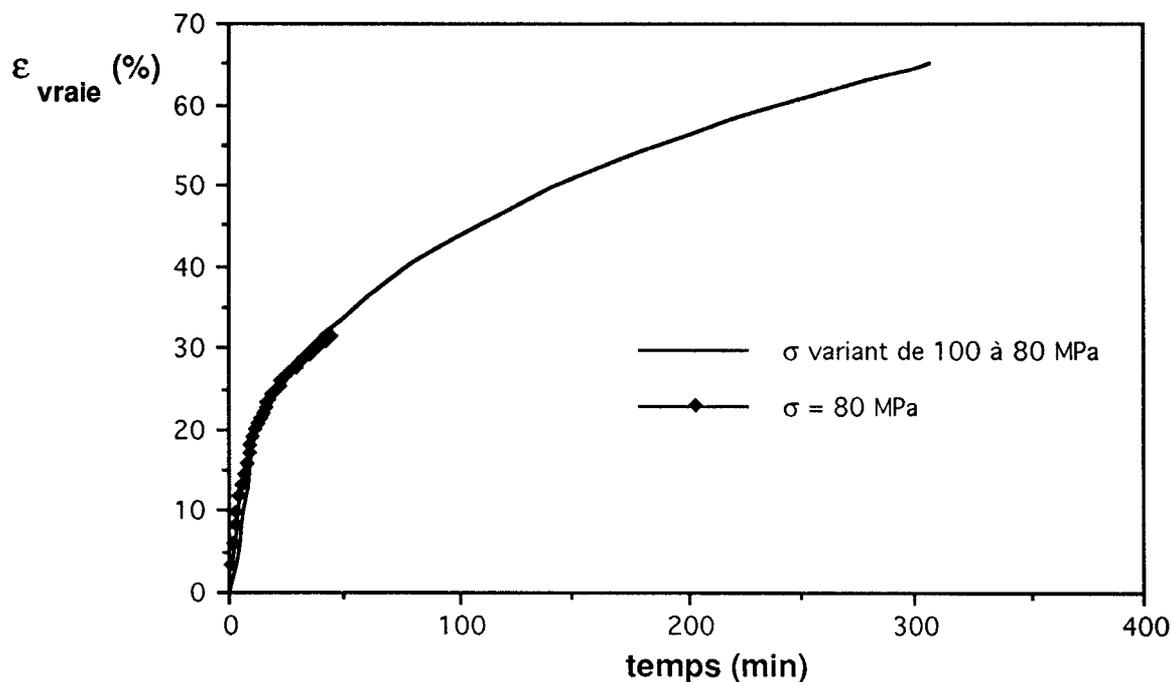


Figure 3-1 : Echantillons élaborés à 1380 °C et déformés à 1350 °C.

Les échantillons obtenus par CIC à 1410°C ont pour leur part été déformés sous les contraintes de 30 et 60 MPa à la température de 1400°C. Pour ces essais nous nous sommes limités à des taux de déformation de 35% (figure 3-2). Les vitesses de fluage sont elles aussi très intéressantes puisqu'à 30 MPa la vitesse de déformation plastique est encore supérieure à 10^{-5} s^{-1} .

Comme pour les échantillons frittés par HP, les courbes de fluage n'ont pas présenté de stade stationnaire puisqu'une décroissance de la vitesse est toujours visible même après une déformation supérieure à 30% (figure 3-3).

Tout comme dans le cas des échantillons HP et CIC à 1400°C, ce durcissement doit être dû à la croissance dynamique des grains. En effet, pour deux essais de fluage ne différant que par leur contrainte, l'évolution de la vitesse en fonction de la déformation est identique (figure 3-3). Il semble donc que le temps de l'essai ne soit pas prédominant pour la croissance de grain puisque l'essai à 30 MPa a duré 5 fois plus longtemps que l'essai à 60 MPa. De plus la décroissance de la vitesse de fluage suit quasiment la même loi que les échantillons étudiés tout le long de ce mémoire (figure 3-4).

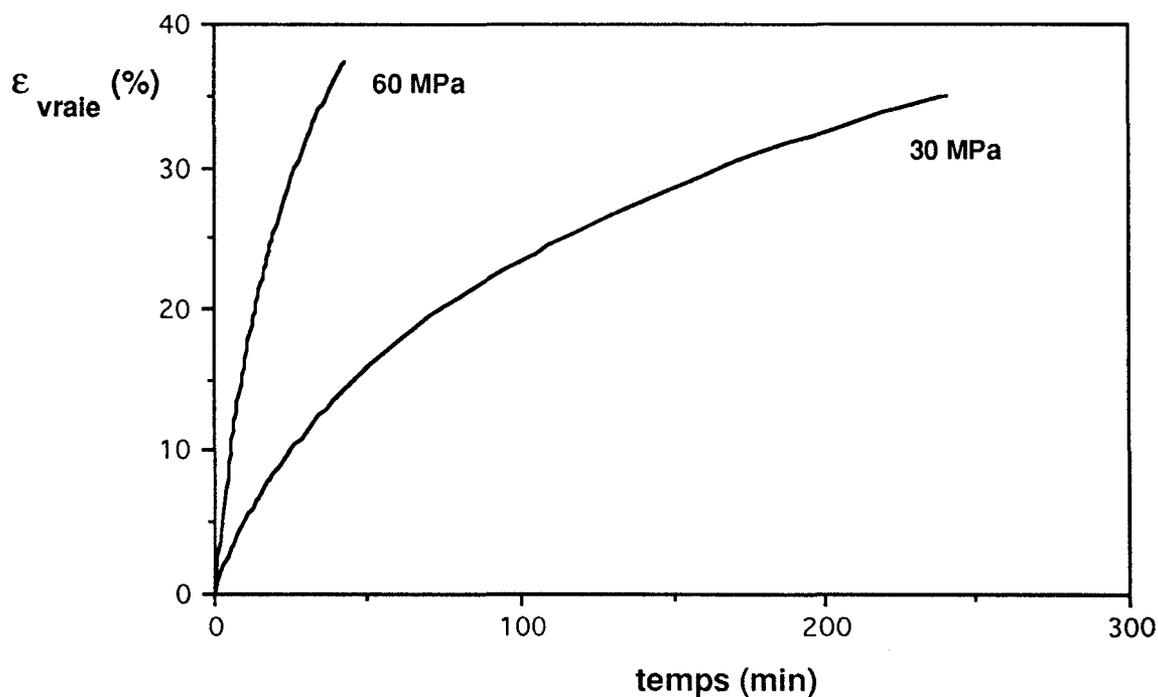


Figure 3-2 : Echantillons CIC à 1410°C et déformés à 1400°C.

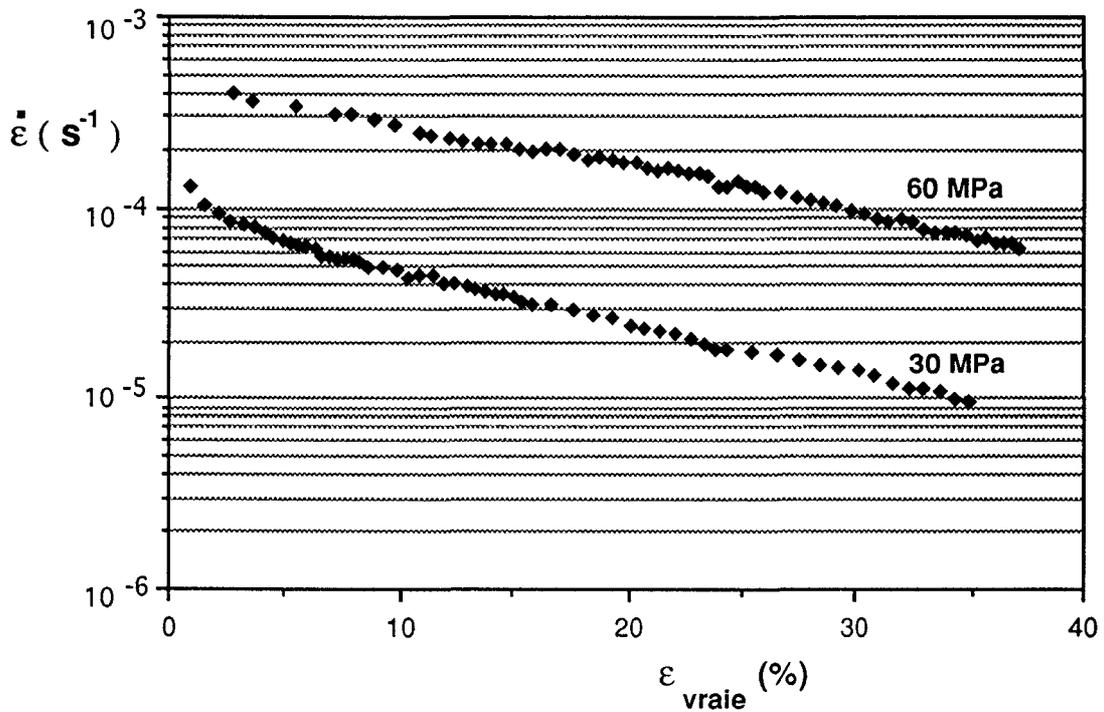


Figure 3-3 : Evolution de la vitesse de fluage en fonction de la déformation pour les deux échantillons élaborés à 1410°C et déformés à 1400°C.

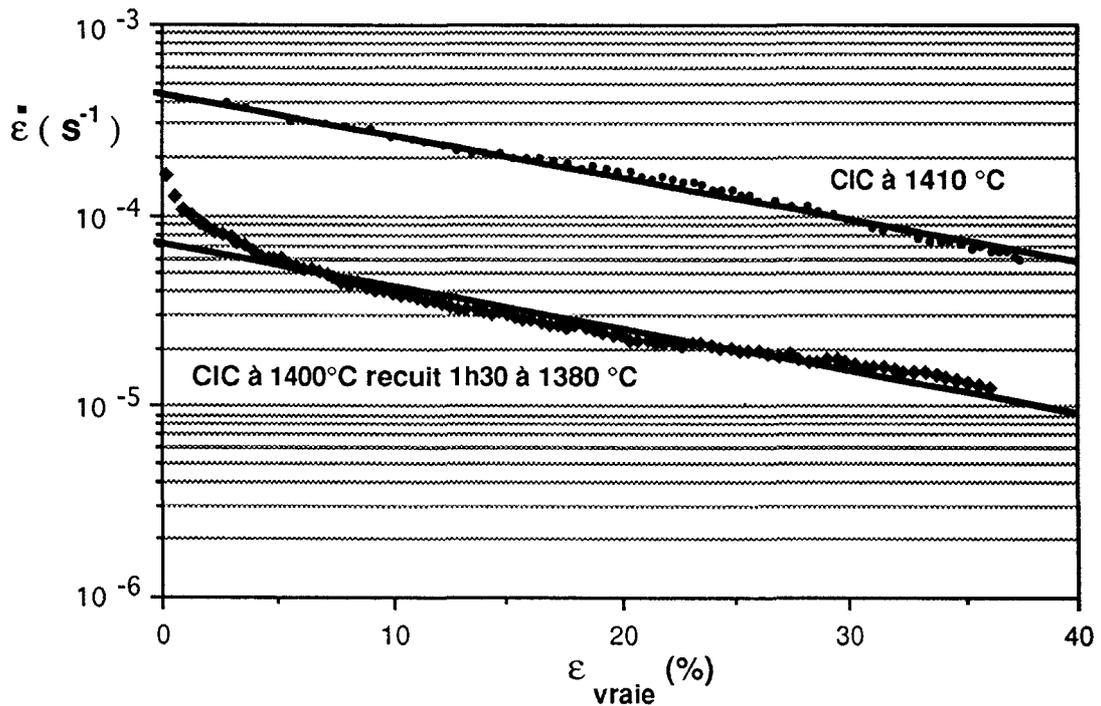


Figure 3-4 : Comparaison de la vitesse de fluage entre les échantillons CIC à 1410°C et CIC à 1400°C puis recuit 1h30 à 1380°C.

Le principal problème rencontré lors de ces essais de fluage est l'apparition de fissures superficielles parallèles à l'axe de compression lors de la déformation plastique. Ces essais étant antérieurs à ceux réalisés sur les échantillons CIC à 1400°C, cet endommagement est sans doute également dû à un mode de chargement trop brutal ainsi qu'aux tensions résultant du mode d'élaboration.

Enfin, un de ces échantillons déformés (CIC à 1380°C déformé à 1350°C de 31,5% sous 80 MPa) a été observé au MET. Cette observation a permis de qualifier la cavitation résultant de la déformation. Celle-ci est répartie de manière homogène dans l'échantillon, et aucune coalescence des cavités parallèlement à l'axe de contrainte n'a été observée (figure 3-5). Ceci confirme que les fissures de surface observées après déformation sont révélatrices d'un caractère fragile du Spinelle au cours du chargement et non un phénomène résultant de la déformation.

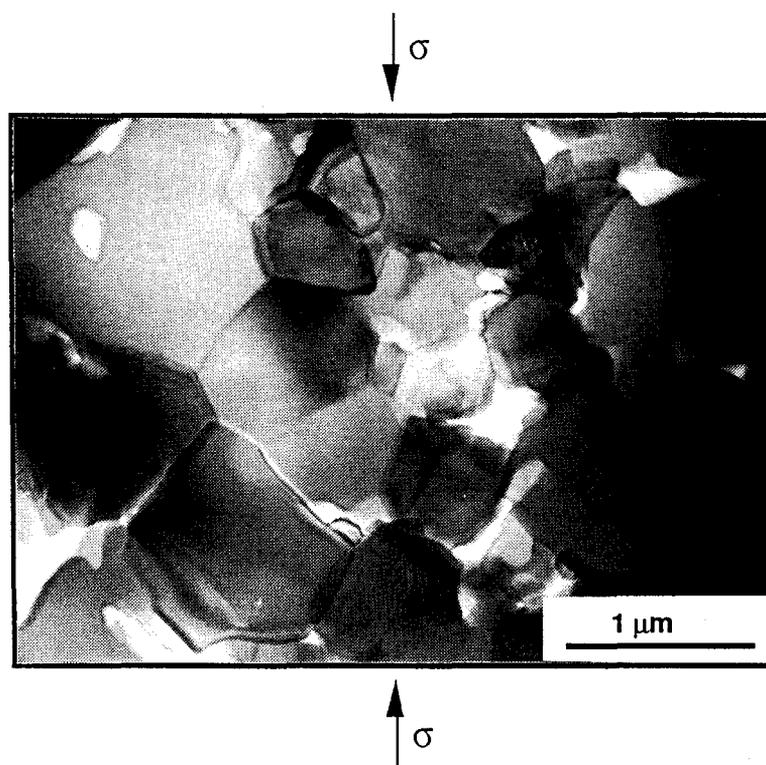


Figure 3-5 Vue d'ensemble d'un échantillon déformé de 31,5% à 1350°C sous 80 MPa.

